

Für die Ermöglichung der Versuche im Max-Planck-Institut für Biochemie und für Unterstützung der Durchführung sind wir Herrn Professor Dr. A. BUTENANDT und Herrn Dr. E. HECKER zu besonderem Dank verpflichtet, ebenso dem „Fond der Chemischen Industrie“ für Forschungsbeihilfen.

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, München

H. SCHÖNENBERGER, H. THIES und K. BORAH

Eingegangen am 5. Dezember 1958

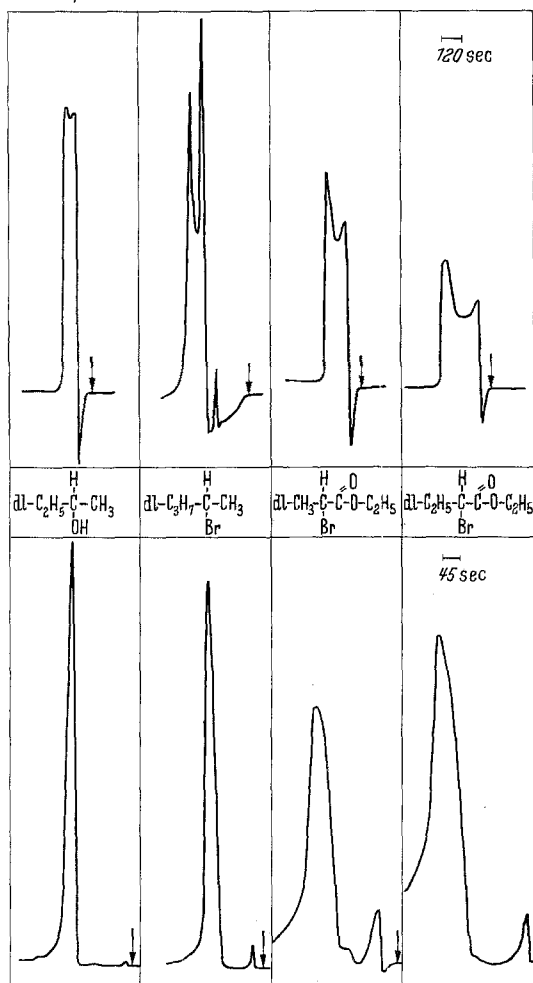
*) Vorläufige 6. Mitteilung über Reaktionen Schiffscher Basen.

1) THIES, H., u. H. SCHÖNENBERGER: a) Chem. Ber. 89, 1918 (1956). — b) Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 289/61, 408 (1956). — 2) SCHÖNENBERGER, H.: Chem. Ber. 91, 862 (1958).

Gaschromatographische Spaltung racemischer Verbindungen

Vor einiger Zeit wurde, in Wiederaufnahme älterer Versuche, gezeigt¹⁾, daß man eine racemische Verbindung chromatographisch in ihre Antipoden zerlegen kann, wenn man

A = mit optisch-aktiver stationärer Phase



B = mit optisch-inaktiver stationärer Phase

Fig. 1. Gaschromatogramme von vier Substanzen, oben mit optisch aktiver stationärer Phase, unten mit optisch inaktiver stationärer Phase

als Säulenmaterial eine an sich inaktive Substanz wie Al₂O₃ verwendet, deren Oberfläche man jedoch mit einer optisch aktiven Verbindung überzogen hat²⁾. Die Belegungen des Al₂O₃ erfolgten nach vorhergehender Ermittlung des Wertes seiner spezifischen Oberfläche nach der Impfmethode³⁾. Es zeigte sich dabei, daß die Oberfläche durch eine bi- oder gar monomolekulare Belegung mit einer optisch aktiven Verbindung in selektiver Weise die beiden Antipoden eines Racemates adsorbiert.

In dem Bestreben, den oft durch Beeinflussung der Selektivität störenden Einfluß des Lösungsmittels zu eliminieren, haben wir versucht, eine racemische Verbindung in der

Dampfphase gaschromatographisch zu zerlegen. Wir verwendeten hierbei optisch aktive stationäre Phasen, welche in der oben beschriebenen Weise hergestellt wurden. Nach anfänglichen Fehlversuchen gelang es nachzuweisen, daß die gaschromatographischen Banden racemischer Verbindungen unter gewissen, genau einzuhaltenden Bedingungen, wenn die stationäre Phase optisch aktiv ist, in zwei Banden aufspalten, welche den einzelnen Antipoden zukommen müssen.

