

but in presence of a citrate the  $p_H$  of the solutions can be extended only up to 3.0. With oxalate, tantalum precipitates under the same  $p_H$  conditions as is found with tartrate but niobium begins to precipitate only at a  $p_H$  4.9. Cinnamyl hydroxamic acid behaves in the same way as the salicyl derivative and the  $p_H$  of precipitation for niobium and tantalum can be extended to 6.5 in oxalate solution, to 8.5 in tartrate solution and only up to 2.0 for tantalum and 2.8 for niobium in citrate solution.

With phenylarsonic acid<sup>1)</sup> as a reagent tantalum can be precipitated from an ammonium oxalate-sulphuric acid solution. The region for its complete precipitation is from an acidity of 10% v/v of sulphuric acid to a maximum  $p_H$  of about 5.8. The complete precipitation of niobium takes place only when the  $p_H$  is over 4.8. From a mixed solution containing only 5% v/v sulphuric acid, tantalum has been precipitated and niobium recovered from the filtrate by adjusting its  $p_H$  to 5.0 by ammonium acetate. When the ratio of  $Ta_2O_5$  to  $Nb_2O_5$  is higher than 1:2, a double precipitation of tantalum is necessary. Ammonium oxalate when present in excess of 25 times the amount of  $Ta_2O_5$  tends to keep tantalum in solution. In the presence of EDTA and at a  $p_H$  of about 3.0, tantalum can be separated from most of the ions except titanium, zirconium, lead, barium and strontium.

Jadavpur University, Calcutta, India

ANIL KUMAR MAJUMDAR and ASIT KUMAR MUKHERJEE

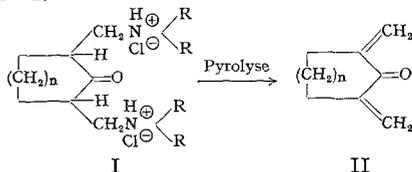
Eingegangen am 21. März 1958

<sup>1)</sup> MAJUMDAR, A.K.: J. Indian Chem. Soc. 21, 119, 187, 188 (1944); 22, 313 (1945); 26, 477 (1949).

#### Die doppelte Aminomethylierung der Cyclanone. 2,7-Dimethylen-cycloheptanon und 2,7-Dimethyl-tropon.-Mannich-Rk. mit Cyclandionen-1,2

Eine Mitteilung in der englischen Literatur<sup>1)</sup> ist der Anlaß, unsere eigenen Untersuchungen vorzeitig bekanntzugeben. Die Einführung eines zweiten Aminomethylrestes in die Mannich-Basen zyklischer Ketone bzw. ihrer Salze gelang uns vor 2 Jahren bei der Umsetzung dieser Verbindungen mit Formalin und sek.-Aminhydrochlorid im Molverhältnis 1:1:1. Die Herstellung der bis-Basen I kann nach den erhaltenen Versuchsergebnissen auch direkt aus den Cyclanonen durch Einwirkung von zwei Molen Formalin und zwei Molen Basenhydrochlorid erfolgen. Möglicherweise existieren diese bis-Basenhydrochloride bzw. bis-Basen in raumisomeren Formen.

Den bis-Basenhydrochloriden bzw. bis-Basen kommt die Struktur I zu.



Die thermische Zersetzung der  $\alpha,\alpha'$ -bis-Piperidinomethylcycloheptanone I ergab in guten Ausbeuten die entsprechenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cycloheptanone II bzw. Bindungsisomere davon, die mit R-Nickel zu den entsprechenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylcycloheptanonen hydriert wurden. Die Stabilität der leicht polymerisierenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-cycloheptanone ist von der Ringgröße abhängig.

Das 2,7-Dimethylen-cycloheptanon (II,  $n=2$ ) konnten wir unter Isomerisierung und Dehydrierung<sup>2)</sup> in das 2,7-Dimethyl-tropon überführen.

Im Zusammenhang mit den vorstehend angeführten Untersuchungsergebnissen übertrugen wir die Mannich-Rk. auf Cyclandione-1,2. Bei Verwendung von sek. Basenhydrochloriden, Formalin und Diketon im Molverhältnis 1:1:1 wurde zunächst die „einseitige“ Aminomethylierung vorgenommen. Besonders leicht reagierten die stärker „saurer“ Cyclandione-1,2 wie Cyclopentandion-1,2 und Cyclohexandion-1,2.

Die entsprechenden Basenhydrochloride bzw. Basen des Cycloheptandions konnten noch nicht analysenrein erhalten werden. Die freien Basen des 7-Rings lassen sich im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung des Cyclohexandion-1,2 aus Natriumcarbonat-Lösung ausäthern.

Beispiele der dargestellten Verbindungen: bis-Dimethylamino-methyl-cyclohexanon-dihydrochlorid Fp. 152 bis 153° (unkorr.); bis-Dimethylaminomethyl-cycloheptanon-dihydro-

