

mit Äther versetzt, wobei 68 mg (87%) Lactam vom Smp. 146,5–147,5° auskristallisierten.

Kondensationsversuche von N-Pyruvoyl-DL-phenylalanyl-DL-prolin-lactam (Ia) mit Säureamiden. Diese wurden mit 1-Cyclohexen-carbonsäureamid bzw. Acetamid in Essigester oder Chloroform sowie ohne Lösungsmittel unter Variierung der Reaktionszeit und Temperatur, ferner mit und ohne katalytische Mengen Trichloressigsäure durchgeführt. In den meisten Fällen konnten 80–90% der Ausgangsmaterialien neben wenig amorphen Produkten zurückgewonnen werden.

Die Analysen wurden teils von Herrn *E. Thommen*, Basel, teils von Herrn *A. Peisker*, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg, ausgeführt.

SUMMARY.

The thermal cleavage product $C_{17}H_{18}O_4N_2$ of ergotamine is shown to be an optically active form of N-pyruvoyl-phenylalanine-proline lactam (Ia), the inactive form of which has been synthesized. So far attempts to synthesize compounds related to ergotamine of type V by addition of amides to Ia have been unsuccessful.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel;
Wissenschaftliche Abteilung der
HACO-Gesellschaft AG., Gümligen-Bern.

94. Elektrochromatographische Trennung von Alkali- und Erdalkalisalzen

von *H. Seiler*, *K. Artz* und *H. Erlenmeyer*.

(13. III. 56.)

In früheren Mitteilungen¹⁾²⁾ berichteten wir über eine Methode die es erlaubt, Ionen der Alkali- und Erdalkaligruppe papierchromatographisch zu trennen und nachzuweisen. Als Nachweisreagens wurde Violursäure verwendet, die mit diesen Kationen, sofern sie als Salze schwächerer Säuren vorliegen, charakteristisch gefärbte Salze bildet. Lagen die zu analysierenden Ionen als Salze starker Säuren vor, so mussten sie mit Hilfe eines Anionenaustauschers in seiner Acetatform in die Acetate übergeführt werden.

Dieser umständliche und zeitraubende Austausch lässt sich, wie wir fanden, durch Verwendung einer elektrochromatographischen Arbeitsweise³⁾ umgehen, über die im folgenden berichtet werden soll. Die Methode gestattet zudem in vielen Fällen den Nachweis der im Salzgemisch vorhandenen Kationen und Anionen in einem Arbeitsgang.

¹⁾ *H. Seiler, E. Sorkin & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **35**, 120 (1952).

²⁾ *H. Erlenmeyer, H. v. Hahn & E. Sorkin*, *Helv.* **34**, 1419 (1951).

³⁾ *H. H. Strain & J. C. Sullivan*, *Analyt. Chemistry* **23**, 816 (1951); *G. Haugaard & T. D. Kroner*, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 2135 (1948).

Die zu analysierende Lösung wurde zunächst ca. 13 Std. aufsteigend chromatographiert; sodann wurde während 2 Std. unter gleichzeitiger Einwirkung eines zur Laufrichtung senkrechten elektrischen Feldes und schliesslich nochmals 2 Std. ohne Stromeinwirkung chromatographiert. Auf der der Kathode anliegenden Hälfte des Papiers können nun die Kationen, auf der anderen Hälfte die Anionen nachgewiesen werden.

Apparatur⁴): Im Chromatographietrog befindet sich — diagonal eingestellt — ein Glasrahmen. Zum Einspannen des Papiers (22×37 cm) dienen an beiden Seiten des Rahmens angeschmolzene Glasstäbe — einseitig plangeschliffen und auf der ganzen Länge mit je einem Pt-Draht als Elektrode versehen —, an welchen entsprechende, ebenfalls plangeschliffene Gegenstücke durch Spiralfedern festgehalten werden. Die das Lösungsmittel enthaltende Küvette ist am unteren Teil des Glasrahmens mittels Metallträger befestigt. Der geschliffene Trogdeckel ist mit 3 Bohrungen — zwei für die Stromleitung und eine zum Einfüllen des Lösungsmittelgemisches — versehen; die beiden Elektrodenbuchsen sind mittels Gummizapfen durch die Bohrungen geführt. Da die durch die Elektrophorese erzeugte Wärme einen erhöhten Dampfdruck erzeugt, ist es vorteilhaft, den Deckel zusätzlich zu beschweren.

