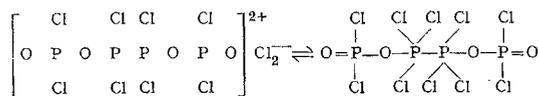


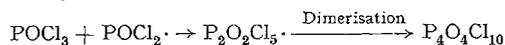
Tetraphosphoryl-dekachlorid P₄O₄Cl₁₀.

Bei der sorgfältigen Fraktionierung des Reaktionsproduktes aus PCl₃ und N₂O₄, das nach GEUTHER und MICHAELIS¹⁾ unter anderem Pyrophosphorylchlorid P₂O₃Cl₄ enthält, erhielt der eine von uns (O. KOCH)²⁾ eine flüssige Fraktion zwischen 100 und 115° C (1 Torr), die nach einigen Tagen bei zufälliger Berührung der Gefäßwand mit einem Glasstab fast vollständig kristallisierte. Das gereinigte Produkt (Ausbeute aus 500 g PCl₃ etwa 30 g) vom Fp. 37° C und Kp. 106° C (1 Torr) hat die analytisch ermittelte Zusammensetzung P₂O₂Cl₅. Die Molekulargewichtsbestimmung in Camphen nach PIRSCH³⁾ liefert die Werte 535 und 589, während sich für P₄O₄Cl₁₀ der Wert 542,5 errechnet. Der Stoff ist sehr hygroskopisch, reagiert mit Wasser heftig unter Hydrolyse und löst sich in allen geläufigen organischen Lösungsmitteln, ebenso in POCl₃ und SOCl₂. Tetraphosphoryldekachlorid enthält den Phosphor in den Oxydationsstufen 4 und 5, d.h., es liefert bei der Hydrolyse Monophosphat und Hypodiphosphat neben Chlorid. Der qualitative Nachweis der Phosphate geschieht nach KLEMENT und FRIESER⁴⁾ papierelektrophoretisch⁵⁾. Die manganometrische Bestimmung des Hypodiphosphates ergibt 11,37% P⁴⁺ (ber. 11,42%). Zwei Chloratome haben eine andere, offenbar salzartige Funktion gegenüber den übrigen acht Chloratomen. Dies äußert sich in der leichten Bildung eines Hexachlorzinn-Salzes aus dem neuen Stoff und SnCl₄ in CCl₄-Lösung. Hierbei entsteht [P₄O₄Cl₈][SnCl₆].

Der neuen Verbindung wird die Formel



erteilt, für die folgender Bildungsmechanismus spricht. In erster Phase bildet sich aus PCl₃ und N₂O₄ zweifellos POCl₃ (Hauptprodukt), denn dieses liefert unter den Bedingungen der Reaktion dieselben Stoffe. POCl₃ bildet unter dem Einfluß von NO₂, das stark radikalbildend ist, das Radikal POCl₂. Dieses kann sich auf zweierlei Art weiterverändern, nämlich entweder zum P₂O₃Cl₄ oder zum P₄O₄Cl₁₀. Im letzteren Falle bildet das POCl₂-Radikal mit POCl₃ das neue Radikal P₂O₂Cl₅, das sich durch Dimerisation zum P₄O₄Cl₁₀ stabilisiert. Die Gleichungen deuten die Radikale an, ohne auf die Elektronenverteilung Rücksicht zu nehmen.



Ein sicheres Zeichen für das Auftreten von Radikalen sind typische Polymerisationsprodukte, die durch Stickstoffoxyde stabilisiert sind, und die nur über Radikale entstehen können. Darüber wird später berichtet werden, ebenso über noch im Gang befindliche Versuche mit P₄O₄Cl₁₀.

Regensburg, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Philosophisch-Theologischen Hochschule.

ROBERT KLEMENT, OTTO KOCH und KARL H. WOLF.

Eingegangen am 17. Februar 1954.

¹⁾ GEUTHER, A., u. A. MICHAELIS: Ber. dtsh. chem. Ges. 4, 766 (1871).

²⁾ KOCH, O.: Diss. Univ. München 1953.

³⁾ PIRSCH, J.: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 862, 865 (1932).

⁴⁾ KLEMENT, R., u. H. FRIESER: Angew. Chem. 66, 138 (1954).

⁵⁾ HERRN H. FRIESER danken wir für die Ausführung der Elektrophorese.

Zur Papierchromatographie der Oestrogene.

Die natürlichen und künstlichen Oestrogene können wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit nicht in der gewöhnlichen Weise mit Wasser als stationärer Phase auf dem Papier chromatographiert werden. Man versucht, diese Schwierigkeit zu umgehen, indem man die natürlichen Oestrogene mit GIRARDS Reagens T¹⁾ oder mit diazotiertem p-Nitrobenzol-azodimethoxyanilin²⁾ in wasserlösliche Komplexe überführt oder ihre Eigenschaft, sich in Laugen zu lösen, ausnutzt^{3), 4)}. Diese Methoden lassen sich jedoch nicht auf die Ester und Äther der Oestrogene anwenden, welche in Wasser gleichfalls praktisch unlöslich sind. In dieser Form aber werden die Oestrogene hauptsächlich therapeutisch angewandt.

