

P_4S_3 (Schmp. $174^\circ C$) und P_4S_2 (Schmp. $46^\circ C$) bilden ein Eutektikum bei $18^\circ C$. — Das Eutektikum schließlich zwischen P_4S_2 und (farblosem) Phosphor konnte zu 77 ± 2 Gew.-% P — $65 \pm 5^\circ C$ extrapoliert werden: die Liquiduslinie konnte wegen der durch die hohe Viskosität bei derartig tiefen Temperaturen bedingten Kristallisationshemmungen nur bis $-58^\circ C$ gemessen werden.

Die Verbindung P_4S_2 , die aus bei Zimmertemperatur flüssigen Mischungen von farblosem Phosphor mit P_4S_3 ⁴⁾ dieser Zusammensetzung in doppelbrechenden Nadeln auskristallisiert, ist bisher nicht beschrieben worden. Sie löst sich gut in CS_2 und hat in dieser Lösung ein der Formel P_4S_2 entsprechendes Molekulargewicht.

Aus den Dampfdruckmessungen an flüssigen Phosphorsulfiden wurden die Verdampfungswärmen und die Verdampfungsentropien am Siedepunkt bestimmt. Die anormal hohen Werte für P_2S_5 und P_4S_7 lassen sich durch Assoziation in den Schmelzen erklären. Eine ausführliche Veröffentlichung der Arbeit erfolgt zu späterem Zeitpunkt an anderer Stelle.

	Smp. ($^\circ C$)	Sdp. ($^\circ C$)	L (kcal/Mol)	L/T_{sdp} (cl/Mol)
P_2S_5	$288 \pm 1^\circ C$	$514 \pm 2^\circ C$	$21,3 \pm 0,6$	$27,2 \pm 1,2$
P_4S_7	$308 \pm 1^\circ C$	$529 \pm 2^\circ C$	$22,4 \pm 0,6$	$27,9 \pm 1,0$
P_4S_3	$174 \pm 1^\circ C$	$407 \pm 2^\circ C$	$15,2 \pm 0,4$	$22,4 \pm 0,7$
P_4S_2	$46 \pm 2^\circ C$	zerfällt in P_4S_3 und P_4		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Knapsack-Griesheim AG danken wir sehr für Unterstützung bei der vorliegenden Untersuchung.

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Bergakademie Clausthal

R. FÖRTHMANN und A. SCHNEIDER

Eingegangen am 29. Januar 1965

¹⁾ STOCK, A.: Chem. Ber. 42, 2062 (1909). — ²⁾ RODLEY, G. A., u. C. J. WILKINS: J. Inorg. & Nuclear Chem. 13, 231 (1960). — ³⁾ TREADWELL, W. D., u. C. BEELI: Helv. Chim. Acta 18, 1161 (1935). — ⁴⁾ PEROT, G.: Chim. & Ind. (Paris) 87, 84 (1962).

Spührreagenzien mit Doppelfunktion bei der Dünnschichtchromatographie von Lipiden

Zum Nachweis von Cholinphosphatiden wird vor allem das Dragendorff-Reagenz verwendet, daneben für Glykolipide Diphenylaminlösung nach DISCHE¹⁾ oder das Reagenz nach KLENK²⁾. Auch Färbung von Lipiden mit Lösungen von Rhodamin B oder Uranin wird gebraucht und ebenso Bromthymolblaulösung³⁾, Joddämpfe oder Jodlösung in Chloroform.

Wir untersuchten das Jodplateat-Reagenz, das sich als selektives Reagenz für quartäre Ammoniumbasen bewährt hat⁴⁾ in der Annahme, daß das gebundene Cholin von dem Reagenz ähnlich angefärbt wird wie die freie Base, ferner Verbindungen, die strukturell ähnlich sind, aus denen das Jodpalladeat- und das Dragendorff-Reagenz bestehen.

Methodik. Als Testgemische für den Anfärbereffekt verwendeten wir verschiedene Äther-Lipideextrakte aus Gehirn und Milz, die wir auf basischen Kieselgeschichten gepuffert mit $Ca(OH)_2$ entwickelten. Das Lösungsmittelsystem bestand aus: Chloroform, Methanol, 25%ige wäßrige Ammoniaklösung, destilliertes Wasser 65:25:0,50:3,5 V/V.