Als Stromquelle diente ein Gleichrichter, der über einen Widerstand Spannungen von 75—600 Volt lieferte. Die besten Resultate wurden bei einer Spannung von 600 V erhalten. Die Stromstärke betrug hierbei anfangs ca. 7 mA und sank jeweils während der Elektrophorese auf 3—4 mA ab.

Vorbereitung der Chromatogramme: Das verwendete Papier (*Whatman* Nr. 1) wird zur Befreiung von Spuren Ca^{++} und Na^+ 3 Tage absteigend mit *n*-Butanol/Wasser/Eisessig (5:5:2) gewaschen⁵), 2 Std. bei 60° getrocknet, mit 1-n. Ammoniumacetat getränkt und nochmals gleich getrocknet. Aufgetragen werden mit einer Blutzuckerpipette⁶) ca. 0,005 cm³ Salzlösung auf einen in der Mitte zwischen den Elektroden, 2,5 cm über dem unteren Papierrand liegenden Punkt.

Entwicklung: Das so vorbereitete Chromatogramm wird in den beschriebenen Rahmen eingespannt und dieser in den Trog eingestellt. Der Trog wird geschlossen, das Lösungsmittel — abs. Äthanol/8-n. Essigsäure/1-n. Ammoniumacetat (8:1:1) — durch die entsprechende Deckelbohrung mittels eines Glasrohrs in die Küvette eingefüllt und die Bohrung mit einem Gummizapfen verschlossen. Man lässt ca. 13 Std. bei 20—22° laufen, legt dann während 2 Std. eine Spannung von 600 Volt an und lässt schliesslich noch weitere 2 Std. aufsteigen.

Man trocknet nun 2 Std. bei 60°, teilt das Papier in Laufrichtung in 2 Hälften und trocknet die an der Kathode befestigt gewesene Hälfte, die zum Nachweis der Kationen dient, zur Entfernung des störenden Ammoniumacetats nochmals ca. 15 Std. bei 100—120°.

Nachweis: a) Kationen. Man besprüht mit einer 0,1-n. wässrigen Lösung von Violursäure²) und trocknet 30 Min. bei 60°. Die Farbflecken werden im UV.-Licht oder auf einer von unten beleuchteten Mattscheibe umrandet und die R_F -Werte bestimmt.

b) Anionen. Die die Anionen enthaltende Chromatogrammhälfte wird (bei $R_F = 0,3$ und 0,6) in drei Teile geteilt. Der untere Teil enthält $\text{PO}_4^{''}$, der mittlere Cl' und Br' , der obere J' bzw. CNS' .

Zum Nachweis des $\text{PO}_4^{''}$ besprüht man mit folgender Lösung⁷): 5 cm³ 60-proz. HClO_4 , 10 cm³ 1-n. HCl , 25 cm³ 4-proz. Ammoniummolybdat und 60 cm³ dest. Wasser.

⁴) Konstruiert von Herrn *E. Lüscher*.

⁵) *H. Seiler, E. Sorkin & H. Erlenmeyer, Helv. 35, 2483 (1952)*.

⁶) Vgl. *H. F. Linskens, Papierchromatographie in der Botanik, Springer Berlin 1955, S. 21*.

⁷) *J. P. Ebel, Bull. Soc. chim. France 1953, 991*.

Nach dem Trocknen werden gelbe Flecken sichtbar. Cl' und Br' wurden durch Sprühen mit 0,1-n. Silbernitrat unter Zusatz von etwas Fluorescein, Auswaschen mit dest. Wasser und Trocknen im UV.-Licht nachgewiesen, J' durch Sprühen mit 3-proz. H₂O₂. Der entstehende violette Fleck muss sofort umrandet werden, da er beim Trocknen verschwindet. Rhodanid wird durch Sprühen mit angesäuertes 2-n. FeCl₃-Lösung nachgewiesen.

Versuchsergebnisse: Es wurden Chloride, Bromide, Jodide Rhodanide und Phosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle verwendet.

So wurde bei der Analyse einer Mischung von 193 γ Na₂HPO₄ · 2 H₂O, 152 γ KBr, 30 γ MgCl₂ und 242,9 γ KCNS das Bild Fig. 1 erhalten.

