

Laufzeit das Kieselgel vom Start bis etwa 1 cm unterhalb der  $\beta$ -AIB-Bande abgekratzt [2]. Falls die Trennung noch nicht vollständig ist, kann ein dritter Lauf im gleichen Fließmittel nach kurzem Trocknen angeschlossen werden (Ausbeute 80 bis 90%). Es können dabei 4–300  $\mu\text{Mol}$   $\beta$ -Aminoisobuttersäure erfaßt werden (Verunreinigungen < 1,5%). Absorptionsspektren zeigen, daß der pH-Wert keinen Einfluß auf Lage und Höhe des Maximums bei 360  $\mu\text{m}$  hat ( $\epsilon_{366} = 15,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$ ). Dinitrophenylderivate von  $\beta$ -Aminosäuren scheinen im Gegensatz zu den Derivaten von  $\alpha$ -Aminosäuren nicht lichtempfindlich zu sein.

#### Nachweis und Bestimmung von Aminen im $10^{-10}$ Mol-Maßstab. Trennung von 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonsäureamiden auf Dünnschichtchromatogrammen

N. Seiler, Frankfurt-Niederrad

Die quantitative Umsetzung von primären und sekundären Aminen und von Phenolen mit 1-Dimethylamino-naphthalin-5-sulfonsäurechlorid (DANS-Cl) ermöglicht den Nachweis und die Bestimmung dieser Verbindungen im  $10^{-10}$  Mol-Bereich infolge der intensiven Fluoreszenz der Amide bzw. Phenolester dieser Säure. Zur Trennung von 25 biologisch bedeutsamen Aminen eignet sich die zweidimensionale Dünnschichtchromatographie. Man entwickelt die mit Kieselgel G beschichteten Platten in der ersten Laufrichtung mit Äthylacetat/Cyclohexan (75:50; v/v) und nach Reaktivierung der Platten durch Erhitzen auf 100 °C in der zweiten Richtung wahlweise mit Benzol/Methanol/Cyclohexan (85:5:10; v/v) oder mit Benzol/Triäthylamin (100:20; v/v). Die Chromatogramme sind gut reproduzierbar, so daß die Amide auf Grund ihrer Lage und z.T. auch auf Grund ihrer Fluoreszenzfarbe identifiziert werden können. DANS-Aminosäuren verbleiben am Startpunkt oder in dessen Nähe, so daß sie die Amin-Chromatographie nicht stören. Zersetzung und Autoxydation finden während dieser Behandlung nur in sehr geringem Ausmaß statt. Zur quantitativen Bestimmung der DANS-Amide auf Dünnschichtplatten wird das Auskratzen der Flecke mit einem Mikrosauger und die Extraktion des Kieselgels mit Methanol, dem 5% konz. Ammoniak zugefügt wurde, empfohlen. Man bestimmt nach Anregung mit der 365  $\mu\text{m}$ -Hg-Linie die Fluoreszenzintensität im Extrakt bei 520  $\mu\text{m}$  im Falle von DANS-Amiden, bei 530  $\mu\text{m}$  im Falle von Phenol- und Catechinamin-Derivaten. Die Reproduzierbarkeit beträgt 3–5% bei Konzentrationen um  $2 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^3$ .

#### Anwendung der Anionenaustauscher-Chromatographie zur Bestimmung geringer Phosphatgehalte

J. Wernet, J. Ebert und R. Adrian, Knapsack bei Köln

Die übliche Methode der papierchromatographischen Trennung und Bestimmung von kondensierten Phosphaten erfordert zweckmäßig Konzentrationen von 1000 bis 5000 mg je Phosphat in 1 Liter Lösung. Bei Proben aus dem Bereich der Wasserchemie, der Lebensmittelchemie oder der biologischen Chemie liegen die gesuchten Phosphatgehalte meist wesentlich niedriger. Eine Konzentrierung durch Eindampfen würde u. a. die Zustandsform der Phosphate infolge Hydrolyse verändern. Zur Bestimmung der Phosphate in diesen Bereichen eignet sich die Anionenaustauscher-Chromatographie. Sie ermöglicht es, ionogen gelöste Phosphate abzutrennen und Hinweise auf die Verteilung von nicht ionogen gelösten anorganischen und organischen Phosphaten zu erhalten. Bis in den Konzentrationsbereich von weniger als 1 mg Gesamt- $\text{P}_2\text{O}_5$  im Liter können ionogen gelöste kondensierte Phosphate getrennt und bestimmt werden. In phosphatbehandeltem Trinkwasser, in Flußwasser und in Abwasser konnten bis

zu sieben Zustandsformen von Phosphaten nebeneinander bestimmt werden:

