

Absprengen der Spitze entstandene Rand des Pipettenrohrs wurde etwas eingekerbt, um den Durchtritt der zum Volumenausgleich erforderlichen Luft zu erleichtern (schräges Abschleifen des Randes hat den gleichen Effekt). Dieses Tropfrohr hat den Vorteil, daß sich der Nachlauf von selbst regelt. Seine Geschwindigkeit kann durch mehr oder minder starkes Andrücken des unteren Rohrendes an die Papierfläche beeinflußt werden. Die Vorrichtung versagt bei leicht beweglichen Flüssigkeiten, z. B. Benzol.

Nachdem das Papier (Schleicher & Schüll 2043 b) mit stationärer Phase mattfeucht besprüht worden war, wurde etwa 1 mg Actinomycingemisch in Aceton oder Methanol gelöst mit einer Kapillare auf der Peripherie eines kleinen Startkreises (2 cm Durchmesser) aufgetragen. Die Konzentration der Lösung soll etwa 5 mg Actinomycin in 0.5 ccm Lösungsmittel betragen. Das mit stationärer Phase angefeuchtete Papier läßt sich völlig glatt und straff auf den Exsiccatorrand auflegen. Die Entwicklung der Chromatogramme läßt sich dank der gelben Farbe der Zonen bequem verfolgen. Die Laufzeit in einem bestimmten Lösungsmittelsystem ist abhängig von der Temperatur und der benutzten Papiersorte. Bei den oben angegebenen Systemen beträgt sie bei 20° und Verwendung von Schleicher & Schüll 2043 b 6–8 Stunden.

Das Trocknen der Chromatogramme erfolgt am besten waagrecht an der Luft. Die mit Chlorwasserstoff eintretende Rotfärbung der vorher gelben Actinomycinzonen verschwindet (vor allem an feuchter Luft) nach einigen Stunden, kann jedoch durch erneute Behandlung mit HCl wieder hervorgerufen werden.

Sektorenmethode. Bei der Sektorenmethode werden auf der Peripherie des Startkreises zwei oder mehrere Substanzen nebeneinander aufgetragen. Bei der Ermittlung der R_{C_2} -Werte wurden die Laufstrecken von der Peripherie des Startkreises aus gemessen.

Bestimmung des Mengenverhältnisses der Komponenten in Actinomycinpräparaten. Die Zonen des Chromatogrammes wurden herausgeschnitten, in kleine Streifen zerteilt und mit warmem Methanol eluiert. Nach Auffüllen auf 10 ccm bestimmte man die Extinktion im Lange-Kolorimeter. Die Färbung dünner Lösungen kann durch Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure vertieft und damit genauer meßbar gemacht werden.

Gewinnung der Actinomycinpräparate. Die actinomycinbildenden *Streptomyces*-Stämme wurden in P-Kolben auf einer Nährlösung folgender Zusammensetzung kultiviert: Glycerin 2%, Kaliumnitrat 1%, Natriumchlorid 0.1%, Kaliumhydrogenphosphat 0.1%, Magnesiumsulfat 0.005%, Eisen(II)-sulfat 0.001%, Calciumcarbonat 0.001%. Kulturdauer bei 28°: 3–4 Wochen. Aufgearbeitet wurde lediglich die Kulturlösung. Durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzol entzog man ihr die Actinomyeine und isolierte sie in der üblichen Weise.

164. Friedrich L. Breusch: Über bi-homologe Reihen (VII. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 12. Mai 1954)

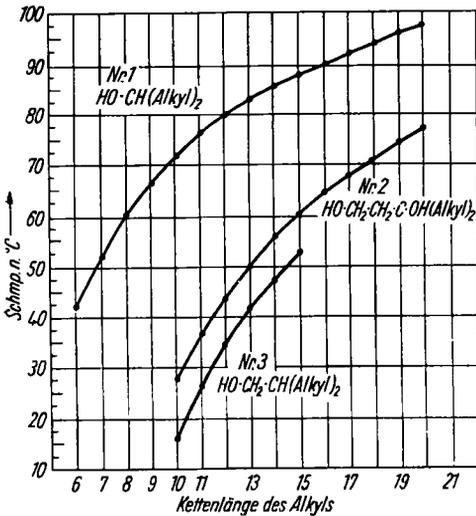
Neun bi-homologe Reihen, teilweise bis zu einer Alkylkettenlänge von zweimal 20 Kohlenstoff-Atomen, wurden synthetisiert. Der Verlauf der Schmelzpunktskurven dieser bihomologen Reihen wird besprochen.

Unter bi-homologen Reihen werden solche homologen Reihen verstanden, bei denen zwei an dasselbe Kohlenstoff-Atom eines Moleküls gebundene Alkylreste gleichzeitig um je eine $-CH_2$ -Gruppe verlängert sind.

