

6. Arbeitsvorschrift

Mit Hilfe der beschriebenen Ergebnisse kann eine erweiterte Arbeitsvorschrift zur Peroxyd-Bestimmung geben werden:

Man stelle sich eine Lösung von wasserfreier Trichloressigsäure (Merck, p. a.) in Benzol (Merck, kristallisierbar, p. a.) her. Die Konzentration der Säure soll zwischen 1,5 und 5,0 g/l liegen. Der optimale Bereich ist experimentell zu ermitteln, da er vom Wasser gehalt des Benzols abhängt. Ungefähr 15 cm³ dieser Lösung versetzt man erst mit 1,00 cm³ einer Lösung von ca. 0,3 g Leukomethylenblau in Benzol, dann mit höchstens 2 cm³ einer etwa 10⁻⁴-molaren Peroxyd-Lösung (in Benzol). Schließlich füllt man mit der Säure-Lösung auf 20,00 cm³ auf. Die Extinktion der durch Peroxyd-Zusatz blauen Lösung wird bei 643 m μ (im Extinktionsmaximum) nach ca. 5 min gegen eine Vergleichslösung in 10 mm-Küvetten gemessen. Die Reaktion mit langsam reagierenden Peroxyden kürzt man durch Erhitzen ab. Wenn die Extinktion der

Vergleichslösung (gemessen gegen Benzol in 10 mm-Küvetten bei 643 m μ) < 0,05 ist, gilt Gleichung (2). Bei gealterten Leukomethylenblau-Lösungen mit Extinktionen > 0,05 sind Absolutbestimmungen nach Gleichung (2) nur durch Extrapolieren möglich; Messungen mit Eichkurven sind dann vorzuziehen. Der genannte Grenzwert der Extinktion wird auch nach sechsmonatiger Lagerung nicht überschritten, wenn man die Lösung im Dunkeln unter Reinem Stickstoff, wie er etwa zu Glühlampenfüllungen verwendet wird, aufbewahrt, während schon Spuren von Sauerstoff und Wasserdampf genügen, um im Verlaufe einiger Wochen Alterungsscheinungen zu verursachen.

Für Proben einiger Peroxyde danken wir der Firma Oxydo (Emmerich) und den Elektrochemischen Werken München (Höllriegelskreuth). Dem Senat von Berlin gilt unser Dank für finanzielle Unterstützung aus ERP-Mitteln.

Eingegangen am 11. Juni 1956 [A 738]

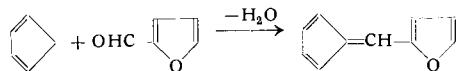
Zuschriften

Synthesen des 6-Furyl-fulvens und zwei seiner Vinylen-Homologen

Von Dr. CARL HEINZ SCHMIDT

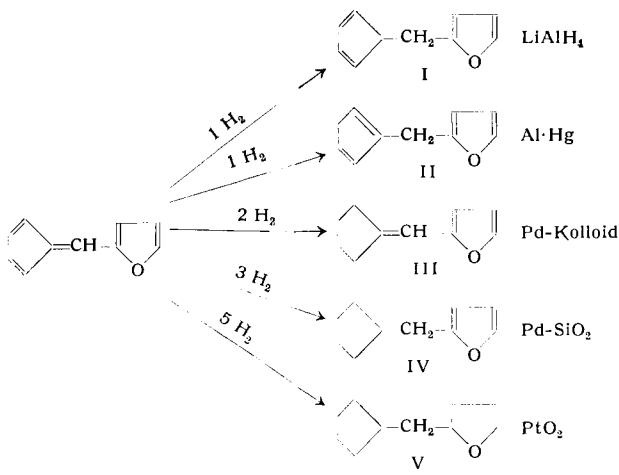
Aus dem Organisch-chemischen Institut der T. H. Aachen

Durch Kondensation von Cyclopentadien und Furfurol in Methanol mittels Diäthylamin konnte erstmals ein einfaches heterocyclisches, fortlaufend konjugiertes Fulven, das 6-Furyl-fulven in guter Ausbeute dargestellt werden¹⁾:



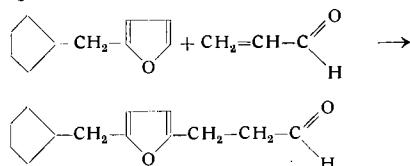
Die Substanz lässt sich i. V. unzersetzt destillieren. Kp₂: 91 °C, Fp 39–40 °C. Das zu dunkelroten, blätterartigen Kristallen erstarrende Öl besitzt einen eigenartigen, aromatischen, an Azobenzol erinnernden Geruch. Wie alle Fulvene neigt Furyl-fulven zur Polymerisation. Bei tiefer Temperatur ist es längere Zeit beständig.