Nach dem Besprühen der entwickelten Dünnschichtchromatogramme mit Jodplateat-Reagenz färbten sich Sphingomyelin und Lecithin als stahlgraue und Kephalin als gelbe Flecke auf schwachrosa gefärbten Untergrund. Da die Reaktionsprodukte Licht von kürzerer Wellenlänge absorbieren, erscheinen Sphingomyelin und Lecithin im UV-Licht als dunkle Flecke auf violett fluoreszierendem Untergrund. Ähnlich verhalten sich auch die Jodpalladeat- und Dragendorffs-Färbereagenzien. Es sind also außer Dragendorffs- auch Jodplateat- und Jodpalladeat-Reagenzien typische selektive Anfärbemittel für Sphingomyelin, Lecithin und Kephalin, wobei sie sich nur in der Farbe der Reaktionsprodukte unterscheiden. Bringt man nun die so angefärbten Dünnschichtchromatogramme in eine Salzsäure-Atmosphäre, so schlagen die Farbflecke auf braun um, und nach kurzer Zeit (bis zu einer Stunde) entfärbt sich der Untergrund, wobei sich alle anderen Lipidkomponenten aus dem geteilten Gemisch als braune Flecke auf weißem Untergrund anfärben. In der Salzsäureatmosphäre werden die obengenannten selektiven Anfärbereagenzien hiermit zu Universalfärbereagenzien für Lipide,

und färben noch Cerebroside, Sulphatide und Glyceride als braune Flecke auf weißen Untergrund an. Als Beispiele seien zwei Versuche (I und II) mit Dünnschichtchromatogrammen von geteilten Äther-Lipidextrakten angeführt. Es wurden nebeneinander aufgetragen: Bei Vers. I $330 \mu g$ aus Milz (bei Niemann-Pick-Erkrankung) bzw. bei Vers. II $330 \mu g$ aus Menschengehirn, ferner bei beiden Versuchen $60 \mu g$ Sphingomyelin, $330 \mu g$ aus Rindergehirn, $330 \mu g$ aus Kindergehirn (Exitus, 8 Std nach der Geburt). In beiden Fällen zeigten die Chromatogramme sehr deutlich Sphingomyelin und Lecithin, erheblich schwächer die Kephalinfraktion, ferner bei Vers. II schwach Cerebroside und stark Glyceride. (Bei Vers. II wurde das Dünnschichtchromatogramm nach dem Besprühen in eine Salzsäureatmosphäre gebracht).

Die Erfassungsgrenze für die einzelnen Lipide ist sehr niedrig. So färbt Jodplateatreagenz schon $4 \mu g$ Sphingomyelin (in der Salzsäure-Atmosphäre $2 \mu g$). Ein äquimolares Gemisch von Sphingomyelin und Lecithin wird schon bei 8 bis $10 \mu g$ angefärbt.

Den Färbereffekt des Jodplateatreagenzes kann man durch Beigabe von elementarem Jod (1%) steigern. Die Anfärbegrenze für Sphingomyelin verlegt sich dabei bis zu $1 \mu g$. Durch die Beimengung von Jod verliert das Reagenz aber seine Selektivität und wird zum Universalfärbemittel für alle Lipide.

Zubereitung von Jodpalladeat-Reagenz (K_2PdJ_4):

Zu 100 ml 8%iger Wasserlösung von Kaliumjodid werden 1,5 ml einer 10%igen Wasserlösung von $PdCl_2$ zugesetzt. Nach 30 min wird der schwarze Niederschlag durch Filtration entfernt. Die Lösung ist in braunen Glasflaschen längere Zeit haltbar.

Lehrstuhl für Medizinische Chemie, Komensky-Universität, Bratislava (Tschechoslowakei)*)

E. PORGES

Lehrstuhl für Analytische Chemie, Chemische Fakultät der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava (Tschechoslowakei)

L. PORGESOVÁ

Eingegangen am 20. April 1965

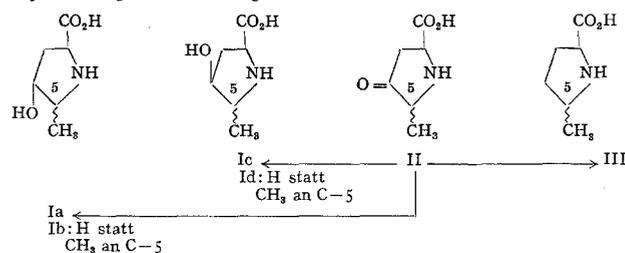
*) Mit technischer Mitarbeit von MrPh. K. SEKEROVÁ

¹⁾ DISCHE, Z.: Mikrochemie 7, 33 (1929). — ²⁾ KLENK, E., u. H. LANGERBEINS: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 270, 185 (1941). — ³⁾ JATZKEWITZ, H., u. E. MEHL: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 320, 251 (1960). — ⁴⁾ WALDI, D.: Naturwissenschaften 50, 614 (1963).

