

SUMMARY.

The previously described reaction sequence leading to substituted pyrroles has been studied using ethyl β -benzylaminocrotonate and 1-nitropropene as starting materials.

In this case an intermediate of type II postulated earlier can be isolated. The rate of ringclosure is dependent on the solvent and is increased by added salts. The rate of pyrrole formation, however, is not affected by the presence of air or of urea.

Optimum conditions for pyrrole synthesis have been determined and the procedure simplified by the generation of 1-nitropropene from 1-nitro-2-acetoxy-propane *in situ*.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

130. Kontinuierliche Papierchromatographie¹⁾

von J. Solms.

(9. VI. 55.)

Die Chromatographie ist ein Verfahren zur Zerlegung eines Stoffgemisches in einem Strömungsfeld auf einem festen Träger; die Komponenten werden an einer Stelle des Trägers aufgetragen, wandern im Feld verschieden rasch und werden dadurch getrennt²⁾. — Meistens erfolgt die Auftrennung nur in einer Richtung. Die Arbeitsweise ist dann diskontinuierlich, d.h. in einem Arbeitsgang kann jeweils nur die anfangs aufgetragene Substanzmenge zerteilt werden (Fig. 1, Schema 11). — Erfolgt die Auftrennung der Komponenten gleichzeitig in zwei Richtungen, so kann im Durchlauf kontinuierlich gearbeitet werden. Sind beide Trennrichtungen zueinander entgegengesetzt angeordnet (Gegenstrom), so gelingt die Trennung des Gemisches nur in zwei Fraktionen (Fig. 1, Schema 12). Sind beide Trennrichtungen zueinander senkrecht angeordnet (Kreuzstrom), so gelingt die Trennung des Gemisches in zwei und mehr Fraktionen (Fig. 1, Schema 13).

Diese kontinuierlichen Verfahren können auf zwei Wegen durchgeführt werden: 1. durch Kombination von zwei Chromatographiearten mit verschiedener Arbeitsrichtung (z.B. kontinuierliche Elektrochromatographie im Gegenstrom oder Kreuzstrom³⁾). 2. durch Bewegung der festen Phase in einer von der Strömungsrichtung abweichenden Richtung (z.B. kontinuierliche Chromatographie an Cellulose, Ionenaustauschharzen usw.⁴⁾).

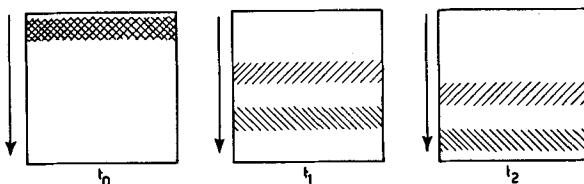
¹⁾ Vgl. J. Solms, Chimia **8**, 259 (1954); Angew. Chemie **66**, 746 (1954); Kalium Symposium **1954**, 291.

²⁾ H. H. Strain, Anal. Chemistry **23**, 25 (1951); F. Cramer, Papierchromatographie, Weinheim, 1954; E. Lederer & M. Lederer, Chromatography, Amsterdam, 1954; F. Turba, Chromatographische Methoden in der Proteinchemie, Berlin, 1954.

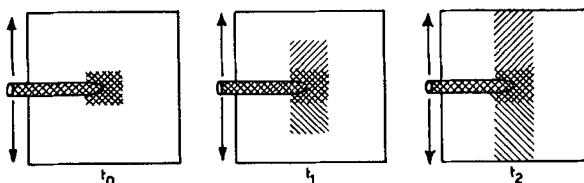
³⁾ H. H. Strain, Anal. Chemistry **23**, 25 (1951); C. Wunderly, Die Papierelektrophorese, Aarau, 1954; E. L. Durrum, Paper Electrophoresis, in R. J. Block, E. L. Durrum & G. Zweig, A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis, New York, 1955.

