

Kondensation von 4 (5)-Methyl-5 (4)-hydroxymethyl-imidazol (V) mit dem Pyrimidinanteil (X).

0,4 g 2-Methyl-4-amino-5-brommethyl-pyrimidin-hydrobromid (X) und 0,4 g 4(5)-Methyl-5(4)-hydroxymethyl-imidazol (V) wurden wie oben behandelt und aufgearbeitet und lieferten 0,15 g (19% der Theorie) Krystalle vom Smp. 164—165° in Form feiner Nadeln.

Aus der obigen Verbindung konnten durch Umsetzung mit verdünnter methanolischer Bromwasserstoffsäure nach Einengen im Vakuum und Zusatz von Äther farblose Nadeln des Hydrobromids (XI) vom Smp. 203—206° erhalten werden, die nach Umkristallisieren aus Methylalkohol-Äther bei 206—208° schmolzen.

3,690 mg Subst. gaben 4,494 mg CO₂ und 1,433 mg H₂O

2,313 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N₂ (27°, 740 mm)

C₁₁H₁₆ON₅Br·HBr Ber. C 33,43 H 4,34 N 17,73%
Gef. „ 33,24 „ 4,35 „ 17,05%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der Chemischen Anstalt.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

9. Zur Frage der unverzerrten Abbildung von Brechungsindex-Gradienten durch schräge Spalte mit keilförmiger Begrenzung

(5. Mitteilung über Elektrophorese¹⁾)

von E. Wiedemann.

(27. XI. 47.)

Zur Erzeugung von Elektrophorese- und Ultrazentrifugierungs-Diagrammen nach *Philpot-Svensson* wird ein schräger Spalt verwendet, der dazu dient, Lichtablenkungen in der Vertikalen, wie sie durch Brechungsindex-Gradienten hervorgerufen werden, zur Erzeugung seitlich versetzter Bildpunkte heranzuziehen. Der bekannte Nachteil solcher Spalte²⁾ besteht darin, dass die im (um 90° gedrehten) Bilde horizontal verlaufenden Kurventeile, insbesondere die ihm im Hinblick auf eine quantitative Auswertung beizugebende Basislinie, relativ breit wiedergegeben werden, wenn die Schärfe steiler Kurvenäste erhalten bleiben soll. Eine genaue Auswertung von *Philpot-Svensson*-Diagrammen verlangt aber Kurvenzüge von möglichst kleiner Breite und guter Schärfe und eine ebensolche Basislinie. Wie *H. Svensson* zuerst gezeigt hat³⁾, ist es möglich, die Breite der Basislinie und der sich ihr anschmiegenden Kurventeile dadurch zu reduzieren, dass man das obere Ende des schrägen Spaltes keil- oder

¹⁾ 1. Mitteilung: Helv. **30**, 168 (1947); 2. Mitteilung: Helv. **30**, 639 (1947); 3. Mitteilung: Helv. **30**, 648 (1947); 4. Mitteilung: Helv. **30**, 892 (1947).

²⁾ Vgl. z. B. T. Astrup und R. Brodersen, Acta Chem. Scand. **1**, 1 (1947).

³⁾ *H. Svensson*, Koll. Z. **87**, 181 (1939).

spindelförmig begrenzt. Mit einem solchen Spalt lassen sich auf relativ einfache Weise Diagramme mit annähernd konstanter Linienbreite erzeugen, zumal die noch verbleibende Linienverbreiterung an den Kurvengipfeln weniger störend ins Gewicht fällt.

Eine solche Verfeinerung der Aufnahmetechnik, die einer Erhöhung der Messgenauigkeit dient und damit das Zurückgreifen auf die in der Auswertung mühsame Skalenmethode von *O. Lamm*¹⁾ in vielen Fällen entbehrlich macht, setzt natürlich voraus, dass die Reduktion der Linienbreite von *Philpot-Svensson*-Diagrammen verzerrungsfrei, also streng symmetrisch, erfolgt. Wir haben diese Frage anlässlich der Konstruktion einer neuen Elektrophorese-Apparatur²⁾ studiert und in deren schrägem Spalt³⁾ eine praktisch ausführbare Lösung seit einiger Zeit verwirklicht. Sie sei im folgenden kurz beschrieben.