4-Oxo-5-methyl-prolin, ein Baustein des Actinomycins Z_1

Durch Reduktion von Actinomycin Z_1 ¹⁾, ²⁾ nach MEERWEIN-PONNDORF erhielten wir zwei neue Actinomycine (Z_1 -I und Z_1 -II). Im Papierchromatogramm ihrer Totalhydrolysate (6n HCl, 48 Std, 110°) fand sich neben Threonin, Valin, Sarkosin, N-Methylvalin und N-Methylalanin eine Iminosäure, die durch Vergleich mit synthetischen Präparaten als das noch nicht beschriebene 4-Hydroxy-5-methyl-prolin identifiziert wurde. Laut Pherogramm³⁾ (pH 1,9, 2000 V, 60 bis 65 mA) ist das aus Actinomycin Z_1 -II gewonnene nach Ic⁴⁾ zu formulieren und das aus Actinomycin Z_1 -I erhaltene nach Ia⁴⁾.

Die katalytische Hydrierung (PtO_2 /Eisessig) von Actinomycin Z_1 verlief sehr langsam und lieferte ein Produkt, in dessen Totalhydrolysat papierchromatographisch und pherographisch 5-Methyl-prolin (III)⁵⁾ nachzuweisen war. Actinomycin Z_1 enthält demnach das bisher in der Natur nicht gefundene 4-Oxo-5-methyl-prolin (II), das bei Reduktion nach MEERWEIN-PONNDORF in Ia und Ic und bei katalytischer Hydrierung in III übergeht.



Zur Synthese von II und seinen Reduktionsprodukten Ia, Ic und III haben wir analog der 4-Oxo-prolin-Synthese von KUHN und OSSWALD⁶⁾ N-Carbothoxy-D,L-alanin-äthylester mit Fumarsäure-diäthylester zum 4.2.3-Tricarbothoxy-5-methyl-pyrrolidon-(4) kondensiert und dieses mit konz. Salz-

säure zum 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-pyrrolidon-(4) verseift und decarboxyliert. Ausbeute 55% d. Th.; farbloses Öl, Kp. 147–149°/2 Torr. $C_{11}H_{19}NO_5$ (243,3). Ber. C 54,31; H 7,04; N 5,76. Gef. C 54,51; H 7,04; N 5,56. Hydrolyse dieser Verbindung mit konz. Jodwasserstoffsäure und anschließende Umsetzung mit Silberchlorid führte zum 4-Oxo-5-methyl-prolinhydrochlorid, das sich an der Luft in kurzer Zeit zu dunkelbraunen Schmierern zersetzte.

Reduktion von 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-pyrrolidon-(4) nach MEERWEIN-PONNDORF ergab in 55%iger Ausbeute 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-pyrrolidon-(4), ein zähes Öl vom Kp. 156–157°/2 Torr. $C_{11}H_{19}NO_5$ (245,3). Ber. C 53,86; H 7,81; N 5,71. Gef. C 53,27; H 7,81; N 5,54. Hydrolyse dieses Pyrrolidols mit heiß gesättigtem wäßrigem $Ba(OH)_2$ lieferte in 45%iger Ausbeute ausschließlich das dem *allo*-4-Hydroxyprolin (Id) entsprechende 4-Hydroxy-5-methyl-prolin [bewiesen durch NMR-Spektrum und Wanderungsgeschwindigkeit im Pherographen³⁾]. Farblose, derbe Nadeln vom Schmp. 215° (Zers.). $C_8H_{11}NO_3$ (145,2). Ber. C 49,64; H 7,64; N 9,65. Gef. C 49,64; H 7,68; N 9,71.

4-Hydroxy-5-methyl-prolin mit umgekehrter Konfiguration an C-4 (Ia) — dem 4-Hydroxyprolin (Ib) entsprechend — erhielten wir in geringer Ausbeute durch Umsetzen von 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-pyrrolidon-(4) mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin und anschließende Hydrolyse.