Unter den Arbeitsbedingungen ungelöste Phosphate – nicht ionogen gelöste hochkondensierte anorganische Phosphate und organische Phosphate – ionogen gelöste Verbindungen, getrennt in Mono-, Di-, Tri-, Summe > Tri- und Metaphosphate – und hochkondensierte Phosphate. [VB 923]

#### Die Stereochemie der Sulfoxyde

K. Mislow, Princeton, N.J. (USA)

GDCh-Ortsverband Marburg, am 15. Mai 1965

Drei Hauptprobleme in der Stereochemie der Sulfoxyde sind: a) die absoluten und relativen Konfigurationen optisch aktiver Sulfoxyde, b) Beziehungen zwischen Struktur und optischer Drehung, und c) die Inversion der Sulfoxyd-Pyramide.

Die absolute Konfiguration des p-Jodbenzolsulfinsäurementhylesters (1) wurde röntgenanalytisch ermittelt [1]. Daraus ließ sich die absolute Konfiguration auch des p-Toluolsulfinsäurementhylesters (2) ableiten, der in einer asymmetrischen Synthese aus (–)-Menthol und überschüssigem Sulfinsäurechlorid dargestellt wurde. Die unter Inversion verlaufende Umsetzung von (2) mit verschiedenen Alkyl- und Arylmagnesiumhalogeniden ergab optisch aktive Alkyl- und Aryl-p-tolylsulfoxyde bekannter absoluter Konfiguration. Aus (–)-Menthol und 1-Butansulfinsäurechlorid durch asymmetrische Synthese hergestellter 1-Butansulfinsäurementhylester ergab bei der Reaktion mit Methylmagnesiumbromid optisch aktives n-Butyl-methylsulfoxyd bekannter absoluter Konfiguration. Diese Verbindung ist das erste optisch aktive Dialkylsulfoxyd, das keine weiteren funktionellen Gruppen enthält.

Die Rotationsdispersionskurven der genannten Sulfoxyde lassen sich deuten, wenn man die  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}$ -Gruppe als unsymmetrischen Chromophor betrachtet, dessen Chiralität oberhalb 200  $\mu\text{m}$  das Vorzeichen des Cotton-Effektes bestimmt.

Optisch aktive Sulfoxyde, die aromatische Reste enthalten, lassen sich racemisieren: 1. thermisch durch Erhitzen auf ca. 200 °C (je nach Struktur), 2. photochemisch durch Bestrahlung (bei Raumtemperatur) mit Licht einer Wellenlänge > 285  $\mu\text{m}$ , und 3. chemisch durch die katalytische Wirkung von HCl in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln. [VB 938]

#### Wirkung der Thiaminantagonisten Pyriethiamin und Oxythiamin im Rattenhirn

C. J. Gubler, Freiburg

GDCh-Ortsverband Hamburg, am 6. April 1965

Thiamin ist in Form seines Pyrophosphatesters als Coenzym an der Decarboxylierung von Pyruvat und  $\alpha$ -Ketoglutarat beteiligt. Lang andauernder Thiaminmangel kann zu Nervenschäden führen.

Die Injektion des Thiaminantagonisten Pyriethiamin ruft in Ratten Polyneuritis mit einer starken Verminderung des Thiamingehaltes im Gehirn hervor. Oxythiamin beeinflusst nach Injektion den Thiamingehalt nicht. Diese Befunde wurden durch in-vitro-Versuche geklärt. Inaktives Thiamin kann im Gehirn zum aktiven Pyrophosphatester phosphoryliert werden [2]. Das aktivierende Enzym Thiaminpyrophosphokinase wurde 12-fach angereichert. Pyriethiamin hemmt dieses Enzym, und zwar 1000mal stärker als Oxythiamin ( $K_i$  (Pyriethiamin) =  $1,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_i$  (Oxythiamin) =  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ).

[2] H. Brunschede, R. Hoffbauer u. H. W. Goedde, Z. analyt. Chem., im Druck.

[1] Arbeiten mit E. B. Fleischer, University of Chicago.

[2] L. R. Johnson u. C. J. Gubler, Federat. Proc. 24, 481 (1965).