

148. Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie IV¹⁾.

Retentionschromatogramme durch Bildung schwerlöslicher Salze

von B. Erdem und H. Seiler.

(31. V. 56.)

Nach *Th. Wieland*²⁾ lässt sich die Retentionsanalyse mit Verbindungen durchführen, die z. B. mit Cu⁺⁺-Ionen Komplexe ausbilden, die in dem verwendeten Lösungsmittel schwerlöslich sind. Es schien uns nun von Interesse zu untersuchen, ob auch schwerlösliche Metallsalze organischer Verbindungen, die keine Komplexbildner sind, sich bei der Retentionschromatographie ähnlich verhalten.

Wir trugen an der Startlinie Stearinsäure (I), Laurinsäure (III), Capronsäure (V) und Benzoesäure (VII) und zum Vergleich jeweils daneben die komplexbildenden entsprechenden Hydroxysäuren (II, IV, VI, VIII) auf und setzten dem Lösungsmittel, Dioxan-Wasser 70:30, 0,1% Kupferacetat und etwas Eisessig zu. Das nach 75minütiger Laufzeit und Sichtbarmachen der Cu-Front mit Rubeanwasserstoff erhaltene Bild ist in Fig. 1 wiedergegeben.

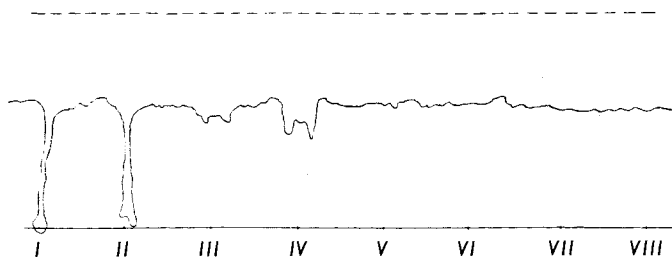
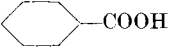
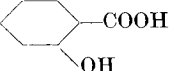


Fig. 1.

I	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	II	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$
III	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	IV	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$
V	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	VI	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHOH}\cdot\text{COOH}$
VII		VIII	

Nach längerer Laufzeit (3 Std.) waren nur noch die von I, II und IV verursachten Lücken in der Cu-Front sichtbar.

Versuche mit Bleiacetat an Stelle von Kupferacetat als Metallion, bei welchen die Bleifront durch Sprühen mit Ammoniumsulfid sichtbar gemacht wurde, ergaben ein identisches Bild.

¹⁾ III: B. Erdem & B. Prijs, *Helv.* **39**, 1218 (1956).

²⁾ Vgl. *Th. Wieland & U. Feld*, *Angew. Chem.* **63**, 258 (1951).

Zum Vergleich wurde die Löslichkeit der Kupfer- und Bleisalze der verwendeten Säuren im gleichen Lösungsmittelgemisch in Reagenzglasversuchen durch Zusatz von Cu- und von Pb-Acetat qualitativ ermittelt: Mit Stearinsäure (I), α -Hydroxystearinsäure (II) und α -Hydroxylaurinsäure (IV) erfolgte sofortige und vollständige Fällung der Cu- und Pb-Salze, während die Salze von Laurinsäure (III) sich erst nach längerem Stehen in Form feiner Nadeln abschieden; die übrigen Säuren zeigten keinerlei Niederschlagsbildung.

Entsprechend sind die bei der Retentionschromatographie mit I, II und IV erhaltenen Lücken deutlich ausgeprägt, während mit III nur noch eine schwache und mit den übrigen Verbindungen keine charakteristischen Lücken mehr erhalten wurden.

In einem anderen Lösungsmittelsystem, Alkohol/0,01-n. Essigsäure 80:20, ergab die Chromatographie mit Cu-Zusatz ein ähnliches Resultat; I und II ergaben tiefe Lücken in der Cu-Front, IV nur eine ganz geringe Lücke, während III ohne jeden Einfluss blieb.

In weiteren Lösungsmittelgemischen, wie mit 0,01-n. Essigsäure gesättigtem Chloroform oder Tetrahydrofuran/Wasser 90:10 + etwas Eisessig, waren die Rf-Werte der Cu-Front sehr gering. Die untersuchten Säuren liefen sämtlich unmittelbar an der Lösungsmittelfront und verursachten daher an der Cu-Front keinerlei sichtbare Änderung.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine wertvollen Ratschläge.

SUMMARY.

Retention chromatographic analysis of carboxylic acids and of hydroxy carboxylic acids was studied. Retention depends on the solubility of the formed metal salts rather than on complex formation.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

149. Synthese der L-(–)- β -Methoxy-adipinsäure aus L-(–)-Äpfelsäure¹⁾.

Steroide 9. Mitteilung²⁾

von **K. Brenneisen**, **Ch. Tamm** und **T. Reichstein**.

Herrn Prof. *K. Freudenberg* nachträglich zum 70. Geburtstag gewidmet³⁾.

(31. V. 56.)

Zur Abklärung der absoluten Konfiguration der Steroide haben *Bergström*⁴⁾ sowie *Bergström* u. Mitarb.⁵⁾ Calciferol₂ über seinen Methyläther (I) oxydativ zu β -Methoxy-adipinsäure (II) abgebaut. Sie isolierten die linksdrehende Säure⁴⁾ 5) in optisch reiner Form⁵⁾ 6).

¹⁾ Auszug aus Diss. *K. Brenneisen*, Basel, die demnächst erscheint.

²⁾ 8. Mitteilung; *P. Striebel & Ch. Tamm*, Helv. **37**, 1094 (1954).

³⁾ Das Manuskript konnte leider nicht mehr rechtzeitig für die Festschrift (Chem. Ber. **89**, 169–588 (1956)) fertiggestellt werden.

⁴⁾ *S. Bergström*, Helv. **32**, 3 (1949).

⁵⁾ *S. Bergström, A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **32**, 1617 (1949).

⁶⁾ Synthese der zwei optisch aktiven Formen durch Racematspaltung vgl. *A. Lardon & T. Reichstein*, Helv. **32**, 1613 (1949).