Wir haben deshalb versucht, die Vertreter dieser Verbindungsklasse durch Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen (reversed phase) zu trennen und sind dabei zum Ziel

gekommen, indem wir mit Silicon behandeltes Papier verwendeten, wie es von KRITCHEVSKY und TISELIUS⁵⁾ schon zur Papierchromatographie männlicher Keimdrüsenhormone angewandt worden ist.

Durch Tränken des Papiers (Schleicher & Schüll 2043b) mit einer 5%igen Silicon-Lösung⁶⁾ in Cyclohexan und anschließendem Trocknen (1 Std bei 110° C) wird es hydrophob und adsorbiert organische Lösungsmittel. Als Entwicklungsphase diente die untere Schicht eines Gemisches von 20 Teilen Wasser und 70 Teilen Methanol mit 30 Teilen Benzol und 60 Teilen Petroleumbenzin (Benzinum petrolei DAB VI, 50 bis 70° C). Die obere Schicht wurde zur Sättigung der Chromatographiekammer benutzt und wird als stationäre Phase vom Papier festgehalten. Nach dem Sättigen über Nacht wurde absteigend bei Zimmertemperatur chromatographiert. Wenn die Entwicklungsfront einen Abstand von 30 bis 40 cm vom Startpunkt erreicht hatte, wurden die Streifen bei 100 bis 110° C getrocknet. Die Oestrogene wurden sodann durch Besprühen mit einer 5%igen Lösung von Antimonpentachlorid in Chloroform und 5 min langem Erwärmen bei 90° C angefärbt. Die Anfärbung gelingt auch mit einer 10%igen Lösung von Phosphormolybdänsäure in abs. Äthanol und anschließendem Erwärmen (1 min bei 110° C). Wir geben aber der Anfärbung mit Antimonpentachlorid den Vorzug, da die Farbtöne, welche die Oestrogene hierbei liefern, voneinander stärker verschieden sind.

Die Tabelle 1 gibt die Farbtöne der chromatographierten Verbindungen sowie deren R_F-Werte an. Die Schwankungen der R_F-Werte, die bekanntlich durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden^{7), 8)}, betragen ± 5%. Aufgetragene Mengen 10 bis 30 y.

Tabelle 1.

Oestrogenverbindung	Farbe	R _F -Wert
Oestron-acetat	braun	0,72
Oestradiol-diacetat	gelb	0,42
Oestradiol-dipropionat	gelb	0,2
Oestradiol-benzoat	orange	0,68
DSB-diacetat*)	braunviolett	0,51
DSB-dipropionat*)	braunviolett	0,3
DSB-dimethyläther*)	violett	0,14
Dienoestrol-diacetat	graubraun	0,56

*) DSB = Diäthylstilboestrol.

Die unveränderten Oestrogene (Oestron, Oestradiol, Diäthylstilboestrol, Dienoestrol) wandern bei dieser Methodik mit der Entwicklungsfront und können nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid⁹⁾ als Acetate getrennt werden.

Pharmakologisches Institut der Universität Greifswald.

FRITZ MARKWARDT.

Eingegangen am 1. März 1954.

¹⁾ ZAFFRONI, A., R. B. BURTON u. E. H. KEUTMANN: J. of Biol. Chem. 177, 109 (1949).

²⁾ HEFTMANN, E.: Science [Lancaster, Pa.] 111, 571 (1950).

³⁾ HEUSGHEN, C.: Nature [London] 171, 42 (1953).

⁴⁾ SWYER, G. J. M., u. H. BRAUNSBURG: J. of Endocrin. 7, IX (1950/51).

⁵⁾ KRITCHEVSKY, T. H., u. A. TISELIUS: Science [Lancaster, Pa.] 114, 299 (1951).

⁶⁾ Wir verwendeten „Aquatex 4040“ der *Silikonchemie* Dresden.

⁷⁾ CONSDEN, R., A. H. GORDON u. A. J. P. MARTIN: Biochemic. J. 38, 244 (1944).

⁸⁾ ZIMMERMANN, G.: Z. analyt. Chem. 138, 321 (1953).

⁹⁾ Vorschrift siehe bei TH. BRUGSCH, W. HOHLWEG, H. SEEL u. I. HAHN: Pharmazie 7, 811 (1952); sowie: The British Pharmacopoeia 1948, Pharmacopée française, VII. Aufl. 1949, USP XIV, 1950.

Über das Vorkommen von Hydroxyphenylalkylaminen in den Samen und Keimen zweier Ginstarten.

In einer ersten Mitteilung über die Hydroxyphenylalkylamine des Besenginsters haben einer von uns (CORREALE) und I. CORTESE¹⁾ durch papierchromatographische Untersuchungen festgestellt, daß in der ausgewachsenen Pflanze sechs Hydroxy- bzw. Dihydroxyphenyl-derivate vorkommen (Tyrosin, Tyramin, Dopa, Hydroxytyramin, N-Methyl-hydroxytyramin oder Epinin, eine weitere nicht identifizierte diphenolische Substanz). In neuester Zeit ist auch JAMINET²⁾ beim Besenginster zu gleichen Schlüssen gekommen. Er hat jedoch Dopa und die unbekannte diphenolische Substanz vermisst.