Reduziert man die Breite des oberen Endes eines Parallelspaltes durch eine keilförmige Begrenzung, so muss, wie leicht einzusehen ist, gefordert werden, dass die Breite von in verschiedenen Höhen einfallenden Strahlenbündeln im Bereich der keilförmigen Begrenzung symmetrisch zum Spalt reduziert werde. Da diese Strahlenbündel von endlicher Breite, aber verschwindender Höhe waagrecht liegen, kann dieser Bedingung weder durch eine (einseitig) keilförmige, noch eine (symmetrisch) spindelförmige Begrenzung des oberen Spaltendes genügt werden, wenn der Spalt schräg steht. Diese Begrenzungen entsprechen vielmehr den Endlagen von 90° und 0° (horizontale und vertikale Lage) dieses Spaltes, die keine praktische Bedeutung besitzen. Die Verwendung von Spalten mit diesen oberen Begrenzungen muss bei den üblichen Neigungswinkeln von 45° bis 65° zufolge unsymmetrischen Lichtdurchtritts in bezug auf die Achse des Spaltes im Bereich dieser Begrenzungen zu Bildpunkt-Abweichungen bzw. Kurven-Verzerrungen führen (vgl. Fig. 1a).

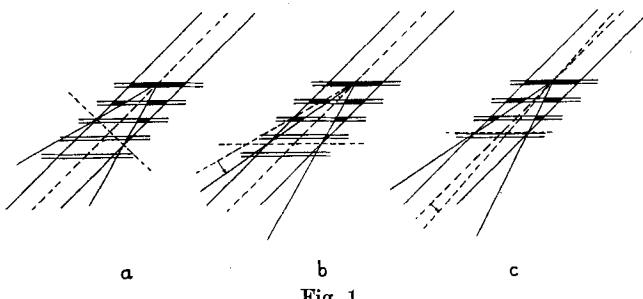


Fig. 1.

Es ist bemerkenswert, dass keine der von anderer Seite beschriebenen Spaltkonstruktionen⁴⁾⁵⁾⁶⁾ der oben angegebenen Bedingung genügt und somit Freiheit von Abbildungsfehlern gewährleistet. Es ist indessen möglich, die spindelförmige (symmetrisch keilförmige)

¹⁾ *O. Lamm*, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, **10**, No. 6 (1937).

²⁾ *E. Wiedemann*, Exper. **3**, 341 (1947).

³⁾ *E. Wiedemann*, Helv. **30**, 648 (1947).

⁴⁾ *J. W. Burns* und *L. K. Henke*, Rev. Sci. Instr. **12**, 401 (1941).

⁵⁾ *L. G. Longsworth*, Ind. Eng. Chem. Anal. **18**, 219 (1946).

⁶⁾ *H. Svensson*, Ark. Kem. **22**, A, No. 10 (1946).

obere Begrenzung eines solchen Spaltes auf einfache Weise so zu verändern, dass dieser Bedingung für mindestens eine gebräuchliche Winkellage genügt wird: Entweder man schwenkt die obere Keilflanke (Fig. 1a) nach unten, bis ihre Überschneidung mit dem Spalt in der gleichen Horizontalen wie jene der anderen Keilflanke liegt (Fig. 1b), oder man schwenkt die Mittelachse des Keils um einen kleinen Winkel, bis beide Keilflanken den Spalt in der gleichen Horizontalen schneiden (Fig. 1c). Fällt dabei die Spitze des Keiles auf die Mittelachse des Spaltes, so wird die Reduktion der Linienbreite fehlerfrei, denn die im Bereich des Keiles einfallenden horizontalen Strahlenbündel erfahren dann in jedem Falle eine in bezug auf die Spaltachse symmetrische Reduktion ihrer Breite.