*) VI. Mitteil.: F. Breusch u. E. Ulusoy, Chem. Ber. 86, 638 [1953].

Einen ganz anomalen Verlauf zeigt die Schmelzpunktskurve der Reihe 9 (Abbild. 7) der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren. Sie steigt alternierend bis zur Didecyl-säure an, um dann wieder abzufallen, und erst von der Di-tetradecyl-säure ab in den von mono-homologen Reihen her bekannten regelmäßig alternierenden Anstieg überzugehen.

Möglicherweise beruht diese Unregelmäßigkeit darauf, daß diese Säuren bei ähnlichem räumlichen Aufbau, wie die Triglyceride, in mehreren, verschieden



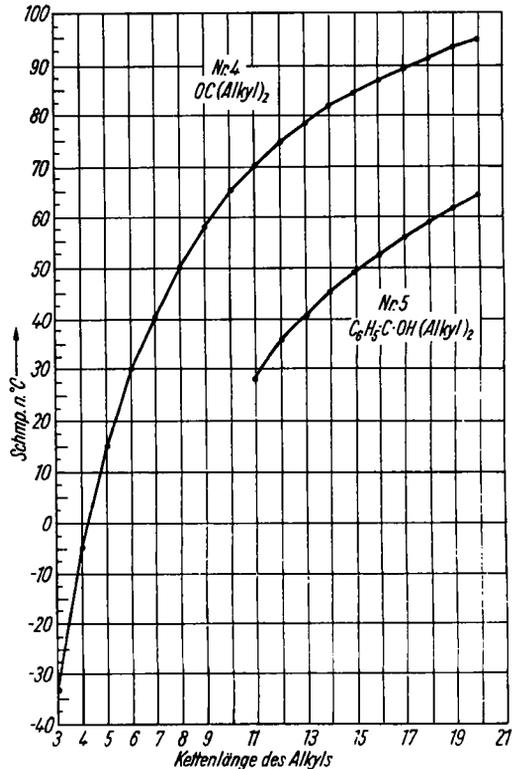
Abbild. 1*). Schmelzpunktskurven der bi-homologen Reihen der symm. Dialkyl-methanole (Nr. 1), der 1.3-Di-oxy-3.3-dialkyl-propane (Nr. 2) und der 2.2-Dialkyl-äthanole (Nr. 3)

*) Die Zahlen der Abszisse bedeuten in jeder Formel nicht die Länge des Moleküls, sondern nur die Länge der Alkylketten.

schmelzenden Modifikationen auftreten können⁸⁾. Ihre Moleküle können Kamm-, Gabel- und Sesselform⁹⁾ einnehmen. Vielleicht ist je nach Kettenlänge die eine oder andere Modifikation bevorzugt, so daß in der homologen Reihe bei verschiedener Kettenlänge man den Schmelzpunkt der einen oder der anderen Modifikation beobachtet. Eine Entscheidung ist nur durch Röntgenkristallstrukturanalyse möglich³⁾.

Ähnliche Treppenkurven der Schmelzpunkte homologer Reihen sind bisher nur bei einigen unsymmetrischen Dialkyl-ketonen bekannt⁹⁾.

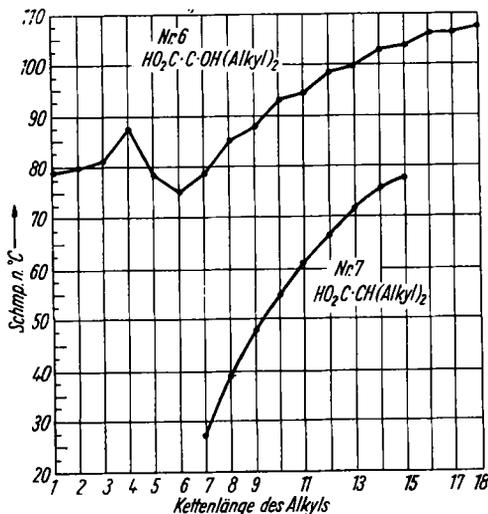
Da in bi-homologen Reihen das Molekulargewicht von jedem Partner zum nächsten um zweimal $CH_2 = 28$ zunimmt, im Gegensatz zu mono-homologen