Hydrierung von 6-Furyl-fulven ergibt:

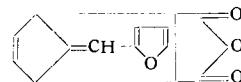


I und II reagieren äußerst heftig mit ätherischer Maleinsäureanhydrid-Lösung unter Abscheidung von nicht kristallisierenden Harzen; III und IV ergeben wohldefinierte Addukte des Endoxo-Typs; die bei III mögliche Spiran-Form scheint sich nach den bisherigen Befunden nicht zu bilden. Das Cyclopentyl-

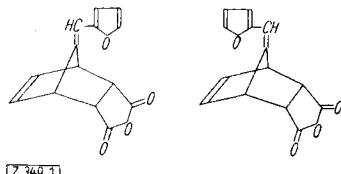
thyl-furan (IV) reagiert mit α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen, z. B. ergab Acrolein:



Furyl-fulven addiert Maleinsäureanhydrid analog bekannten Fällen zu:

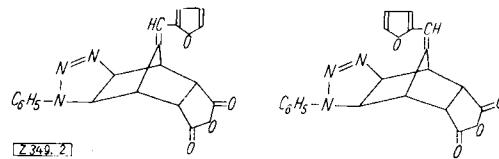


Nach dem Analysenergebnis addiert wider Erwarten nur 1 Mol Maleinsäureanhydrid. Das farblose Addukt bildet sich schon beim Vermischen molarer Mengen der Komponenten bei Raumtemperatur unter Erwärmung und Farbaufhellung. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich zwei Isomere bilden:



Nach den bisherigen Versuchen scheint mit oder ohne Lösungsmittel, auch bei leicht erhöhter Temperatur nur die endo-cis-Form zu entstehen. Beim Erhitzen in Xylool bildet sich dagegen das exo-Isomere.

Das bei der Addition von Maleinsäureanhydrid an Furyl-fulven entstehende Bicyclohepten-Ringsystem addiert glatt Phenylazid unter Hydrotriazol-Bildung. Beim endo-Addukt konnten folgende Isomere isoliert werden:

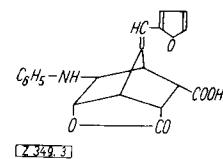


Die Zersetzung eines der beiden Isomeren unter N₂-Abspaltung führte zur erwarteten Phenylamino-lactonsäure, ein Beweis für die endo-Konfiguration des Maleinsäureanhydrid-Adduktes.

Das Maleinsäureanhydrid-Addukt läßt sich partiell zur Di- und Tetrahydro-Verbindung hydrieren.

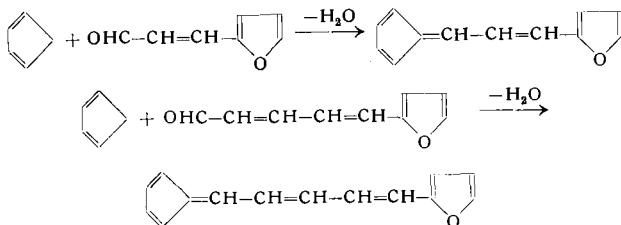
Ebenso gelingt die Umlagerung des endo-cis-Dihydro-Adduktes in die trans-Dicarbonsäure.

Auf ähnliche Weise konnten das 1-Cyclopentadienyliden-3-(furyl-2)-propen aus Cyclopentadien und Furylacrolein, sowie das

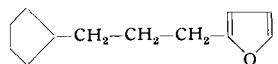


¹⁾ Bei dem von J. H. Day in „The Fulvenes“ (Chem. Rev. 53, 167–189 [1953]) beschriebenen 6-Furyl-fulven vom Kp 70–72 °C – in C. A. 47, 8658 [1953] geben J. H. Day u. J. C. Lukeman den Kp_{25mm} zu 70–72 °C an – dürfte es sich um unverändertes Furfurol handeln, das durch Spuren von wesentlich höher siedendem Furyl-fulven orange gefärbt war. Day gibt als 6-Furyl-fulven eine orange gefärbte Flüssigkeit an. P. Walden (Z. physik. Chem. 70, 574 [1910]) findet ebenfalls für Furfurol Kp_{25mm}: 72 °C. Das UVmax in Alkohol (Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2562 [1925]) beträgt: 277 m μ . Day gibt an: 280 m μ und 345 m μ .

