

*2-Nitrophenylelessigsäure (1a) aus (2b)*. Roher 2-Nitrophenylmalonsäure-diäthylester (2b) aus einem analogen Ansatz wurde in 125 ml Eisessig und 125 ml 20-proz. Salzsäure gelöst und 15 Std. unter Rückfluss (Badtemp. 140°) gekocht. Der durch Eindampfen im Vakuum bei ca. 60° erhaltene kristalline Rückstand wurde zwischen Äther und 2N KHCO<sub>3</sub>-Lösung verteilt. Durch Ansäuern des Hydrogencarbonat-Extraktes und Ausäthern wurden 18 g (51% bezogen auf 2-Chlornitrobenzol) rohe Säure (1a) erhalten.

*6-Chlor-2-nitro-phenylelessigsäure (14)*. Eine Lösung von 19,9 g (0,51 Mol) Kalium in 430 ml tert.-Butanol wurde mit 82 g 0,51 Mol Malonsäure-diäthylester und 47 g (0,245 Mol) 2,3-Dichlornitrobenzol (12) in 40 ml heissem tert.-Butanol versetzt. Nach 20-stündigem Kochen unter Rückfluss und Rühren wurde die Hauptmenge des tert.-Butanols, zuletzt in Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der in Form von 112 g rotgefärbtem Öl zurückbleibende rohe Ester (13) liess sich nicht ohne Zersetzung destillieren und wurde deshalb direkt hydrolysiert.

Zu diesem Zweck wurde er 24 Std. mit 600 ml Eisessig und 400 ml 20-proz. Salzsäure unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand zwischen Äther und 2N KHCO<sub>3</sub>-Lösung verteilt. Der Hydrogencarbonat-Extrakt lieferte nach Ansäuern und Ausäthern 44,3 g (84% bezogen auf (12)) schwach braun gefärbte 6-Chlor-2-nitrophenylelessigsäure (14). Aus Aceton-Wasser unter Zusatz von Aktivkohle fast farblose Kristalle, Smp. 190-192° (Lit.<sup>13</sup>) 192-193°).

Die Analysen wurden teils von Herrn E. THOMMEN, teils im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Leitung Dr. H. GYSEL) ausgeführt.

#### SUMMARY

Chlorobenzenes activated by a single nitro group in the ortho position undergo smooth nucleophilic substitution by the potassium salts of ethyl cyanoacetate and ethyl malonate in tert.-butanol as solvent. The 2-nitrophenyl malonic ester derivatives (2a) and (2b) so obtained are easily converted into 2-nitrophenyl acetic acid and derivatives of oxindole and indole respectively.

Institut für organische Chemie der Universität Basel

## 208. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

5. Mitteilung

### Dünnschicht-Chromatographie von Anionen: Phosphate

von H. Seiler

(26. VIII. 61)

In einer vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> berichteten wir über die Trennung und Identifizierung von Halogenid-Ionen. Es schien uns nun von Interesse, als nächstes die Trennung und Identifizierung von Anionen der Säuren des Phosphors mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zu untersuchen.

Wie bei den Halogenid-Ionen konnten wir auch hier feststellen, dass zur Trennung von Anionen die Fließmittel bedeutend polarer sein müssen als zur Trennung von Kationen.

<sup>1)</sup> H. SEILER & T. KAFFENBERGER, *Helv. 44*, 1282 (1961).

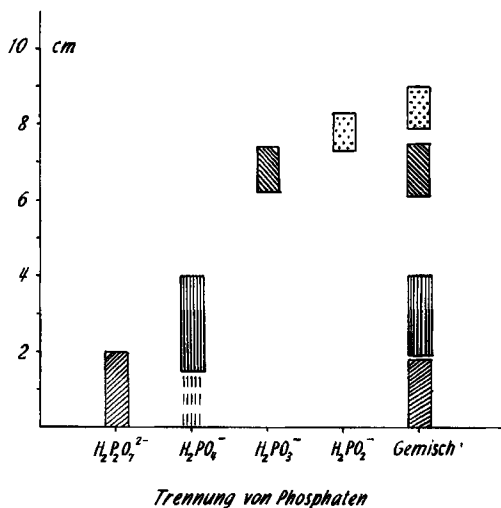
Es zeigte sich bei unseren Versuchen, dass sich beim Arbeiten mit den üblichen Kieselgel-Gips-Schichten unlösliches Calciumphosphat bildet, welches die Trennung verschiedener Phosphorsäure-Anionen verunmöglicht. Es wurde daher wie zur Trennung der Alkali-Kationen auf Kieselgel-Stärke-Schichten<sup>2)</sup> gearbeitet.

Verwendet wurden Natrium-Salze der Pyro- und Orthophosphorsäure, sowie der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure.

Wir untersuchten sowohl saure als basische Fließmittelsysteme. Bei Verwendung saurer Fließmittel – wechselnde Mengen von Trichloressigsäure in verschiedenen Alkoholen – konnte eine gewisse Wanderung beobachtet werden, jedoch war die Auftrennung des Gemisches der Anionen unbefriedigend.