Katalytische Hydrierung von 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-pyrrolidon-(4) (PtO₂/Eisessig) führte in 42%iger Ausbeute zum 1,2-Dicarbäthoxy-5-methyl-pyrrolidin. Farbloses Öl vom Kp. 145–148°/13 Torr. $C_{11}H_{19}NO_4$ (229,3). Ber. C 57,62; H 8,35; N 6,11. Gef. C 57,14; H 8,19; N 5,64.

Hydrolyse dieses Pyrrolidins mit konz. Jodwasserstoffsäure gab in 20%iger Ausbeute 5-Methyl-prolin vom Schmp. 210° (Zers.)⁵⁾.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

HANS BROCKMANN und ERNST A. STÄHLER

Eingegangen am 29. Mai 1965

¹⁾ BOSSI, R., R. HÜTTER, W. KELLER-SCHIERLEIN, L. NEIPP u. H. ZÄHNER: *Helv. Chim. Acta* 41, 1645 (1958); den Actinomycin Z₁ produzierenden *Str. radiiae*-Stamm verdanken wir den Herren W. KELLER-SCHIERLEIN u. R. HÜTTER. — ²⁾ MANEGOLD, J. H.: *Diss. Göttingen* 1959. — ³⁾ WIELAND, TH., u. U. WINTERMEYER: *Chem. Ber.* 90, 1721 (1957). — ⁴⁾ Die Konfiguration an C-5 ist noch unbekannt. — ⁵⁾ GERSHON, H., u. A. SCALA: *J. Org. Chem.* 26, 2347 (1961). — ⁶⁾ KUHN, R., u. G. OSSWALD: *Chem. Ber.* 89, 1423 (1956).

Säulenchromatographische Bestimmung von Phenylalanin und Tyrosin

Bei der Analyse der basischen Aminosäuren nach MOORE, SPACKMAN und STEIN¹⁾ werden zunächst die sauren und neutralen Aminosäuren bei einem pH-Wert von 5,0 eluiert.

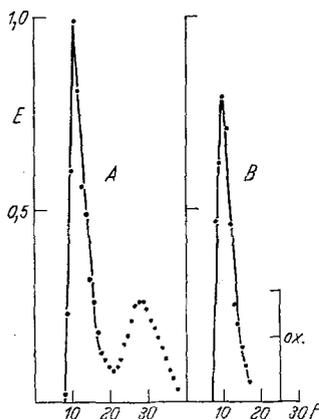


Fig. 1. A: Testlauf eines künstlichen Aminosäuregemisches bestehend aus: Asp, Ser, Gly, Ala, Leu, Phe und Tyr. Der 2. Gipfel wird von den Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin gebildet. — B: Analyse von Phenylalanin und Tyrosin in einem synthetischen Aminosäuregemisch. Entsprechend der im Testlauf festgestellten Trennung wurden die Fraktionen (F) 20–38 vereinigt und die Extinktionen (E) ohne vorherige und nach vorhergehender Oxydation (ox.) mit Kaliumpermanganat in aliquoten Anteilen (2 ml) gemessen

Tyrosin und Phenylalanin erscheinen nach der Auswertung in einem gemeinsamen Gipfel dicht hinter dem der übrigen Aminosäuren. In einer früheren Arbeit²⁾ konnten wir einen Weg zum Nachweis von Phenylalanin und Tyrosin nebeneinander nach Oxydation mit Kaliumpermanganat zeigen. Die Anwendung dieser Methode, kombiniert mit der Ionenaustauschchromatographie an Amberlite CG 120 II (200 bis 400 mesh) ermöglicht die Bestimmung von Phenylalanin und Tyrosin in Aminosäure-Gemischen.

Die Auftrennung erfolgt mit einer 17 cm hohen Säule des in üblicher Weise vorbehandelten Ionenaustauschers in Ver-

bindung mit einem Fraktionssammler. Mit einem Testlauf (Fig. 1A) wird die Folge der aminosäurehaltigen Fraktionen festgestellt. Bei den Bestimmungsansätzen werden die Phenylalanin und Tyrosin enthaltenden Fraktionen von je einem Milliliter vereinigt und nach der oben angegebenen Methode²⁾ analysiert. Als Puffer benutzen wir 0,4 M Citratpuffer pH 5,0, dem vor Beginn der Elution nach den Angaben von SCHWERDTFEGER³⁾ Kaliumcyanid zugesetzt wird. Die Durchfließgeschwindigkeit beträgt 14 ml/h. Fig. 1B zeigt das Chromatogramm eines Aminosäuregemisches, dessen Gehalt an Phenylalanin und Tyrosin in einer Dreifachbestimmung ermittelt wurde. Die Auswertung erfolgte mittels einer Eichkurve²⁾.