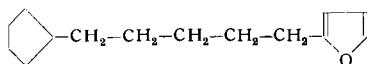
1-Cyclopentadienyliden-5-(furyl-2)-pentadien-1,3 aus Cyclopentadien und Furylpentadienal erhalten werden:



Es handelt sich ebenfalls um tiefrote, kristalline, leicht zersetzbare Stoffe, die nicht destillierbar sind. Beide Fulvene addieren bemerkenswerterweise kein Maleinsäureanhydrid. Sie lassen sich glatt partiell zum 1-Cyclopentyl-3-n-propyl-(furan-2):



bzw. zum 1-Cyclopentyl-5-n-pentyl-(furan-2) hydrieren:



Der intakt gebliebene Furan-Ring konnte in beiden Verbindungen durch Addition von Maleinsäureanhydrid nachgewiesen werden.

Eingegangen am 16. Mai 1956 [Z 349]

Der thermische Zerfall von gasförmigem Chlorheptoxyd

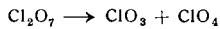
Von E. COLOCCIA, R. V. FIGINI
und Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones, Facultad de Química
y Farmacia, Universidad de La Plata

Der Zerfall des Chlorheptoxyds in Chlor und Sauerstoff ist mit der sehr starken Wärmeentwicklung von 63400 cal je Mol verbunden¹⁾. Dies hat zur Folge, daß das Heptoxyd, falls es in Berührung mit leicht oxydierbaren Substanzen gebracht wird, zu heftigen Explosionen Anlaß geben kann. Reines Chlorheptoxyd ist jedoch relativ stabil.

Wir haben den thermischen Zerfall des Cl_2O_7 im Gaszustand zwischen 100 und 120 °C untersucht. Versuche mit Cl_2O_7 -Partialdrucken von 1–80 Torr unter Zusatz von Chlor, Sauerstoff und Fluor bis zu 400 Torr in Gefäßen aus Pyrex und Quarz, deren Verhältnisse von Oberfläche zu Volumen um den Faktor 10 variierten, lieferten folgendes Ergebnis:

1.) Der Zerfall des Chlorheptoxydes erfolgt unter den angegebenen Bedingungen als völlig homogene monomolekulare Reaktion. 2.) Die Geschwindigkeitskonstante zeigt im Druckgebiet unterhalb von 10 Torr einen merklichen Abfall, bei 1 Torr hat sie etwa die Hälfte des Wertes von k_∞ erreicht. 3.) k_∞ , die Konstante bei unendlich hohem Druck, läßt sich durch folgende Gleichung darstellen: $k_\infty = 5,2 \cdot 10^{15} \cdot e^{-33,500/RT} \text{ sec}^{-1}$. 4.) Zur Aktivierung der Moleköl tragen mindestens 20 Freiheitsgrade bei, d. h. also praktisch alle Freiheitsgrade der Moleköl. (Die Zahl 20 erhält man unter der Annahme, daß bei jedem Stoß Energiausgleich stattfindet; für den Durchmesser des Cl_2O_7 wurde 7 Å angenommen). 5.) Der Zerfall des Heptoxydes liefert nicht sofort die Endprodukte, Chlor und Sauerstoff, sondern erfolgt über Zwischenprodukte, die ihrerseits wieder in hohem Ausmaß unter Zwischenbildung von Chlordioxyd weiter zerfallen. Bei Zusatz von Fluor kann dieses als Chlorylfluorid (FCIO_2) abgefangen werden. 6.) Der Primärprozeß des Chlorheptoxyd-Zerfalls wird durch die Zugabe von Fluor nicht beeinflußt (k_∞ behält seinen Wert bei). Es dürfte sich um folgende Reaktion handeln:



7.) Für die Spaltungsenergie der zentralen Cl–O-Bindung ergibt sich aus der Aktivierungsenergie unter der Berücksichtigung von

¹⁾ C. F. Goodeve u. A. E. L. Marsh, J. chem. Soc. [London] 1937, 1161.

20 Freiheitsgraden ein Wert von 48 Kcal, der mit dem mittleren Wert von 50 Kcal für die Bindungsenergie des Cl–O innerhalb dieser Moleköl gut übereinstimmt.

Eingegangen am 19. Juni 1956 [Z 353]

Präparative Methode zur Isolierung von Nucleotiden an Cellulose

Von Dr. F. VESTER

z. Zt. Yale University, Dept. of Pharmacology, New Haven,
Connecticut (USA)

Es ist außerordentlich schwierig, wasserlösliche, anorganische Salze von den ebenfalls gut wasserlöslichen Nucleotiden schonend abzutrennen.