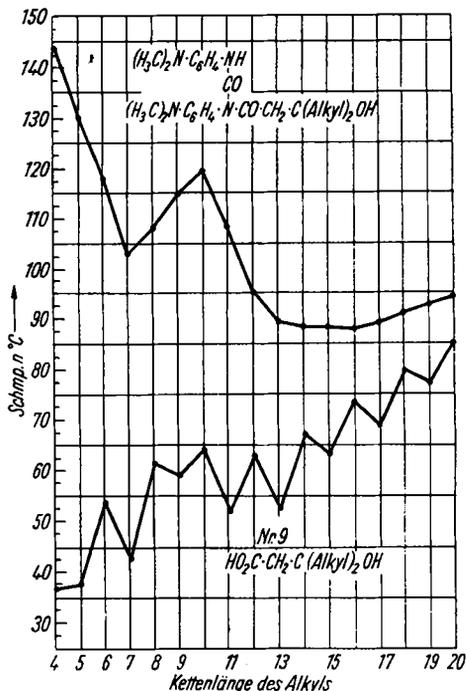
Abbild. 2*). Schmelzpunktskurven der bi-homologen Reihen der symm. Dialkyl-ketone (Nr. 4) und der Dialkyl-phenyl-methanole (Nr. 5)

⁸⁾ F. Baykut, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. C 18 [1954], im Druck.

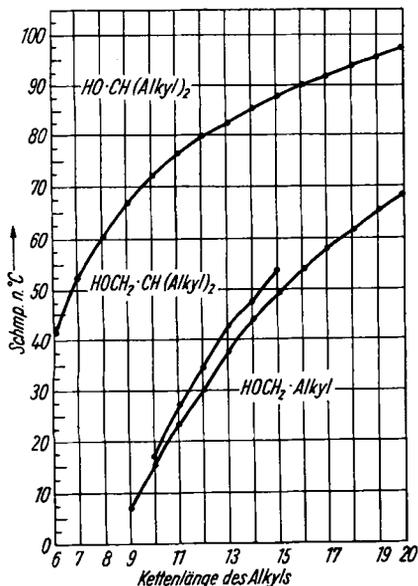
⁹⁾ F. L. Breusch, Chem. Ber. 86, 675 [1953].



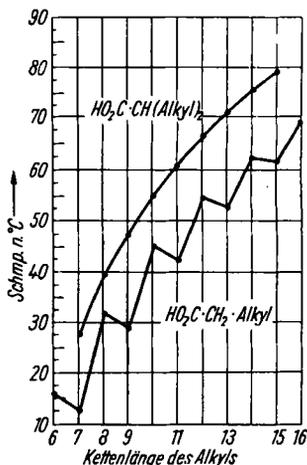
Abbild. 3*). Schmelzpunktskurven der bi-homologen Reihen der symm. Dialkylglykolsäuren (Nr. 6) und der Dialkyl-essigsäuren (Nr. 7)



Abbild. 4*). Schmelzpunktskurven der bi-homologen Reihen der symm. N,N'-Bis-[p-dimethylamino-phenyl]-ureide der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren (Nr. 8) und der freien 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren (Nr. 9)



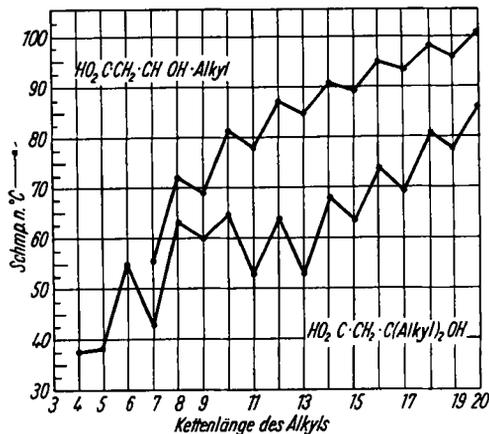
Abbild. 5*). Vergleich der Schmelzpunktskurven der bi-homologen Reihe 1 (Dialkyl-methanole) und 3 (2.2-Dialkyl-äthanole) mit der Reihe der einfachen primären Alkyl-carbinole (hier als Alkyl-methanole gerechnet)



Abbild. 6*). Vergleich der Schmelzpunktskurven der bi-homologen Reihe 7 (Dialkyl-essigsäuren) mit der Reihe der einfachen Fettsäuren (hier als Monoalkyl-essigsäuren gerechnet)

*) Die Zahlen der Abszisse bedeuten nicht die Länge des Moleküls, sondern zu Vergleichszwecken nur die Länge der Alkylketten.

Reihen, wo es jeweils nur um ein $\text{CH}_2 = 14$ zunimmt, sollte man einen wesentlich steileren Verlauf der bi-homologen Schmelzpunktskurve erwarten, als bei mono-homologen Reihen. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Schmelzpunktskurven bi-homologer Reihen liegen teils unter, teils bis zu 60° über den Kurven der entsprechenden mono-homologen Reihen, sind ihnen aber annähernd parallel (Abbild. 5, 6, 7). Das gilt auch dann, wenn im Falle des Vergleichs der Reihe der Dialkyl-essigsäuren mit der Reihe der gewöhnlichen Fettsäuren (Monoalkyl-essigsäuren, Abbild. 6), oder beim Vergleich der Reihen der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren mit der Reihe der 3-Oxy-3-monoalkyl-propionsäuren (= 3-Oxy-fettsäuren, Abbild. 7), die eine Reihe nicht alternierenden, die andere alternierenden Charakter zeigt.



