

Kristallisation der Säure wurde das Perkolat im Vakuum bis zur beginnenden Trübung eingengt. Smp. und Misch-Smp. mit 5-Formylbrenzschleimsäure, die aus Galakturonsäure mit konz. H_2SO_4 erhalten wurde, 208°.

Reduktion der 5-Formylbrenzschleimsäure: 28 mg 5-Formylbrenzschleimsäure, in 50 cm³ Wasser gelöst, wurden mit 0,1-n. NaOH neutralisiert, dann mit 70 mg NaBH_4 versetzt. Nach 15 Min. wurde die Lösung über *Dowex 50* perkoliert, filtriert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in abs. Äther geschüttelt und die filtrierte Ätherlösung wiederum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig warmem Wasser gelöst. In der Kälte fiel in feinen farblosen Nadelchen 5-Hydroxymethylbrenzschleimsäure aus. Smp. 163° (Zersetzung) (Literatur¹⁹) 162—163°, 166—167° (Zers.).

Die Mikroanalysen wurden von *A. Bernhardt*, Mikroanalytisches Laboratorium im *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung*, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten* des Bundes ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

SUMMARY.

5-Carboxy-2-furfural is formed in a few minutes by the action of conc. sulfuric acid on D-galacturonic acid. This substance seems to be mainly responsible for *Dische's* colour reaction of hexuronic acids with sulfuric acid and carbazole.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁹) *A. P. Dunlop & F. N. Peters*, *The Furans*, New York 1953, S. 555.

246. Stabilität und Kinetik bei Komplexbildungsreaktionen.

VII¹). Zur Bildungsgeschwindigkeit von Tetraphenylporphinkomplexen

von *S. Fallab* und *H. Erlenmeyer*.

(30. X. 56.)

Wir haben in einer vorangegangenen Mitteilung²) über Versuche berichtet, aus denen hervorgeht, dass Dipyridyl als Komplexbildner mit Cu^{2+} und Fe^{2+} zuerst den weniger stabilen Eisenkomplex bildet, der dann nach einigen Std. in den stabilen Kupferkomplex umgeformt wird. Im Anschluss an diese Versuche haben wir noch Angaben über das Verhalten von Tetraphenylporphin in Dioxan-Methanol gegenüber Mg^{2+} und Cu^{2+} mitgeteilt. Die spektrophotometrischen Messresultate einer Reaktion von Cu^{2+} mit Tetraphenylporphin in Gegenwart von

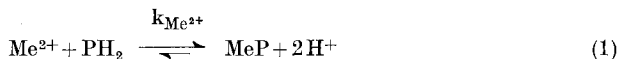
¹) VI: *K. Bernauer, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **39**, 1993 (1956).

²) *H. Braum, S. Fallab & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **39**, 1486 (1956).

Mg²⁺ wurden infolge eines Versehens³⁾ falsch interpretiert. Mit den in Fig. 1 jener Arbeit wiedergegebenen Kurven wurde der Aufbau des Kupferkomplexes und der Verbrauch des freien Porphins und nicht der Austausch eines Mg²⁺-Porphinkomplexes erfasst.

Für eine eingehende Untersuchung der kinetischen Vorgänge, die zur Ausbildung bzw. Umbildung von Porphinkomplexen führen, war es erwünscht, das in diesen ersten Versuchen benutzte Lösungsmittel, Dioxan-Methanol, durch ein gepuffertes System zu ersetzen. Wir haben festgestellt, dass die Kombination Dioxan-Methanol-Wasser- α -Picolinperchlorat-NaClO₄ die Bedingungen: Pufferung, Löslichkeit aller Komponenten und spektrophotometrisch messbare Reaktionsgeschwindigkeiten erfüllt.

Die Aufbaugeschwindigkeiten (1), (2) der Acidokomplexe des Tetraphenylporphins (abgekürzt PH₂) sind in diesem System bedeutend kleiner als in wasserfreiem Dioxan-Methanolgemisch.



$$d(\text{MeP})/dt = k_{\text{Me}^{2+}} [\text{Me}^{2+}] [\text{PH}_2] \quad (2)$$

Durch spektrophotometrische Verfolgung der Reaktionen von Tetraphenylporphin mit Zn(ClO₄)₂ und Cu(ClO₄)₂ bei Zimmertemperatur bestimmten wir $k_{\text{Zn}^{2+}}$ zu 10² Std.⁻¹ und $k_{\text{Cu}^{2+}}$ zu 2,5 · 10³ Std.⁻¹. Die Bildung eines Mg²⁺-Porphinkomplexes konnte bei unsern Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden⁴⁾.

Experimentelles.

