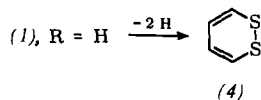


Auch bei analoger Entbenzylierung von Bis-(benzylthio)-acetylen zum Natriumsalz des Dimercaptoacetylen blieb die Mehrfachbindung intakt (Versuche mit *D. Wallach*). Das aus (1), R = Na, bereitete freie Dimercaptan (1), R = H, bildete mit Phenylhydrazin das Succindialdehyd-phenylhydrazon und mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> bis zu 50 % Thiophen.

Dehydrierung von (1), R = H, führte zum 1,2-Dithiin (4), das sich wie ein Heteroolefin und nicht wie eine aromatische Verbindung verhält.



Durch UV-Bestrahlung wurde (1), R = COCH<sub>3</sub>, in die entsprechenden cis,trans- und trans,trans-Isomere (2) bzw. (3), R = COCH<sub>3</sub>, umgelagert, die sich durch Verseifung und Alkylierung zu sterisch einheitlichen Derivaten abwandeln ließen.

(3), R = COCH<sub>3</sub>, gewannen wir auch aus 2,3-Dibrombicyclo[4.2.0]octadien durch Umsatz mit K-Thioacetat, Diensynthese mit Acetylen-dicarbonsäureester und Alder-Rickert-Spaltung. Nur das trans,trans-Isomer (3), R = COCH<sub>3</sub>, reagiert unter milden Bedingungen mit Dienophilen (Möglichkeit der cisoiden Anordnung der beiden Doppelbindungen); durch Abspaltung von Thioessigsäure konnten die Dienaddukte aromatisiert werden.

Die freien Dimercaptane (1)–(3), R = H, liegen praktisch vollständig als Enthiole und nicht als Thioaldehyde vor.

Nach Gleichgewichtsmessungen ist cis-Bis-(methylthio)-äthylen [1] unterhalb 60 °C stabiler als sein trans-Isomer (Versuche mit *R. Kemmler*).

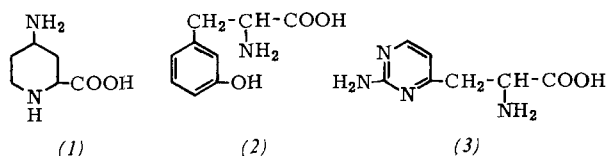
## Seltene Aminosäuren in Pflanzen

*H.-R. Schütte, Halle*

In den letzten Jahren wurden im Pflanzenreich mehrere nicht-proteinogene Aminosäuren gefunden. Unsere Untersuchungen beschäftigten sich mit der 4-Aminopipicolinsäure (1) aus *Strophanthus scandens*, m-Tyrosin (2) aus *Euphorbia myrsinitis* und Tingitanin (3) aus *Lathyrus tingitanus*. Die Struktur der 4-Aminopipicolinsäure wurde durch Überführung in 4-Hydroxypipicolinsäure mit Natriumnitrit sowie durch Synthese bewiesen. 4-Aminopipicolinsäure entsteht in der Pflanze aus Pipicolinsäure über Hydroxypipicolinsäure und wahrscheinlich 4-Ketopipicolinsäure.

Die Struktur von m-Tyrosin wurde durch Oxydationsreaktionen aufgeklärt, bei denen eine m-Hydroxybenzoesäure sowie unter Aufspaltung des Benzolrings Asparaginsäure entsteht.

Die von anderer Seite [2] aus physikalischen Eigenschaften abgeleitete Struktur des Tingitanins haben wir durch Synthese aus 2-Amino-4-chlormethylpyrimidin und Acetaminocyanessigester beweisen können. Die Biosynthese dieser Aminosäure verläuft nach bisherigen Untersuchungen über Asparaginsäure, Lysin, Homoarginin und γ-Hydroxyhomoarginin.



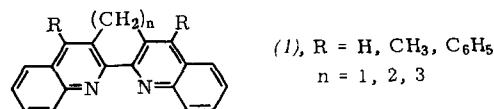
[1] *W. Schroth*, Tetrahedron Letters 1965, 195; dort weitere Zitate.

[2] *E. A. Bell u. R. G. Foster*, Nature (London) 194, 91 (1962).

## Zur Komplexchemie überbrückter 2,2'-Bichinolye

*E. Uhlemann und Ph. Thomas, Leipzig*

Einige neue Verbindungen des Typs (1) wurden synthetisiert und daraus Komplexverbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen dargestellt. In Übereinstimmung mit anderen



Reagentien der „Cuproin“-Reihe traten nur 1:1- und 1:2-Komplexe auf. Kupfer(II)-Komplexe der Verbindungen (1) gehen am Tageslicht spontan in die Kupfer(I)-Komplexe über. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung hängt von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Intensität des eingestrahlt Lichtes ab.

Die intensiv farbigen Kupfer(I)-Komplexe der Verbindungen (1) mit n = 2 eignen sich für die quantitative photometrische Kupferbestimmung. Sie lassen sich mit Isoamylalkohol extrahieren.

Neben den Substituenten in 4,4'-Stellung hat die Länge der 3,3'-Methylenbrücke einen Einfluß auf die komplexchemischen Eigenschaften (Spektren, Basizitätskonstanten und Komplexstabilitäten) der Verbindungen (1). Die polarographische Reduktion der Kupferkomplexe von (1) verläuft irreversibel und erlaubt nur eine relative Abschätzung von Komplexstabilitäten.

## Trennung der Seltenen Erden durch Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen

*G. Werner, Leipzig*

Dinonylnaphthalinsulfonsäure (DNNSS) in einem organischen Lösungsmittel wirkt als flüssiger Kationenaustauscher. Chromatographierpapier kann als Träger dieser organischen Phase dienen, während eine wäßrige Lösung die mobile Phase bildet (umgekehrte Phasen). Mit DNNSS imprägniertes Papier kann zur Trennung der Seltenen Erden verwendet werden. Wählt man nicht-komplexbildende Elutionsmittel, so ist die Trennwirkung gering, da die einzelnen Seltenen Erden etwa gleiche Affinität zur Sulfonsäure haben. Bei der Elution mit Salzsäure betragen die Trennfaktoren benachbarter Erden durchschnittlich 1,04. In Analogie zu den Verhältnissen bei Sulfonsäure-Austauscherharzen werden die leichten Erden fester gebunden als die schweren.

Bei der Verwendung von komplexbildenden Elutionsmitteln (Milchsäure, α-Hydroxyisobuttersäure) werden die Trennfaktoren durch die Stabilitäten der Seltenerdkomplexe bestimmt. Die R<sub>F</sub>-Werte lassen sich mit den Verteilungskoeffizienten der DNNSS-Extraktion und des Sulfonsäure-Ionenaustausches sowie den Komplexbildungskonstanten der Seltenen Erden mit den Elutionsmitteln in Beziehung setzen.

Die Seltenen Erden werden in Mengen von 5–20 µg aufgegeben und nach der Elution durch Besprühen mit einer 0,1-proz. alkoholischen, ammoniakhaltigen Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol entwickelt. Die Flecke verblassen sehr schnell und müssen sofort markiert werden. Je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration und pH-Wert des Elutionsmittels) können, mit Ausnahme der Paare Eu/Gd, Tb/Dy und Dy/Ho, unter konstanten Elutionsbedingungen jeweils 4 benachbarte Elemente aus der Reihe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium auf einem Chromatogramm getrennt werden. [VB 947]