Diese Fehlerfreiheit der Linienabbildung gilt bei gegenüber dem Spalt fixiertem oder nur in Richtung der Spaltachse beweglichem Keil natürlich nur für einen bestimmten Spaltwinkel, nämlich für jenen, bei dem die Überschneidung der Keilflanken in der gleichen Horizontalen liegt. Dreht man das ganze System, so führt man damit wieder Fehler ein; bei grösseren Winkeln gegen die Vertikale werden die entsprechenden Bildpunkte in bezug auf die Basislinie nach unten versetzt, während sie bei kleineren Winkeln nach oben gerückt erscheinen.

Natürlich sind diese Abweichungen nicht gross, so dass sie nur in extremen Fällen störend in Erscheinung treten; immerhin sind sie bei Benützung eines Spaltes gemäss Fig. 1a und bei Winkeln über 45° , besonders wenn Elektrophorese-Diagramme unter Verwendung hoher Zellen aufgenommen werden, bereits so merklich, dass bei der Auswertung dieser Diagramme mit Fehlern von einigen Prozenten zu rechnen ist.

Zur Aufhebung dieses — in unserem Laboratorium zuerst experimentell festgestellten — Bildfehlers wurde aus konstruktiven Gründen der Weg der Fig. 1b gewählt und zudem die Vereinfachung getroffen, die Abbildung für den meistgebrauchten Spaltwinkel von 55° streng zu korrigieren. Wie im folgenden gezeigt wird, ist diese Korrektur auch für Spaltwinkel von 45° bis 65° praktisch völlig ausreichend. Spaltwinkel ausserhalb dieses Bereiches, für die eine Änderung der Lage der oberen Keilflanke nötig wäre, werden so selten angewendet, dass sie unberücksichtigt bleiben können.

Die Korrektur eines oben symmetrisch keilförmig begrenzten Parallelspaltes für fehlerfreie Linienreduktion werde durch die nachfolgenden Figuren 2 und 3 veranschaulicht. In Fig. 2 ist ein um die Spitze des Basisreduktionskeils drehbarer Spalt¹⁾ in der Stellung $\Theta=0^\circ$ und $\Theta=60^\circ$ schematisch dargestellt. Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass für den Spaltwinkel $\Theta=0^\circ$ der Keil zur Spaltachse

¹⁾ Über die Vorteile dieser Anordnung vgl. E. Wiedemann, Helv. **30**, 648 (1947).

symmetrisch sein muss, um der eingangs erwähnten Bedingung zu genügen. Die Winkel der Keilflanken mit der Spaltachse sind dieselben: $\beta = \delta$. Dreht man den Spalt, so dass $\Theta > 0^\circ$ wird, und hält man dabei den Winkel β konstant (Fall b der Fig. 1), so kann der jeweilige Wert des Winkels δ nach den Regeln der Trigonometrie für einen gegebenen Wert des Winkels β aus dem Spaltwinkel Θ mit Hilfe des Sinus- und Cosinus-Satzes berechnet werden.

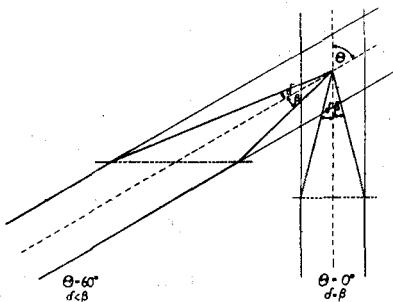


Fig. 2.