Abbild. 7*). Vergleich der Schmelzpunktskurven der Reihe 9, der bi-homologen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren mit der Reihe der 3-Oxy-fettsäuren (hier als 3-Oxy-3-monoalkyl-propionsäuren gerechnet)

*) Die Zahlen der Abszisse bedeuten nicht die Länge des Moleküls, sondern zu Vergleichszwecken nur die Länge der Alkylketten.

Die annähernde Parallelität der entsprechenden homologen und bi-homologen Reihen hängt wohl damit zusammen, daß von einer gewissen Kettenlänge ab die beiden gleichen Alkyle des Moleküls sich im Gitter bei der Kristallisation parallel zueinander anordnen. So wird die Verlängerung der längsten Dimension des Moleküls, von der (als einem der vielen Faktoren) der Schmelzpunkt abhängt, durch zwei nebeneinander eingefügte CH_2 -Gruppen in den bi-homologen Reihen nicht größer, als durch eine eingefügte CH_2 -Gruppe in mono-homologen Reihen. Eine solche Parallelschichtung der Alkyl-Seitenketten von einer Alkyl-Kettenlänge von 8 C ab ist von Weitzel u. a.¹⁰⁾ durch Ausmessung des molekularen Raumbedarfs in monomolekularen Filmen von 2-Alkyl-stearinsäuren bewiesen worden.

Trotz Verfolgung einzelner bi-homologer Reihen bis zu einer Dialkyl-Länge von Di-*n*-eikosyl-, also bis zu Gesamtkettenlängen von 41 C, erreicht keine

¹⁰⁾ G. Weitzel, A. M. Fretzdorff u. W. Savelsberg, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285, 230 [1950].

unserer Kurven die Horizontale, das heißt einen definierten Schmelzpunktsendwert, der sich bei weiterem Fortschreiten in der bi-homologen Reihe nicht mehr ändert.

Die weitgehende Parallelität unserer bi-homologen Schmelzpunktsreihen mit den bisher bekannten mono-homologen Reihen, zusammen mit der Überlegung, daß sich die beiden gleichlangen Alkylreste parallel aneinanderlagern, so daß sich das Bündel der beiden Alkyle physikalisch wie eine einfache Alkylgruppe verhält, läßt vermuten, daß auch die bi-homologen Reihen einem Schmelzpunkts Grenzwert von 115–130° zulaufen, wie alle mono-homologen Reihen.

Die Ultrarotspektren all dieser Substanzen werden untersucht.

Der Badischen Anilin & Sodafabrik danke ich für die Besorgung von Fraktionen höherer Paraffin-Alkohole.

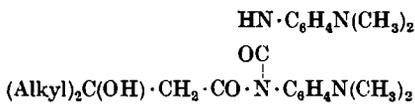
165. Friedrich L. Breusch, Emin Ulusoy und Fikret Baykut: Die bi-homologe Reihe der symm. 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren (VIII. Mitteil. über isomere und homologe Reihen*)

[Aus dem zweiten Chemischen Institut der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 12. Mai 1954)

Die bi-homologe Reihe der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren bis zur 3-Oxy-3.3-di-eikosyl-propionsäure wurde durch Reformatzky-Kondensation von Bromessigester mit symmetrischen Dialkylketonen dargestellt. Von allen Säuren wurden die N.N'-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ureide hergestellt.

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Reformatzky-Synthese¹⁾, die von uns schon zur Synthese von unsymmetrischen 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren verwendet worden ist²⁾, durch Kondensation von Bromessigester mit



Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-ureid der 3-Oxy-3.3-dialkyl-propionsäuren

Zink und symm. Dialkyl-ketonen die bi-homologe Reihe der symm. 3-Oxy-3.3-di-alkyl-propionsäuren, $(\text{Alkyl})_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, synthetisiert.

Um die Schmelzpunktsreihe einer weiteren bi-homologen Reihe zu erhalten, wurden durch Kondensation mit Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-carbodiimid nach F. Zetzsche und G. Röttger^{3,4)} die entsprechenden Diureide dargestellt.

* VII. Mitteil.: F. Breusch, Chem. Ber. 87, 1051 [1954], voranstehend.

¹⁾ S. Reformatzky, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 1210 [1887]; Referat: R. L. Shriner in R. Adams, Organic reactions, Vol. 1, S. 1 [1942].

²⁾ F. Baykut, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. C 18 [1954], im Druck; F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 286, 174 [1950].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1599, 2095 [1939].

⁴⁾ F. L. Breusch u. E. Ulusoy, Arch. Biochemistry 11, 489 [1946]; Ergänzung: ebenda 14, 189 unten [1947].