⁴⁾ A. J. P. Martin, Disc. Faraday Soc. **7**, 332 (1949); N. K. Hiester & R. C. Phillips, Chem. Eng. **61** (10), 161 (1954); E. J. van Antwerpen, Ed., Ion Exchange, Chem. Eng. Progress Symp. Ser. **50** (14), 1954; J. M. Hutchison, Continuous Ion Exchange, in Conference on Ion Exchange and its Application, Soc. Chem. Ind., London, 1955, S. 101; H. Svensson, C. E. Agrell, S. N. Dehlen & L. Hagdahl, Science Tools (L. K. B. Instr. J.), im Druck.

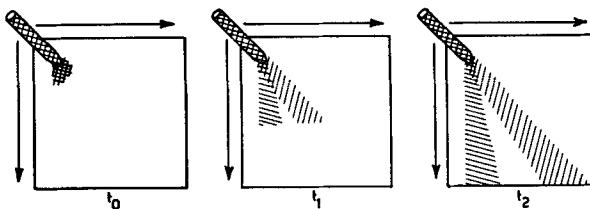
Im folgenden wird am Beispiel der Durchlauf-Papierchromatographie ein Verfahren beschrieben, bei dem der Träger im rechten Winkel zum Elutionsstrom bewegt wird; durch diese Anordnung können Trennungen von zwei und mehr Komponenten kontinuierlich vorgenommen werden.



11. Trennung in einer Richtung, nur diskontinuierlicher Auftrag möglich.



12. Trennung in zwei zueinander entgegengesetzten Richtungen, Gegenstrom, kontinuierlicher Auftrag möglich.



13. Trennung in zwei zueinander senkrechten Richtungen, Kreuzstrom, kontinuierlicher Auftrag möglich.

Fig. 1.

Chromatographische Trennung von zwei Komponenten, schematisch.
(Stand zu verschiedenen Zeiten t .)

Ein gewöhnliches Durchlaufchromatogramm mit 7 Auftragspunkten (siehe Schema in Fig. 2) wird mit einer Zweikomponentenmischung in gleichen zeitlichen und räumlichen Abständen nebeneinander derart beladen, dass am Punkte 7 der Auftrag im gegenwärtigen Zeitpunkt, t_7 , am Punkte 6 zur Zeit t_6 usw. erfolgt ist. Auf dem Papier erscheinen nun 7 einzelne parallel angeordnete Chromatogramme in verschiedenen Entwicklungsstadien. Da die zwei Komponenten eine verschiedene, konstante Wanderungsgeschwindigkeit besitzen (u.a. auf Grund ihres R_f -Wertes), so können die Flecken zu zwei geraden, geneigten Bahnen miteinander verbunden werden (gestrichelte Linie in Fig. 2).

Zur Anwendung dieses Prinzips wurde folgende Anordnung (siehe Fig. 3) gewählt:

Ein Bogen eines Chromatographiepapiers wird hohlzylinderförmig angeordnet und am oberen Ende in Abständen von je 1 cm eingeschnitten; die Streifen werden nach innen eingebogen. Der Papierhohlzylinder wird mit den Streifen in einen runden Trog eines Chromatographiegefäßes eingehängt und von oben nach unten mit einem geeigneten Elutionsmittel durchströmt. Er wird mit konstanter Geschwindigkeit beliebig um seine Achse gedreht und an einem fixierten Zulauf oben kontinuierlich mit einem Gemisch beladen. Die aufgetragenen Komponenten wandern in vertikaler Richtung zusammen mit dem Elutionsmittel mit verschiedener Geschwindigkeit, nach Massgabe ihrer R_f -Werte;

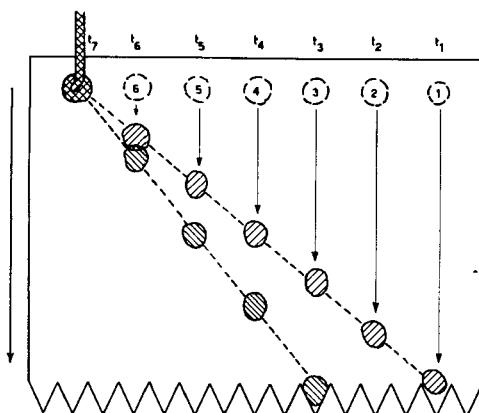


Fig. 2.