Als Beispiel seien die Gaschromatogramme von dl-sekundärem Butylalkohol, dl-Brombutan, dl- α -Brompropionsäure-äthylester und dl- α -Brombuttersäureäthylester in Fig. 1 angeführt. Die unteren Banden sind mit einer optisch inaktiven Säulenfüllung (Polyglycol) aufgenommen und dienen als Kontrollversuche. Die Banden erscheinen hier einheitlich ohne eine Tendenz zur Aufspaltung, obwohl der Papiervorschub des Kompensographen etwa zweimal so schnell wie oben war. Die oberen Gaschromatogramme, die deutlich in zwei Banden aufspalten, wurden mit einer optisch aktiven stationären Phase aufgenommen. Als solche gelangten Stärke, d-Weinsäure-äthylester und andere zur Anwendung.

Die Versuchstemperaturen waren 10 bis 15° C unterhalb der Siedetemperatur der racemischen Verbindungen; die Säulenlängen betragen sechs und zwölf Meter. Es wurde in einer H₂-Atmosphäre von etwa 350 mm Überdruck gearbeitet. Als Detektor diente das Gasflämmchen von SCOTT⁴⁾. Die beobachteten Aufspaltungen hängen in empfindlicher Weise von der Temperatur, der Strömungsgeschwindigkeit und der injizierten Substanzmenge ab. Die Kontrollversuche mit nicht racemischen Verbindungen (Propylalkohol, Fluorbenzol und anderen) an einer optisch aktiven Säule verliefen negativ, d. h., es wurde jeweils eine einzige einheitliche Bande erhalten. Die Versuche werden fortgesetzt.

Physikalisch-Chemisches und Chemisches Laboratorium der Universität, Freiburg i. Br.

G. KARAGOUNIS und G. LIPPOLD

Eingegangen am 7. Januar 1959

1) KARAGOUNIS, G., u. G. COUMOULOS: Praktika 13, 414 (1938). Nature [London] 142, 162 (1938). — 2) KARAGOUNIS, G., E. CHARBONNIER u. E. FLÖSS: J. Chromatographie (im Druck). — 3) KARAGOUNIS, G.: Helv. chim. Acta 36, 282 (1953); 37, 805 (1954). — 4) SCOTT, R.P.W.: Nature [London] 176, 793 (1955).

Fehlerquellen bei der papierelektrophoretischen Glykoproteinbestimmung von Serum

Bei Glykoproteinbestimmungen von Seren verschiedener Spezies mit Hilfe der Perjodat-Schiff-Reaktion (PAS) fiel die relativ große Streuung der Albuminwerte auf. Als Ursachen für diese Erscheinung wurden nachstehende Fehlerquellen gefunden: 1. Albuminverluste im Streifen durch Elution bei ungenügender Fixierung des Eiweißes. — 2. Unterschiede zwischen den Brechungsindizes von Zellulose und Transparenzflüssigkeit.

Serumalbumin ist nach Untersuchungen von DEBRO und KÖRNER¹⁾ in angesäuertem Alkohol löslich. Infolge dieser Eigenschaft wird das Albumin auch aus Elektrophoresestreifen zum Teil eluiert, wenn sie nach ungenügender Fixierung durch die sauren alkoholischen Reagenzlösungen geführt werden.

Je vier Elektrophoresestreifen des gleichen Schweineserums wurden bei 60° [anschließend Alkoholbehandlung nach KÖI²⁾], 110° und 150° 30 min getrocknet und zusammen der PAS-Reaktion unterworfen. Nach Aufnahme der Extinktionskurven (Extinktionsschreiber Zeiß) wurden die Streifen von Transparenzöl befreit und mit Amidoschwarz gefärbt. Die Tabelle enthält die aus den Extinktionen er-

| Trocknungs-temperatur | PAS-Reaktion | | Amidoschwarz | |
|---|--------------|-------------|--------------|-------------|
| | Mittel | Extremwerte | Mittel | Extremwerte |
| 60° | 6 | (5—6) | 18 | (14—26) |
| 110° | 8 | (7—9) | 22 | (17—29) |
| 150° | 18 | (18—18) | 60 | (59—61) |
| Kontrolle (ohne vorausgehende PAS-Reaktion) | | | 56 | — |

rechneten Prozentwerte von PAS-Reaktion und Amidoschwarzfärbung (Elution mit Soda-Methanol) für die Albuminfraktion.