

2-(2'-Chinoly)-4-methyl-oxazol (VIIe). 6 g Azomethin VIe liess man langsam zu einer vorgekühlten Lösung von 8,5 g P_2O_5 in 4 ml konz. H_2SO_4 tropfen – die Temperatur darf hierbei nicht über 0° steigen – und erwärmte dann ca. 30 Min. auf 120° . Nach dem Abkühlen goss man die dunkelbraune Reaktionsmischung auf 300 g Eis, neutralisierte unter Kühlung mit konz. NH_4OH , machte mit Na_2CO_3 alkalisch und destillierte das bräunliche Produkt mit Wasserdampf. Das Destillat, ca. 5 l, wurde mit konz. HCl angesäuert, im Vakuum auf ca. 200 ml eingeengt, mit K_2CO_3 gesättigt und über Nacht im KUTSCHER-STEUDEL-Apparat mit Äther extrahiert. Der feste Ätherrückstand wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Smp. $108-110^\circ$. Keine Farbreaktion mit Fe^{2+} .

$C_{13}H_{10}ON_2$ Ber. N 13,33% Gef. N 12,80%

Pikrat (aus Äthanol): dunkelgelbe Kristalle vom Smp. $191-194^\circ$.

$C_{19}H_{13}O_8N_5$ Ber. C 51,94 H 2,98 N 15,94% Gef. C 52,01 H 3,00 N 16,05%

Die Mikroanalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel (Drs. H. Gysel und W. Padowetz).

SUMMARY

Pyridyl- and quinolyloxazoles have been synthesized by cyclodehydrogenation of azomethines of the corresponding heterocyclic aldehydes.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

43. Anorganische Dünnschicht-Chromatographie

6. Mitteilung

Theoretische Betrachtungen zur Dünnschicht-Chromatographie von Kationen

von H. Seiler

(7. XII. 61)

In vorhergehenden Mitteilungen¹⁾ berichteten wir über die Trennung und Identifizierung von anorganischen Kationen mittels Dünnschicht-Chromatographie.

Um Anhaltspunkte über die hierbei wirksamen Faktoren zu gewinnen, führten wir weitere Versuche durch. So wurden Cu-, Co- und Ni-Salze in Aceton als Fließmittel einmal unter Zusatz von steigenden Mengen wässriger Salzsäure, weiterhin von wässriger Perchlorsäure und sodann von dest. Wasser chromatographiert.

Bei einer ersten Versuchsreihe unter Zusatz steigender Volumina 1N Salzsäure zeigte sich, dass kleinere Mengen Salzsäure lediglich bei Cu^{2+} -Ionen eine merkliche Wanderung bewirkten. Steigt die Salzsäuremenge, so beginnen auch Co^{2+} und Ni^{2+} zu wandern. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der drei Kationen sind im allgemeinen deutlich verschieden ($Cu > Co > Ni$, s. Fig. 1a).

Bei einem Zusatz von 20% wässriger 1N Salzsäure weisen jedoch alle drei Kationen den gleichen R_f -Wert auf.

¹⁾ H. & M. SEILER, *Helv.* 43, 1939 (1960); 44, 939 (1961); H. SEILER & W. ROTHWEILER, *ibid.* 44, 941 (1961).

Bei einer analog durchgeführten Versuchsreihe wurde das Volumen der zugesetzten Säure und damit der Wassergehalt des Fließmittels konstant gehalten, jedoch deren Konzentration variiert. Auch in diesem Fall ergab sich die deutliche Sequenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der Kationen $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$ (Fig. 1b).

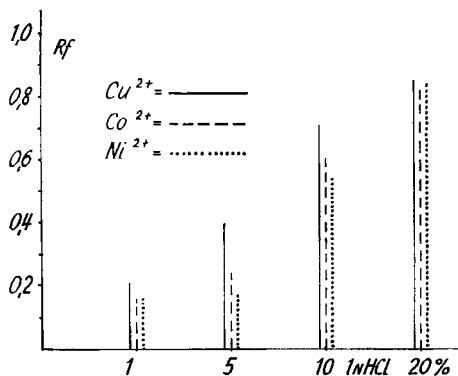


Fig. 1a: R_f -Werte von Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} in Aceton mit steigenden Mengen von 1 N HCl