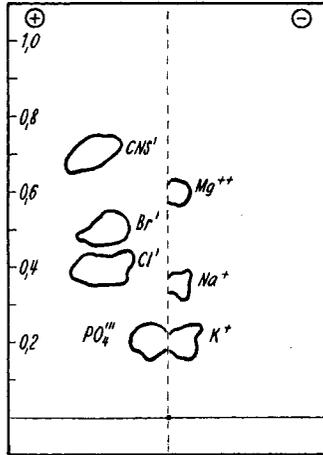


Fig. 1.

In der folgenden Tab. 1 sind die für die verwendeten Ionen gefundenen R_F-Werte zusammengestellt. Gemessen wurden hierbei nicht die Abstände vom Startpunkt, sondern von einer parallel zum unteren Papierrand durch diesen Punkt gezogenen Linie. Aus der Tabelle ist zu ersehen, welche Ionen nebeneinander nachgewiesen werden können.

Tabelle 1.
Gefundene R_F-Werte.

Ion	Mittelwert und mittlerer Fehler	Maximale Abweichung	Ion	Mittelwert und mittlerer Fehler	Maximale Abweichung
Li·	0,59 ± 0,005	± 0,02	Ba··	0,16 ± 0,020	± 0,02
Na·	0,33 ± 0,009	± 0,04	Cl'	0,40 ± 0,009	± 0,02
K·	0,18 ± 0,012	± 0,04	Br'	0,51 ± 0,011	± 0,03
Be··	0,79 ± 0,006	± 0,04	I'	0,69 ± 0,001	± 0,01
Mg··	0,58 ± 0,016	± 0,09	CNS'	0,71 ± 0,010	± 0,01
Ca··	0,42 ± 0,012	± 0,03	PO ₄ '''	0,18 ± 0,015	± 0,04
Sr··	0,27 ± 0,018	± 0,05			

Von den untersuchten Kationen konnten noch folgende Mengen nachgewiesen werden:

Li⁺ 10γ, Na⁺ 50γ, K⁺ 50γ; Ba²⁺ 15γ, Mg²⁺ 15γ, Ca²⁺ 25γ, Sr²⁺ 50γ, Ba²⁺ 50γ.

SUMMARY.

An electrochromatographic method for separation and identification of alkali and alkaline earth metals is described. Anions as Cl⁻, Br⁻, J⁻, CNS⁻ and PO₄³⁻ can be identified in the same step.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

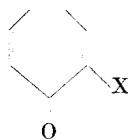
95. Untersuchungen in der Benztrypilium-Reihe.

III.¹⁾ 2,7-Polymethylen-4,5-benztropone

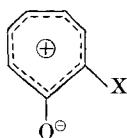
von Else Kloster-Jensen²⁾, N. Tarköy, A. Eschenmoser und E. Heilbronner.

(9. III. 56.)

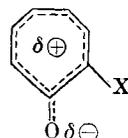
Für das Tropon (Cycloheptatrienon) (I) sowie für Substitutionsprodukte desselben (z. B. das Tropolon (II)) sind unter anderen von *W. v. E. Doering & F. L. Detert*³⁾, *H. J. Dauben & H. J. Ringold*⁴⁾ und von *T. Nozoe*⁵⁾ Formulierungen vorgeschlagen worden [(Ia ↔ Ib); (IIa ↔ IIb) bzw. I c; II c], die für das chemische und physiko-chemische Verhalten dieser Verbindungen repräsentativer sind als die klassischen Strukturformeln Ia und IIa allein.



Ia X = H
IIa X = OH



Ib X = H
IIb X = OH



Ic X = H
IIc X = OH

Dabei sind es im wesentlichen drei, für das Troponsystem typische Charakteristika, die durch die Formelschemata (Ia ↔ Ib) bzw. I c zum Ausdruck gebracht werden sollen:

A) Die relativ zur theoretisch für ein hypothetisches Cycloheptatrienon Ia zu erwartende, beträchtliche Delokalisierungsenergie und

¹⁾ I. Teil: *W. H. Schaeppi, R. W. Schmid, E. Heilbronner & A. Eschenmoser*, *Helv.* **38**, 1874 (1955); II. Teil: *H. H. Rennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser*, *Chemistry & Ind.* **1955**, 415.

²⁾ Die vorliegende Arbeit ist ein Teil der Dissertation von *Else Kloster-Jensen*, ETH., Zürich 1956 (im Druck).

³⁾ *W. v. E. Doering & F. L. Detert*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 876 (1951).

⁴⁾ *H. J. Dauben jr. & H. J. Ringold*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 876 (1951).

⁵⁾ *T. Nozoe*, *Nature* **167**, 1055 (1951).