Auf dem Papierchromatogramm eignet sich wassergesättigtes Butanol wie die meisten unverzweigten Alkohole, sehr gut zur Abtrennung der Nucleotide, die dabei am Startpunkt verharren. Bei Cellulose-Pulver-Säulen dagegen wandern die Nucleotide mit Lösungsmitteln dieser Art wie z. B. auch mit absolutem Methanol mit den Salzen durch die Säule.

Von allen untersuchten Lösungsmittelgemischen eigneten sich nur solche mit sehr hoher NH₃-Konzentration. Unter ihnen besitzt die Mischung n-Butanol-16 n wäßriges NH₃ (4:1) solch ausgezeichnete Trennseigenschaften und Spezifität für die Phosphorsäureester, daß nicht nur größere Mengen Salze, sondern auch Purine, Pyrimidine, Nucleoside und selbst einige Zucker und Aminosäuren quantitativ von der Cellulose entfernt werden, ohne daß dabei ein einziges der bisher getesteten Nucleotide, selbst nach längerem Spulen, eluiert wird. Die Nucleotide können dann mit wenig destilliertem Wasser in 93–98% Ausbeute desorbiert werden.

Die unterschiedliche Adsorptionsfähigkeit von Cellulose-Pulver und -Papier mag von dem Pulverisierungsvorgang herrühren, bei welchem Wärme entsteht, die –CH₂OH-Gruppen zu Carboxylgruppen oxydieren kann. Hierfür spricht das saure pH des Pulvers (~4,2) gegenüber dem des Papiers (~6,5). Es liegen dann natürlich völlig andere Adsorptionsbedingungen vor, ähnlich wie bei präparierten Cellulose-Ionen austauschern¹⁾. Die Notwendigkeit einer hohen Ammoniak-Konzentration mag damit erklärbar sein.

Salze	Basen	Nucleoside	Nucleotide
NH ₄ Cl, KCl, NaCl –	Thymin –	Thymidin –	Thymidinmono- u. diphasphat +
NH ₄ (HCO ₃) –	Uracil –	Uridin –	Uridinmonophosphat +
NH ₄ C(H ₃ CO ₂) –	Cytosin –	Cytidin –	Cytidinmono- u. dip. +
NaClO ₄ –	Adenin –	Adenosin –	Adenosinmono- u. triphosphat +
Na ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄ +	Guanin –	Guanosin –	Guanosinmonophosphat +
Na ₂ HAsO ₄ +	– mit But.-Amm. eluierbar	–	Inosinmonophosphat +
–	+ erst mit Wasser eluierbar	–	–

Wie zu erwarten, verhalten sich Phosphate und Arsenate wie die Nucleotide.

Das Nucleotid-Gemisch wird neutralisiert und zur Trockene gebracht, die Substanz in wenig Wasser gelöst, mit etwa $\frac{1}{20}$ der Gesamtmenge der vorher mit den Lösungsmitteln gründlich gewaschenen Cellulose verrieben, nach Trocknung pulverisiert, auf die ebenfalls trockene Säule (Äther) gesetzt und mit etwa der gleichen Menge Cellulose überdeckt und festgepreßt. (Etwa 1 g Substanz auf insgesamt 50 cm³ festgestopfter Cellulose, wobei der Nucleotid-Anteil 100 mg nicht überschreiten soll. Durchmesser zur Höhe der Säule etwa 1:2). Als Gefäße eignen sich gut leicht konische Trichter. Lösungsmittel wird in Abständen nachgegeben und zwischen durch mit einer Glasplatte abgedeckt, um kein NH₃ entweichen zu lassen. Es wird bei schwachem Vakuum gearbeitet. Nach genügender Elution mit n-Butanol-Ammoniak kann trockener Äther nachgegeben und wieder trocken gesaugt werden, um das folgende H₂O-Eluat frei von organischem Lösungsmittel zu haben. Die Cellulose-Säule ist wiederholt verwendbar.

Mein besonderer Dank gilt dem Scientists Research Projekt der ICA und der Regierung des Saarlandes für die Förderung der hiermit verbundenen Arbeiten.

Eingegangen am 14. Mai 1956 [Z 352]

¹⁾ Siehe z. B. E. A. Peterson u. H. A. Sober, J. Amer. chem. Soc. 78, 751 [1956].