Während bei der säulenchromatographischen Analyse der sauren und neutralen Aminosäuren nach MOORE und STEIN¹⁾ unter Verwendung eines Fraktionssammlers Tyrosin und Phenylalanin nach etwa 45 Std eluiert und anschließend bestimmt werden können, ermöglicht die oben geschilderte Verfahrensweise eine Analyse der beiden Aminosäuren in 4 Std. Da nur 40 Fraktionen von je 1 ml gesammelt werden, ist der gleichzeitige Betrieb mehrerer Säulen unter Verwendung eines Fraktionssammlers möglich.

Eine ausführliche Darstellung der Methode erfolgt an anderer Stelle.

Forschungsstelle für Medizinische Ernährungslehre an der Univ.-Hautklinik (Direktor: Prof. Dr. KNAPP), 22 Greifswald, Fleischmannstr. 42/44

H. LUBS und H. H. HEILMANN

Eingegangen am 14. April 1965

¹⁾ MOORE, S., D. N. SPACKMAN u. W. H. STEIN: *Analyt. Chem.* 80, 1185 (1958). — ²⁾ LUBS, H., u. H. H. HEILMANN: *Z. klin. Chem.* (im Druck). — ³⁾ SCHWERDTFEGER, E. J.: *J. Chromatog.* 7, 418 (1962).

Darstellung und Eigenschaften der Lithium-Oxomanganate-III und -IV

Die Darstellung des Lithiumoxomanganates-IV (Li_2MnO_3) und seine Verwendung in der keramischen Industrie ist bereits bekannt^{1), 2)}. Man erhält es als orangefarbene Verbindung der stöchiometrischen Zusammensetzung Li_2MnO_3 durch mehrstündiges Erhitzen von Lithiumhydroxid bzw. Lithiumcarbonat mit der äquivalenten Menge eines Manganoxides im Sauerstoffstrom bei 900 bis 1100° C.

Tabelle. Netzebenenabstände und Intensitäten der Pulverdiagramme Strahlung FeK α , 26 kV, 14 mA, Intensitäten geschätzt, stärkste Reflexe $I=100$.

Li_2MnO_3				$LiMnO_2$				$LiMn_2O_4$	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
4,79	45	1,61	2	5,75	75	1,50	85	4,72	100
4,23	35	1,57	40	3,59	75	1,435	20	2,47	90
4,12		1,53	2	2,51	20	1,34	20	2,37	5
3,66	20	1,44	50	2,41 ₅	5	1,30	20	2,05	100
3,16	10	1,42	55	2,28 ₅	80	1,215	20	1,88	10
2,72	5	1,36	40	2,20	25	1,19 ₅	20	1,58	50
2,42	45	1,22	3	2,12	15	1,17	3	1,45	90
2,02	100	1,185	10	2,00	100	1,14	5	1,39	30
1,86	10	1,16	40	1,69	15	1,115	5	1,25	10
1,82	3	1,145	15	1,58	5	1,09	10	1,24	5
1,70	2	1,055	15					1,19	20
								1,15	15
								1,07	20
								1,03	15

Beim Tempern von Lithiumhydroxid und Manganoxiden im Verhältnis Lithium zu Mangan 1:1 an der Luft bildet sich bei etwa 1200 bis 1300° C schwarzgraues Lithiumoxomanganat-III, $LiMnO_2$, das nach Abkühlung in sauerstofffreier Atmosphäre auch bei Zimmertemperatur beständig ist. Beide Oxide sind stöchiometrisch zusammengesetzt und geben charakteristische Röntgendiagramme (Tabelle). Sie sind wasserunlöslich und schwer hydrolysierbar.

Als weiteres Präparat wurde auch das zur Lithium-Mangan-Spinell-Phase gehörende $LiMn_2O_4$, $(Li^+[Mn^{3+}, Mn^{4+}]O_4)$ erhalten. Es entsteht, wie schon in der Literatur beschrieben³⁾, durch Tempern einer Mischung von Lithiumhydroxid und Manganoxiden im Verhältnis Lithium zu Mangan wie 1:2 bei 800 bis 900° C und Abkühlung an der Luft. Sein Röntgendiagramm ist zum Vergleich ebenfalls in der Tabelle aufgenommen.