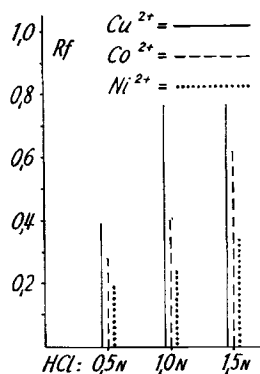


Fig. 1b: R_f -Werte von Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} in Aceton, versetzt mit HCl steigender Konzentration

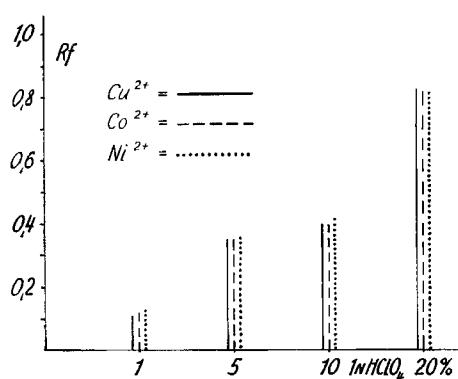


Fig. 1c: R_f -Werte von Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} in Aceton mit steigenden Mengen 1 N HClO_4

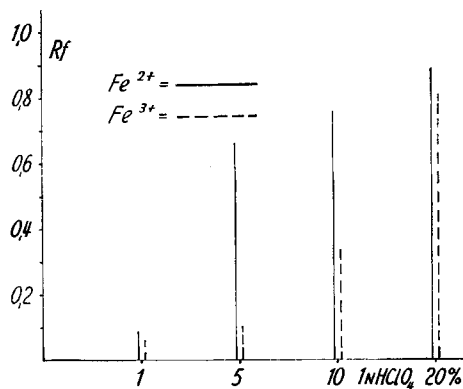


Fig. 1d: R_f -Werte von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Aceton mit steigenden Mengen 1 N HClO_4

In analogen Versuchen mit steigenden Mengen 1 N Perchlorsäure zeigten alle drei Kationen unabhängig von der Säurekonzentration immer annähernd den gleichen R_f -Wert. Bei einem Zusatz von 20% 1 N Perchlorsäure findet man für alle drei Kationen den gleichen R_f -Wert wie beim Versuch mit 20% 1 N Salzsäure (Fig. 1c).

Bei der Versuchsreihe mit dest. Wasser wies hingegen keines der drei Kationen eine merkliche Wanderung auf.

Weiterhin führten wir analoge Versuchsreihen mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen durch. Hierbei unterschieden sich Fe^{2+} und Fe^{3+} bei den Versuchen unter Zusatz von wässriger Salzsäure nur wenig in den R_f -Werten, bei den Versuchen mit Perchlorsäure (Fig. 1d) jedoch sehr stark.

Diese experimentellen Befunde lassen sich zwanglos auf Grund folgender Überlegungen deuten.

Wie UMLAND & KIRCHNER²⁾ bei der Säulenchromatographie feststellten, wirkt Kieselgel als Kationen-Austauscher. Aus diesem Grund weisen bei den Versuchen mit Perchlorsäure die drei Kationen Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} ungefähr den gleichen Rf-Wert auf. Die Wanderung wird in diesem Falle nur durch den Austauschprozess in Abhängigkeit vom pH und der Ladung der Ionen bestimmt. Der Einfluss der Ladung wird durch die Versuche mit Fe^{2+} und Fe^{3+} ersichtlich, wo bei Zusatz von Perchlorsäure die Rf-Werte sich stark unterscheiden. Bei Zusatz von Salzsäure ist infolge Bildung der anionischen Chlorokomplexe nahezu kein Unterschied in den Rf-Werten festzustellen. Fe^{3+} wird sehr viel stärker an die Schicht gebunden.

Da sich in salzsaurem Medium die Chlorokomplexe der Kationen ausbilden³⁾ – im Gegensatz hierzu wirkt das Perchlorat-Ion nicht als Ligand –, die ursprünglichen Kationen also als negativ geladene Anionen vorliegen, ist der Kationen-Austauscher-Charakter des Kieselgels zumindest bei den Versuchen mit grösserer Salzsäurekonzentration nicht von Bedeutung. Die Verteilung erfolgt hier in der Reihenfolge der Stabilitäten der Chlorokomplexe, da die Konzentration der Cl^- -Ionen im Fliessmittel von unten nach oben kontinuierlich abnimmt, was die Gleichgewichtslage der Komplexbildungsreaktion beeinflusst. Für die Rf-Werte gilt dementsprechend $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Diese Befunde lassen weiterhin verstehen, dass auch im Falle zweier Kationen, welche einzeln aufgetragen sehr ähnliche Rf-Werte aufweisen, eine Trennung stattfinden kann, indem sie sich gegenseitig verdrängen, so dass das tiefer liegende das höher liegende vor sich schiebt; es treten keine Überlappungen auf; zwischen den Flecken dieser Ionen bilden sich sogar unbesetzte Zonen. Dies wäre so zu verstehen, dass durch Beladen des Austauschers mit einem Kation H^+ -Ionen abgegeben werden, was an der Grenzzone des von diesem Kation besetzten Fleckens eine pH-Erniedrigung bewirkt. Die so freigewordenen H^+ -Ionen schieben nun das Kation mit geringerer Bindung zur Schicht vor sich her⁴⁾.