Durchlaufchromatogramm mit Auftrag einer Zweikomponentenmischung in regelmässigen Zeitabständen, schematisch.

in horizontaler Richtung werden sie zusammen mit dem Träger alle mit gleicher Geschwindigkeit transportiert. Es erscheint auf dem Papier für jede Komponente eine eigene, geradlinige Bahn, deren Neigung α eine Funktion der Umlaufgeschwindigkeit des Hohlzylinders (b), der Fliessgeschwindigkeit des Elutionsmittels (a) und des R_f -Wertes ist: $\tan \alpha = a \cdot R_f/b$.

Die getrennten Komponenten werden an den Abtropfzacken in fixierten Auffanggläsern getrennt aufgefangen.

Die nach dieser Anordnung konstruierte Apparatur¹⁾ (siehe Fig. 4) besteht aus einem Sockel mit Antriebsaggregat, dem Chromatographiegefäß und der Auftragsvorrichtung. Ein Synchronmotor treibt über eine stufenlos regulierbare Untersetzung eine vertikale Welle an, die freistehend in das Chromatographiegefäß, einen dicht abschliessbaren Glaszylinder, ragt. An unteren Teil der Welle ist ein Stahldrahtkranz zur Führung des Papierhohlzylinders, am oberen Ende ein runder Trog (Radius 6 cm, Tiefe 3,2 cm) befestigt. Ein Bogen Chromatographiepapier wird, wie in Fig. 5 dargestellt, zugeschnitten und mit zwei Klammern aus rostfreiem Stahl derart zu einem Hohlzylinder zusammengesteckt, dass sich beide Papierkanten an der „Nahtstelle“ nicht berühren. Der Papierzylinder wird nun über den Trog gezogen, mit den Streifen, die eingebogen wurden, eingehängt und mit einem Ring aus 4 VA-Stahl im Trog befestigt. Die „Nahtstelle“ wird in

¹⁾ Die Apparatur wurde in Zusammenarbeit mit der AG. für Chemie-Apparatebau, Männedorf ZH, konstruiert und wird von dieser Firma unter der Bezeichnung „Chromatograph“, Apparatur zur kontinuierlichen Papierchromatographie, hergestellt. In- und ausländische Patente sind angemeldet.

der Höhe der Auftragslinie mit einer einsetzbaren Metallbrücke überdeckt. Der Trog wird mit Elutionsmittel gefüllt; um ein konstantes Elutionsmittelniveau zu erzielen, wird ein Vorratsgefäß auf dem Deckel des Glaszyinders befestigt. Ein Anteil des Elutionsmittels wird in eine Rinne auf den Boden des Chromatographiegefäßes gegeben. Der Papierhohlzylinder wird nun mit konstanter Geschwindigkeit um seine Achse rotiert und mindestens 24 Std. im gut geschlossenen Glaszynder mit Elutionsmittel vorgespült. Das zu trennende Substanzgemisch wird in Lösung an einem fixierten Punkte durch eine Kapillare aufgetragen. Diese wird in eine Öffnung des Deckels in zwei Lager eingehängt, ist radial zum Papierhohlzylinder beweglich und berührt mit ihrer Mündung die Auftragslinie des Papiers.

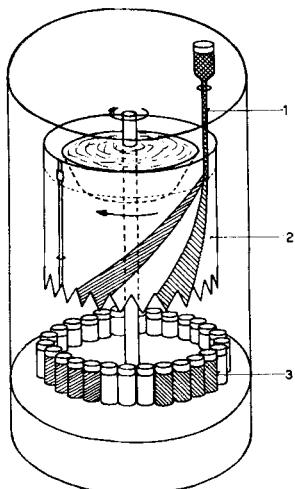


Fig. 3.

Vorrichtung zur kontinuierlichen Papierchromatographie, schematisch.

1. Auftrag des Gemisches durch feststehende Kapillare.
2. Rotierender Papierhohlzylinder.
3. Feststehende Auffanggefässe.