chlorid Fp. 153 bis 156° (unkorr.), freie bis-Base  $Kp_{2,5}$  133 bis 135°,  $n_D^{20}$  1,4728,  $d_{20}$  0,9355. Bis-Piperidinomethylcyclopentanon-dihydrochlorid zeigte wie die entsprechenden Basenhydrochloride des 6- und 7-Ringes beim Schmelzpunktversuch Zersetzung, wobei Piperidinhydrochlorid (Fp.:  $\sim 245^\circ$ ) zurückblieb (Mikroheiztisch Boetius-M), Näheres s. ausführliche Mitteilung. — 2,7-Dimethylen-cycloheptanon (II,  $n=2$ ) (60 bis 65% d. Th.),  $Kp_{10-2-10-2}$  26 bis 27° (40 bis 50° Badtemperatur),  $n_D^{20}$  1,4938,  $d_{20}$  0,9773; Mol-Gewicht des Monomeren: 133,8 (kryoskop.), ber. 136,2;  $\lambda_{max}$  303  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  1,60),  $\lambda_{max}$  228  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  3,82) (Alkohol). Die polarographischen Eigenschaften wurden ebenfalls bestimmt. Oximzahl: 98,1%. — Die exo-Methylenanordnung wurde durch Ozonolyse festgestellt (reichlich Formaldehydbildung). Im I. R. Banden bei 1610  $cm^{-1}$  ( $>C=CH_2$ ) und 1680  $cm^{-1}$  ( $>C=O$ ), Tetrabromid, Fp. 101 bis 102° (Mikroheiztisch Boetius M). — 2,7-Dimethylcycloheptanon [ $Kp_{II}$  66,5 bis 68,5° bzw. 192 bis 194°,  $n_D^{20}$  1,4578,  $d_{20}$  0,9246, Oximzahl 95,5%,  $\lambda_{max}$  283  $m\mu$  ( $\log \epsilon$  143)]. — 2,7-Dimethyl-tropon, im aufgearbeiteten Dehydrierungsprodukt von II ( $n=2$ ), ( $\lambda_{max}$  315  $m\mu$ ,  $\log \epsilon$  3,65;  $\lambda_{max}$  227  $m\mu$ ,  $\log \epsilon$  4,32; in Alkohol).

3-Dimethylaminomethyl-cyclopentandion-1,2-hydrochlorid, weiße Nadeln, Fp. 149 bis 151° (Zers.), 3-Dimethylaminomethyl-cyclohexandion-1,2-hydrochlorid, Fp. 118 bis 122° (Zers.). Die Basenhydrochloride geben Eisendichlorid-Reaktionen. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Institut für Organische Chemie der Universität, Leipzig

M. MÜHLSTÄDT

Eingegangen am 21. März 1958

<sup>1)</sup> BARRETT, P.A., u. K.A. CHAMBERS: J. Chem. Soc. [London] 1958, 338 (im Zusammenhang mit der Darstellung von Pyrocolinen). — <sup>2)</sup> Nach der Arbeitsweise von N. J. LEONARD, L. A. MILLER u. J. W. BERRY: J. Amer. Chem. Soc. 79, 1482 (1957).

#### Die papierchromatographische Trennung der 17-Ketosteroide aus dem Harn

Die für die klinische Diagnostik so wichtige Fraktionierung der 17-Ketosteroide (17-KS) wird im allgemeinen nach DINGEMANSE<sup>1)</sup> auf Aluminiumoxyd durchgeführt, eine Methode, die jedoch kompliziert und zeitraubend ist. Eine Vereinfachung bedeutet hier die papierchromatographische Trennung der 17-KS, bei welcher mit stationären organischen Phasen (Formamid oder Propylenglykol) gearbeitet wird. Da das Formamid bei kolorimetrischen Bestimmungen der 17-KS nach ZIMMERMANN störend wirkt und mit dem Propylenglykol die Trennung verhältnismäßig langsam abläuft, verwendeten wir als stationäre Phase Äthylenglykol, das sich bereits bei der Papierchromatographie von Kortikosteroiden<sup>2)</sup> bewährte.

Unter Benutzung von Äthylenglykol als stationäre und Petroläther als mobile Phase gelingt nicht nur eine scharfe Trennung reiner Steroide, sondern auch ihrer Mischungen aus Harnextrakten. Zur Beurteilung des Chromatogrammes genügt es, auf einem Flecken jene Extraktmenge aufzutragen, die  $1/_{30}$  bis  $1/_{50}$  der Tagesmenge des säure- oder enzymhydrolysierten Harnes entspricht.

Nach Auftragung der Proben wird das Whatmanpapier Nr. 1 mit einer 30%igen Äthylenglykollösung in Methanol imprägniert, das Papier nach einer Viertelstunde in eine mit Petrolätherdampf gesättigte Kammer gebracht und das Chromatogramm nach halbstündiger Äquilibration mit Petroläther (Sp. 45 bis 65°) in absteigender Anordnung entwickelt.

Tabelle 1. Die  $R_F$ -Werte einzelner 17-KS im Äthylenglykol-Petroläthersystem

	$R_F$
Androstan-3 $\alpha$ , 11 $\beta$ -diol-17-on (11-Hydroxyandrosteron)	0,06
Ätiocholan-3 $\alpha$ -ol-11,17-dion (11-Ketoätiocholanolon)	0,13
5-Androsten-3 $\beta$ -ol-17-on (Dehydroepiandrosteron)	0,47
Androstan-3 $\beta$ -ol-17-on (epi-Androsteron)	0,56
Ätiocholan-3 $\alpha$ -ol-17-on (Ätiocholanolon)	0,54
Androstan-3 $\alpha$ -ol-17-on (Androsteron)	0,67
3,5-Cyclo-androstan-6 $\beta$ -ol-17-on (i-Androsteron)	0,76
5-Androsten-3 $\beta$ -chloro-17-on	0,92

Gute Chromatogramme erzielt man dann, wenn die Lösungsmittelfront innerhalb 3 Std etwa 30 bis 35 cm zurücklegt. Die Detektion wurde in situ mittels der Zimmermannschen Reaktion durchgeführt.