In Fig. 2 ist $\beta = 14^\circ$ angenommen worden. Für diesen Fall durchläuft δ bei der Drehung des Spaltes von $\Theta = 0^\circ$ bis $\Theta = 90^\circ$ die Werte von 14° bis 0° gemäss Fig. 3. Aus verschiedenen Gründen empfiehlt es sich aber, den Keilwinkel erheblich kleiner als $2\beta = 28^\circ$ (für $\Theta = 0^\circ$) anzunehmen. Schwache Gradienten werden oft als flache Kurven abgebildet und dann ist es erwünscht, die Breite ihres Linienzuges auch in einem gewissen Abstand von der Basislinie noch reduziert zu haben. Ferner wird durch die Wahl eines kleineren Keilwinkels die Änderung des δ -Wertes mit der Änderung des Spaltwinkels Θ proportional kleiner, so dass bei konstantem Winkel δ eine relativ grösitere Änderung des Spaltwinkels Θ noch zulässig wird. Nimmt man für δ als zulässige Winkelabweichung vom Sollwert im Bereich von $\Theta = 45^\circ$ bis $65^\circ \pm 1^\circ$ an, ein Wert, der durchaus hingenommen werden kann, so folgt aus Fig. 3, dass dieser Bedingung genügt wird, wenn der Keilwinkel 2β (für $\Theta = 0^\circ$) 14° beträgt. Aus diesen Gründen wurde dem Basisreduktionskeil im Spalte der Apparatur des Verfassers¹⁾ dieser Winkel zu Grunde gelegt. β ist dann $= 7^\circ$ und $\delta = 4,15^\circ$ für $\Theta = 55^\circ$ (vgl. Fig. 3), so dass der Keilwinkel $11,15^\circ$ beträgt.

Eine der hier gegebenen analogen Ableitung lässt sich auch für den Fall der Fig. 1c (konstanter Keilwinkel) durchführen. In jedem Falle ist es möglich, eine Keilflanke oder den Keil selbst durch eine entsprechende Kurve zu steuern, so dass für alle Winkel Θ von 0° bis 90° die Diagramm-Wiedergabe fehlerfrei wird, doch scheint der dazu nötige Aufwand praktisch nicht gerechtfertigt zu sein. Vergleichsaufnahmen des Verfassers nach den Methoden von Svensson und

Philpot, von denen die letztere ohne weiteres eine fehlerfreie Abbildung gewährleistet, haben gezeigt, dass die den Bildern entnommenen Werte innerhalb der durch andere Faktoren bedingten Fehlergrenzen übereinstimmen, wenn der vom Verfasser vorgeschlagene schräge Spalt mit zentriertem, asymmetrischem Basisreduktionskeil zur Herstellung der Liniendiagramme benutzt wird¹⁾.

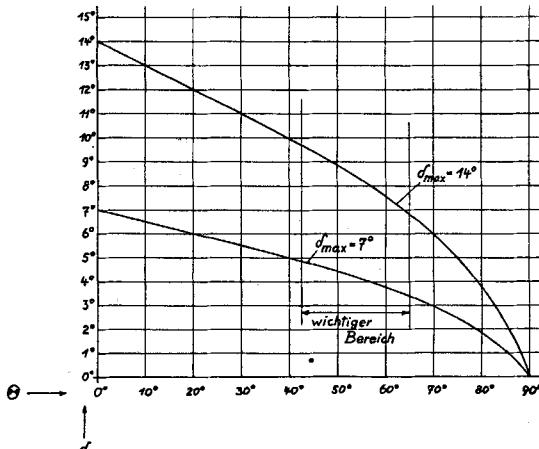


Fig. 3.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. *A. Stoll* für die Unterstützung bei seinen Elektrophorese-Arbeiten.

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium „Sandoz“
(Prof. Dr. *A. Stoll*), Basel.

10. Etudes sur les matières végétales volatiles LVII²⁾.

Cétones des huiles essentielles de cabreuva (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus* Allem.) et de bois de rose (*Aniba rosaedora* Ducke)

par Y.-R. Naves.

(29 XI 47)

J'ai étudié sommairement la composition de l'essence de cabreuva, obtenue par le traitement des bois de papilionacées-sophorées très voisines, décrites par le Frère Allemao: *Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus*, espèces qui croissent dans la sylve brésilienne et paraguayenne. Cette essence est constituée en majeure partie par

¹⁾ Vergleichsaufnahmen dieser Art sind wiedergegeben in: *E. Wiedemann, Exper.* 3, 341 (1947).

²⁾ LVIème communication: *Helv.* 31, 29 (1948).