In ammoniakalisch-alkoholischen Fließmitteln wurden gute Trennungen erzielt. Die besten Ergebnisse ergab mit Trichloressigsäure abgepuffertes  $\text{NH}_3$ . Von den verwendeten Alkoholen zeitigten die Systeme mit Methanol die besten Resultate und vor allem die geringsten Laufzeiten. Als bestes Fließmittel erwies sich ein Gemisch aus Methanol: konz.  $\text{NH}_3$ :10-proz. Trichloressigsäure: Wasser = 50:15:5:30.

Die Phosphorsäuren-Anionen wurden mittels Ammoniummolybdat und Zinn(II)-chlorid nachgewiesen (blaue Flecken).



Herrn Prof. H. ERLNMEYER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit.

**Experimentelles.** – *Herstellung der Schichten:* 28 g gereinigtes Kieselgel G<sup>2)</sup> werden mit 2 g Reisstärke innig verrieben, mit 50 ml dest. Wasser angerührt und mit 10 ml dest. Wasser verdünnt. Die angegebene Menge reicht für 5 Platten 20 × 20 cm. Nachdem das Wasser auf den Schichten abgebunden ist, werden die Platten während 2 Std. im Trockenschrank bei 120° getrocknet und darauf im Exsikkator über Calciumchlorid aufbewahrt.

*Auftragelösungen:* 0,1M Lösungen von  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3 + 2,5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sowie eine Mischung gleicher Teile obiger Lösungen. Aufgetragen wurden je 0,001 ml der Einzellösungen und 3mal 0,001 ml der Mischung.

*Fließmittel:* 50 ml Methanol, 15 ml konz. Ammoniak, 5 ml 10-proz. Trichloressigsäure und 30 ml dest. Wasser.

*Laufzeit:* 50–60 Min.

<sup>2)</sup> H. SEILER & W. ROTHWEILER, Helv. 44, 941 (1961).

*Nachweis:* Die getrockneten Platten werden nacheinander mit 1-proz. wässrigem Ammoniummolybdat und 1-proz. Zinn(II)-chlorid in 10-proz. Salzsäure besprüht. Es resultieren blaue Flecken; beim Hypophosphit tritt die Blaufärbung erst nach einiger Zeit ein.

## SUMMARY

The thin layer method is applied to the separation and identification of the anions of several oxoacids of phosphorus.

Institut für Anorganische Chemie  
Universität Basel

### 209. Die diamagnetische Anisotropie der C–C-Einfachbindung. Eine Abschätzung auf Grund der Protonenresonanzspektren von 5 $\alpha$ - und 5 $\beta$ -Androstan

von R. F. Zürcher

(26. VIII. 61)

**Einleitung.** – Verschiedenartig gebundene Wasserstoffatome einer Molekel werden in einem äusseren Magnetfeld durch die das Proton unmittelbar umgebenden Elektronen, sowie durch die weiter entfernten Elektronenverteilungen unterschiedlich abgeschirmt. Die Differenz zweier solcher Abschirmungen ist die im Kernresonanzspektrum beobachtete Verschiebung (chemical shift). Da ein Kenntnis des Zusammenhanges zwischen chemischer Verschiebung und Bau der Molekel für die Strukturaufklärung unbekannter Verbindungen sehr wichtig ist, wäre ein quantitatives Verständnis für das Zustandekommen der Abschirmung wertvoll. Wir sind von diesem Ziel, vor allem bei den in der Molekel gebundenen Wasserstoffatomen noch ziemlich weit entfernt. Es ist daher notwendig, die einzelnen zur Abschirmung beitragenden Effekte besonders zu betrachten, ihre Grösse experimentell festzulegen und mit der Theorie zu vergleichen. Einer dieser Beiträge stammt bei organischen Molekeln von den an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung beteiligten Elektronen. Die Differenz zwischen der diamagnetischen Suszeptibilität in der Richtung der C–C-Bindung und senkrecht dazu (Anisotropie) gibt Anlass zu einem "long range" Effekt und führt, je nach Distanz und räumlicher Anordnung dieser C–C-Bindungen, zu unterschiedlichen Abschirmungen jedes Protons. Es ist das Ziel dieser Arbeit, eine Abschätzung dieser Grösse zu geben.

**Zur Berechnung der Abschirmkonstanten.** – Befindet sich eine Molekel in einem homogenen Magnetfeld der Feldstärke  $\vec{H}$ , so wird am Orte jedes einzelnen Atomkernes ein kleines zusätzliches Magnetfeld  $\vec{H}'$  induziert:

$$\vec{H}' = -\sigma \cdot \vec{H}. \quad (1)$$

Der durch (1) definierte Tensor 2. Stufe  $\sigma$  wird die magnetische Abschirmung genannt<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>. Diese ist im allgemeinen unterschiedlich am Orte der verschiedenen

<sup>1)</sup> J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York 1959, p. 167–183.

<sup>2)</sup> H. M. McCONNELL, J. chem. Physics 27, 226 (1957).