In einer weiteren Versuchsreihe untersuchten wir den Einfluss der organischen Komponente im Fliessmittel auf das chromatographische Verhalten der Kationen. Es wurden Dioxan, Tetrahydrofuran, n-Butanol, iso-Propanol, n-Propanol, Aceton, Äthanol und Methanol jeweils mit einem Gehalt von 10% 1 N Salzsäure einerseits und 10% 1 N Perchlorsäure andererseits untersucht.

Hierbei zeigte sich bei den Versuchen mit Salzsäure in allen untersuchten Fliessmitteln – mit Ausnahme von Methanol – die gleiche Reihenfolge der Rf-Werte: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Im Versuch mit Methanol weisen alle drei Kationen den gleichen Rf-Wert auf (Fig. 2a).

Bei den Versuchen mit Perchlorsäure und den gleichen Fliessmitteln war eine analoge Reihenfolge nicht feststellbar. Die Selektivität des Ionenaustauschers kann von der Art des verwendeten Solvens sehr stark beeinflusst werden, wie SANSONI⁴⁾

²⁾ F. UMLAND & K. KIRCHNER, *Z. anorg. allg. Chem.* **280**, 211 (1955); G. M. SCHWAB & K. JOCKERS, *Angew. Chem.* **50**, 546 (1937); R. KUNIN & R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, John Wiley & Sons Inc., New York; Chapman and Hall, London, 2. Aufl., 1958, S. 59.

³⁾ G. E. MOORE & K. A. KRAUS, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 843 (1952).

⁴⁾ B. SANSONI, *Angew. Chem.* **66**, 330 (1954); *Z. Elektrochem.* **57**, 161 (1953); *Z. Naturforsch.* **17b**, 117 (1956).

bei nicht wässrigen Systemen fand. Nach diesem Autor spielt die Basizität des Lösungsmittels – im LEWIS'schen Sinne – eine entscheidende Rolle. Da im vorliegenden Fall wasserhaltige Fließmittel verwendet wurden, ist als weiterer Faktor die Löslichkeit der Hydrate der Kationen in der organischen Komponente des Fließmittels zu beachten. Wie aus Fig. 2b ersichtlich wird, kann auch bei der Verwendung von Perchlorsäure durch geeignete Wahl der organischen Komponente eine Selektivität des Ionenaustauschs und damit die Möglichkeit einer Trennung gleichwertiger Ionen erreicht werden.

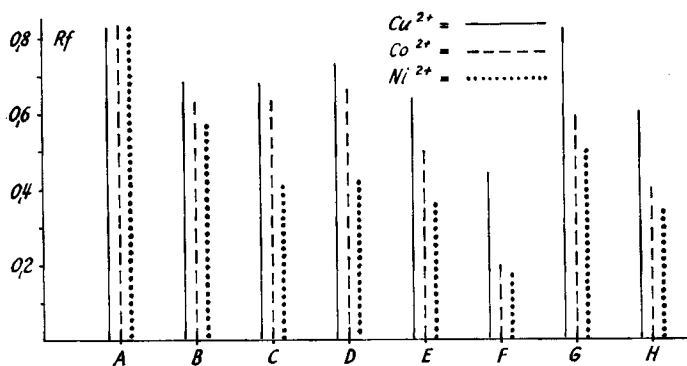


Fig. 2a

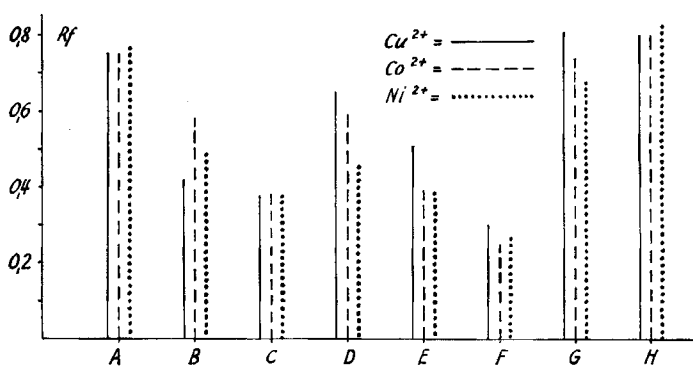


Fig. 2b

Rf-Werte von Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} in verschiedenen organischen Fließmitteln unter Zusatz von 10% 1N HCl