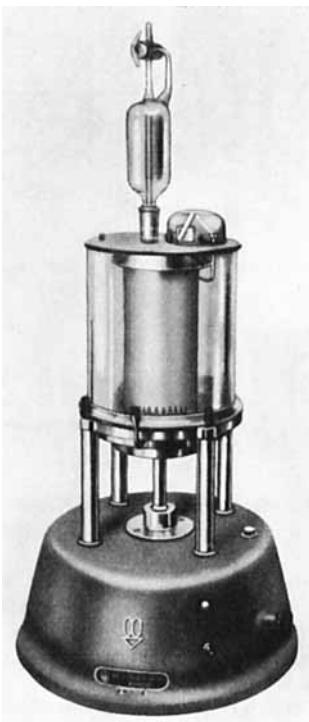


Fig. 4.

Apparatur zur kontinuierlichen Papierchromatographie.

Der Zufluss der Substanzen erfolgt aus einem kleinen Vorratsgefäß auf dem Deckel des Glaszynders durch einen Filterpapierheber, für den je nach der gewünschten Auftragsgeschwindigkeit Filterpapiere verschiedener Dicke und Breite verwendet werden können. Die ganze Auftragsvorrichtung wird durch eine Glasglocke gedeckt und befindet sich somit in der gesättigten Atmosphäre des Elutionsmittels. — Der Auftrag auf das Papier erfolgt kontinuierlich und wird nur an der „Nahtstelle“ kurz unterbrochen. Die Metallbrücke hebt die Kapillare 3 mm vor der „Nahtstelle“ ab und setzt sie 3 mm nachher wieder auf das Papier auf, ohne den Trennvorgang zu beeinträchtigen. Im Boden des Glaszynders

bilden 28 speziell konstruierte Auffanggefässe eine zusammenhängende, ringförmige Auffangfläche für die getrennten Substanzen. Die Gefässe können leicht ausgewechselt werden, so dass eine laufende Entnahme der getrennten Substanzen möglich ist. Die Apparatur muss in einem thermokonstanten, möglichst verdunkelten Raum aufgestellt werden.

Ein Chromatogramm ist in Fig. 5 dargestellt.

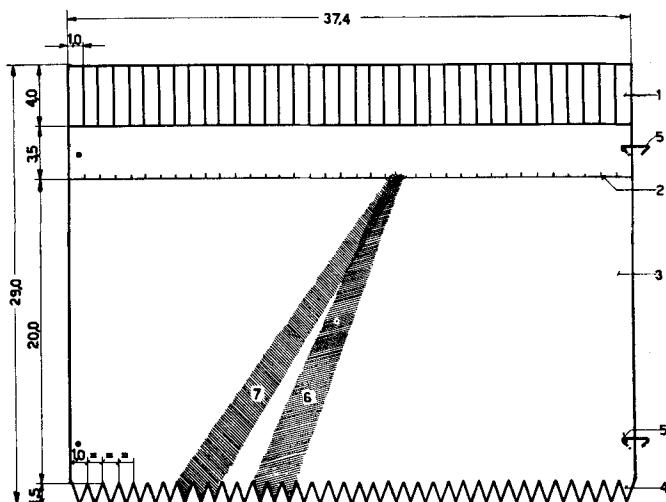


Fig. 5.

Chromatographiepapier. Zustand des Chromatogrammes nach kontinuierlicher Trennung von Fuchsin und Methylenblau (Masse in cm).

1. Eingeschnittene Streifen zum Eihängen des Papiers in den Elutionsmitteltrog.
2. Auftragslinie.
3. Trennzone mit Fuchsin ($R_f = 0,80$) (6) und Methylenblau ($R_f = 0,40$) (7).
4. Abtropfzacken.
5. Klammen zum Zusammenstecken des Papierhohlzylinders.

Es wurden kontinuierliche Trennungen von Alkalichloriden, Zukern und Farbstoffen vorgenommen.