Picolinpuffer: Ein Gemisch aus 50 cm³ Dioxan⁵⁾, 37 cm³ absolutem Methanol, 12,5 cm³ H₂O und 0,25 cm³ α -Picolin (über NaOH destilliert) wurde durch Zugabe von 10-proz. HClO₄ auf ein pH von 4,5 gebracht. Dieser pH-Wert, der mittels einer mit einem wässrigen System geeichten Glaselektrode gemessen wurde, stellt nur ein Standardpotential dar und kann nicht mit andern H⁺-Aktivitäten verglichen werden.

Die Messlösungen setzten sich zusammen aus 20 cm³ Puffer, 10 cm³ 10⁻⁴-m. Porphin in Dioxan, 10 cm³ 10⁻⁴-m. oder 10⁻³-m. Me(ClO₄)₂ in abs. Methanol, 5 cm³ 10⁻⁴-m. NaClO₄ in abs. Methanol und 5 cm³ Dioxan. Alle Lösungen waren demnach 10⁻²-m. an α -Picolin, 10⁻²-m. an NaClO₄ und 2 · 10⁻⁵-m. an Tetraphenylporphin.

Die Temperatur betrug 20 ± 2°. Der Einfluss der NaClO₄-Ionenstärke auf die Reaktionsgeschwindigkeiten war gering. Im vorliegenden System liegen die Absorptionsmaxima

³⁾ Herrn *Braun*, der diese früheren Versuche durchgeführt hat, ist bei der Übernahme der λ_{max} -Werte des Tetraphenylporphins und des Mg²⁺-Porphin-Komplexes aus der Literatur eine Verwechslung unterlaufen, so dass die Bande bei 5100 Å irrtümlicherweise dem Mg²⁺-Komplex zugeordnet wurde.

⁴⁾ *G. D. Dorough, J. R. Miller & F. M. Huennekens*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4315 (1951).

⁵⁾ Dioxan gereinigt nach *Hess & Frahm*, Produkt der *Fluka AG*, Buchs/SG.

der Hauptbanden für Tetraphenylporphin bei 5110 Å, für CuP bei 5400 Å und für ZnP bei 5520 Å⁶).

SUMMARY.

The kinetics of complex formation of Cu²⁺-tetraphenylporphine in the presence of Mg²⁺, described in a previous paper, are discussed. The rate of formation of Cu²⁺- and of Zn²⁺-tetraphenylporphine has been determined in a buffered system.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

⁶) Über die Lage der Absorptionsmaxima in andern Lösungsmitteln vgl. ⁴).

247. Die papierchromatographische Trennung der Mutterkornalkaloide

von R. Schindler und A. Bürgin.

(6. X. 56.)

Aus Extrakten von *Secale cornutum* sind bis jetzt neben 2 wasserlöslichen 10 wasserunlösliche Alkaloide isoliert worden, welche trotz ihrer engen konstitutionellen Verwandtschaft in ihrer pharmakologischen Wirksamkeit grosse Unterschiede aufweisen, vor allem wenn man die linksdrehenden Abkömmlinge der Lysergsäure mit den betreffenden isomeren rechtsdrehenden Abkömmlingen der Isolysergsäure vergleicht. Andererseits beruhen die empfindlichen chemischen Bestimmungsmethoden für diese Alkaloidgruppe auf gemeinsamen Reaktionen oder Eigenschaften der Lysergsäure und Isolysergsäure; somit ist für die chemische Bestimmung der Zusammensetzung eines Mutterkornalkaloidgemisches, wie sie für die Arzneimittelkontrolle wünschbar wäre, eine quantitative Auftrennung in die einzelnen Alkaloide notwendig.

Für Auftrennungen von Mutterkornalkaloidgemischen im Mikromaßstab ist in mannigfacher Weise die Papierchromatographie und die Chromatographie mit Cellulosesäulen herangezogen worden, ohne dass indessen mit den bisher beschriebenen Methoden eine vollständige Auftrennung der 10 wasserunlöslichen Alkaloide gelungen wäre.

So verwendeten *Brindle, Carless & Woodhead*¹), *Carless & Woodhead*²), *Berg*³) sowie *Carless*⁴) gepuffertes Chromatographiepapier bzw. gepufferte Cellulosesäulen als stationäre

¹) *H. Brindle, J. E. Carless & H. B. Woodhead, J. Pharm. Pharmacol.* **3**, 793 (1951).

²) *J. E. Carless & H. B. Woodhead, Nature* **163**, 203 (1951).

³) *A. M. Berg, Pharm. Weekbl.* **86**, 900 (1951).

⁴) *J. E. Carless, J. Pharm. Pharmacol.* **5**, 883 (1953).