A = Methanol, B = Äthanol, C = Aceton, D = n-Propanol, E = iso-Propanol, F = n-Butanol, G = Tetrahydrofuran, H = Dioxan

Es lässt sich auf Grund dieser Versuche zusammenfassend sagen, dass in der anorganischen Dünnschicht-Chromatographie von Kationen der Ionenaustauscher-Charakter des Kieselgels und die Komplexbildung der Kationen mit den verwendeten Fließmitteln bestimmende Faktoren sind.

Wir danken den Herren Professoren H. ERLNMEYER und S. FALLAB für ihr Interesse an dieser Arbeit.

Experimentelles. – *Platten*: gereinigtes Kieselgel-Gips, 5×20 cm.

Nachweisreagenzien: Für Cu^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} 0,1-proz. Lösung von Rubeanwasserstoff in 96-proz. Äthanol, anschliessend NH_3 -Gas. Für Fe^{2+} und Fe^{3+} 0,1-proz. Lösung von Pyridyl-azonaphthol in Methanol.

Fließmittel: siehe oben.

SUMMARY

The behaviour of inorganic cations in thin layer chromatography experiments has been studied. The determining factors were found to be ion-exchange properties of the absorbent and coordination tendencies of the solvent.

Institut für Anorganische Chemie
Universität Basel

44. Photochemische Reaktionen

12. Mitteilung¹⁾

Zur UV.-Bestrahlung von 17-Oxo-Steroiden

von H. Wehrli und K. Schaffner

(19. XII. 61)

Kürzlich wurde die photochemische Isomerisierung von 11- und 20-Oxo-Steroiden beschrieben, die unter Ringschluss zur Ausbildung von tertiären Cyclobutanol-Derivaten führt²⁾. Einen wesentlich anderen Verlauf nimmt dagegen die UV.-Bestrahlung von 17-Oxo-Steroiden (vgl. ÖSTRON, I), welche, wie bereits vor mehr als 20 Jahren von BUTENANDT und Mitarbeitern gefunden wurde, stereoisomere 13α -Ketone mit *cis*-Verknüpfung der Ringe C und D (vgl. Lumiöstron, III) liefert^{3a, b)}4). Nach BUTENANDT sollen diese als Lumisteroide bezeichneten Verbindungen photochemisch stabil sein und speziell bei der Wiederbestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge $313 \mu\text{m}$ bei Zimmertemperatur sich nicht in die Ausgangsketone (vgl. I) zurückisomerisieren lassen^{3c)}.

Da die beim Übergang I \rightarrow III postulierte, photochemisch induzierte Spaltung der C(-13)-C(-17)-Bindung zum Diradikal II auch beim Lumiöstron (III) möglich sein sollte, schien uns diese letzte Feststellung nur dann verständlich, wenn entweder

¹⁾ 11. Mitt.: Helv. 44, 2162 (1961).

²⁾ P. BUCHSCHACHER, M. CEREGHETTI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 42, 2122 (1959); M. CEREGHETTI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 43, 354 (1960); H. WEHRLI, M. CEREGHETTI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 43, 367 (1960); N. C. YANG & D.-D. H. YANG, Tetrahedron Letters 4, 10 (1960); H. WEHRLI, M. CEREGHETTI, K. SCHAFFNER, J. URECH & E. VISCHER, Helv. 44, 1927 (1961); H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER & O. JEGER, Helv. 44, 2162 (1961).

³⁾ (a) A. BUTENANDT, A. WOLFF & P. KARLSON, Ber. deutsch. chem. Ges. 74, 1308 (1941); vgl. A. WOLFF, Angew. Chem. 52, 516 (1939); (b) A. BUTENANDT, W. FRIEDRICH & L. POSCHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 1931 (1942); (c) A. BUTENANDT & L. POSCHMANN, *ibid.* 77, 392 (1944).

⁴⁾ A. BUTENANDT & L. POSCHMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 77, 394 (1944).