In Fig. 6 ist ein Ausschnitt aus einer während 144 Std. laufenden Trennung von Lithium- und Kaliumchlorid¹⁾ dargestellt. Die Abtropfgläser wurden alle 24 Std. geleert. Ihr Inhalt wurde mit dem *Beckman*-Flammenspektrophotometer Modell DU analysiert. Während 50 Std. konnten 37,17 mg Substanz getrennt werden.

In Fig. 7 ist ein Ausschnitt aus einer während 240 Std. laufenden Trennung von Xylose und Galaktose²⁾ dargestellt. Die Gläser wurden ca. jede 20 Std. geleert. Ihr Inhalt wurde mit 3,5-Dinitrosalicylsäure im *Beckman*-Spektralphotometer Modell B kolorimetrisch bestimmt³⁾. Einzelne Fraktionen wurden papierchromatographisch geprüft und erwiesen sich als einheitlich und rein. Während 20,5 Std. konnten 17,02 mg Substanz getrennt werden.

Trennungen von Methylenblau und Fuchsin wurden unter gleichen Bedingungen wie bei den Zuckertrennungen an *Schleicher & Schüll*-Papier Nr. 2043 bM vorgenommen (vgl. Fig. 5).

¹⁾ F. H. Burstell, G. R. Davies, R. P. Linstead & R. A. Wells, J. chem. Soc. 1950, 516; S. Chakrabarti & D. P. Burma, Sci. and Culture (India) 16, 485 (1951).

²⁾ E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Disc. Faraday Soc. 7, 268 (1949).

³⁾ F. Hostettler, E. Borel & H. Deuel, Helv. 34, 2132 (1951).

Die Schärfe und Konstanz der Trennungen sind weitgehend von dem verwendeten Papier, der Temperaturkonstanz und der Menge des Auftrages abhängig. Häufig wird anfänglich eine langsame Abnahme der Fliessgeschwindigkeit des Elutionsmittels beobachtet. Diese äussert sich in einer langsamen Verschiebung der Trennzonen, hat aber auf den Trenneffekt keinen Einfluss. – Durch Variation der Papiersorten, der Umdrehungsgeschwindigkeit des Hohlzylinders, der Auftragsmengen, der Dimensionen des Apparates usw. können die Lage und Breite der Trennzonen, die zu trennenden Mengen und die Anzahl trennbarer Komponenten in weitem Rahmen verändert werden.

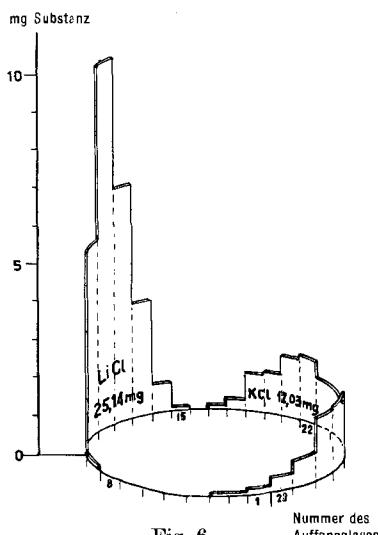


Fig. 6. Kontinuierliche Trennung von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid.

Kontinuierliche Trennung von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid.

Papier: *Schleicher & Schüll* Nr. 2040 b.M.

Elutionsmittel: Methanol.

Temperatur: 20°.

Umlaufgeschwindigkeit des Papierhohlzylinders: 1,3 cm/Std.

Laufzeit: 50,3 Std.

Auftrag: ca. 0,21 cm³ einer wässrigen Lösung enthaltend 12,3% LiCl und 5,4% KCl durch einen Filtrierpapierheber aus *Schleicher & Schüll*-Papier Nr. 2040 b.M, 0,5 cm breit.

R_f-Werte: LiCl 0,55; KCl 0,18.

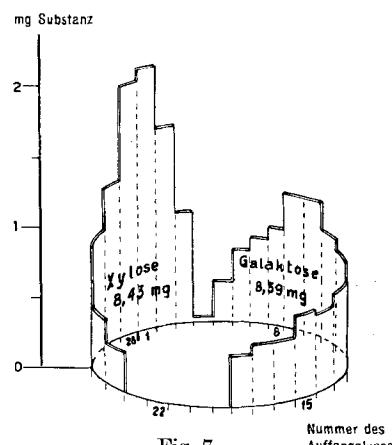


Fig. 7. Kontinuierliche Trennung von Xylose und Galaktose.

Kontinuierliche Trennung von Xylose und Galaktose.

Papier: *Schleicher & Schüll* Nr. 2040 b.M.

Elutionsmittel: Butanol-Äthanol-Wasser (5:1:4).

Temperatur: 20°.

Umlaufgeschwindigkeit des Papierhohlzylinders: 1,3 cm/Std.

Laufzeit: 20,5 Std.

Auftrag: ca. 0,20 cm³ einer Lösung enthaltend total 8,5% Xylose und Galaktose in Butanol-Äthanol-Wasser durch einen Filtrierpapierheber aus *Whatman*-Papier Nr. 31 extra dick, 1,0 cm breit.

R_f-Werte: Xylose 0,22; Galaktose 0,13.

Herrn Professor Dr. H. *Deuel* danke ich für seine Unterstützung und für das Interesse an der vorliegenden Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird eine Apparatur zur kontinuierlichen Papierchromatographie beschrieben, in welcher dem Papier während des Trennvorganges eine Bewegung senkrecht zum Elutionsstrom verliehen wird. Dazu wird ein Chromatographiepapier-Hohlzylinder in einen kreisförmigen Elutionsmitteltrog eingehängt, um seine Achse rotiert und oben an einem fixierten Zulauf kontinuierlich mit einer Mehrstofflösung beladen. Die aufgetragenen Stoffkomponenten werden nun in zwei zueinander senkrecht stehenden Richtungen bewegt und tropfen am unteren Ende des Hohlzylinders getrennt in fixierte Auffanggläser ab.

Es wird die kontinuierliche Trennung von Lithiumchlorid/Kaliumchlorid, Xylose/Galaktose und Methylenblau/Fuchsin beschrieben.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

131. Trennung von „Kristallisat Nr. 800“.

Arriagosid, Gossweilosid und Wallosid.

Glykoside und Aglykone, 149. Mitteilung¹⁾²⁾

von H. Hegedüs und T. Reichstein.

(10. VI. 55.)

„Kristallisat Nr. 800“ (ursprünglich als einheitlicher Stoff angesehen und als Glykosid Nr. 800 bezeichnet³⁾) wurde zuerst in Spuren (0,013 %) aus den Samen von *Strophanthus intermedius Pax*³⁾ isoliert. In merklich grösserer Menge (ca. 0,12 %) wurde es aus folgendem Material erhalten: 1. Aus einem Samengemisch der Sektion *Intermedii*⁴⁾, das aus der Umgebung von Quilengues³⁾⁵⁾⁶⁾ stammte; 2. aus einer reinen Form (Samenproben f) und g)⁶⁾, die der Herbariumnummer 52/1864 von H. Hess entspricht und die in der Umgebung von Villa Arriaga wächst⁶⁾; 3. aus einem Gemisch der Samen von *Strophanthus schuchardtii Pax* mit solchen von (*S. Schuchardtii Pax* × *S. Gossweileri H. Hess*) *H. Hess*⁷⁾. Im Gegensatz zu früheren Befunden³⁾⁵⁾ wurde Nr. 800 als Gemisch erkannt⁶⁾ und daher als „Kri-

¹⁾ 148. Mitteilung: W. Schlegel, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38**, 1013 (1955).

²⁾ Abkürzungen wie Be = Benzol usw. siehe Einleitung im Exp. Teil.

³⁾ J. v. Euw, H. Hess, P. Speiser & T. Reichstein, Helv. **34**, 1821 (1951).

⁴⁾ H. Hess, Ber. Schweiz. Botan. Ges. **62**, 80 (1952).

⁵⁾ H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **36**, 357 (1953).

⁶⁾ J. v. Euw, H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **37**, 1493 (1954).

⁷⁾ O. Edelmann, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. **38** (1955), im Druck.