

**Zur Papierchromatographie der Thiophosphate
und zur Kenntnis von Thiosäuren mit P⁺³ und P⁺¹**

Um Thiosäuren von niederwertigem Phosphor zu fassen, wurden papierchromatographische Untersuchungen vorbereitet mit den bekannten Thiophosphaten und dann mit Hydrolyseprodukten von P₄S₃ durchgeführt. Die im letzteren Fall neu auftretenden chromatographischen Flecke werden auf Grund quantitativer Bestimmung des Verhältnisses P:S und auf Grund des verschiedenen Reaktionsvermögens mit Ag⁺ als Thiophosphit, Thiohypophosphit und Dithiohypophosphit aufgefaßt. Die auf Schleicher & Schüll-Papier 2040a mit saurem Lösungsmittel¹⁾ (80 ml i-Propanol, 20 ml H₂O, 5 g Trichloressigsäure, 0,3 ml Ammoniak) gewonnenen R_F-Werte sind:

Anion	PO ₄ ³⁻	PO ₃ S ²⁻	PO ₂ S ₂ ⁻	HPO ₂ S ²⁻	H ₂ POS ⁻	H ₂ PS ₂ ⁻
R _F , 18° C	0,60	0,53	zers.	0,75	0,64	0,33
R _F , 4° C	0,59	0,44	0,22			

PO₃S²⁻ und PS₄³⁻ erleiden unter den angegebenen Bedingungen völlige Zersetzung. HPO₂S²⁻, H₂POS⁻ und H₂PS₂⁻ erweisen sich als von einer dem Monothiophosphat vergleichbaren Beständigkeit. Die präparative Darstellung solcher Salze sollte möglich sein.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. A. SIMON für stete Förderung.

Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule, Dresden

E. STEGER und U. SEENER

Eingegangen am 9. Dezember 1958

¹⁾ EBEL, J.P.: Bull. Soc. chim. France, Mém. 1953, 991. — GRUNZE, H., u. E. THLO: Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate. Berlin 1954.

Desgluco-cheirotoxin in Blättern von Convallaria majalis L. *)

1954 haben TSCHESCHE und SEEHOFER¹⁾ über die Cardenolidglykoside der Blätter von Convallaria majalis L. berichtet. Dabei wurde papierchromatographisch eine C₁ genannte Verbindung in geringer Menge beobachtet, die aber aus Materialmangel nicht kristallisiert werden konnte. LAUFKE²⁾ überließ uns nun eine Probe dieses Glykosids, von ihm als „Komponente VI“ bezeichnet, womit eine Klärung der Konstitution möglich wurde³⁾.

Bei der Spaltung mit Aceton/Salzsäure nach C. MANNICH und G. SIEWERT⁴⁾ wurde Strophanthidin als Aglykon ermittelt, das durch Schmp., Mischschmp., UV- und IR-Spektrum sowie durch papierchromatographischen Vergleich als solches identifiziert wurde. Der Zucker erwies sich als Gulomethylose, ihre Ermittlung erfolgte durch Papierchromatographie in folgender Weise: Wir bedienten uns dabei einer Variation der von TH. REICHSTEIN⁵⁾ angegebenen Methodik. Whatman-Papier I wurde nach dem Auftragen der Zucker mit der schweren Phase eines Gemisches n-Butanol/Methyläthylketon/Boratpuffer (gleiche Teile 0,1 m H₃BO₃ und 0,1 m Na₂B₄O₇) 1:1:2 durch Einsprühen und Abpressen zwischen Filterpapier imprägniert und dann mit der leichten Phase 15 bis 20 Std lang entwickelt, R_{Rel}-Wert der Gulomethylose 0,80, für Glucomethylose = 1,0.

Es blieb danach zu prüfen, ob die neue Convallaria-Verbindung mit Desgluco-cheirotoxin⁶⁾ identisch wäre. Desgluco-cheirotoxin, Schmp. 183 bis 186°, Komponente VI, Schmp. 189 bis 193°, Mischschmp. 183 bis 190°, Komponente VI, (α)_D²³ = -10° (Me.), Desgluco-ch. (α)_D²³ = -8,7° (Me.), C₂₉H₄₂O₁₀. Ber. C 63,25, H 7,69, gef. C 63,14, H 8,12. Der papierchromatographische Vergleich in fünf verschiedenen Lösungsmittelsystemen (Pentanol/Wasser, Wasser/Pentanol, Wasser/Toluol-n-Butanol 1:1, Wasser/Toluol-n-Butanol 4:1, Benzol/Butanon 1:1 gegen Formamid) ergab gleiche R_F-Werte und Anfärbbarkeit mit Antimontrichlorid. Damit dürfte kein Zweifel sein, daß es sich bei der Komponente VI um Desgluco-cheirotoxin handelt, ein Strophanthidin-D-gulomethylsidos.

Biochemische Abteilung des Chemischen Staatsinstituts der Universität, Hamburg

R. TSCHESCHE, H. J. WULFF, U. DÖLBERG und G. SNATZKE
Eingegangen am 5. Dezember 1958

*) 36. Mitteilung „Über pflanzliche Herzgifte“. — 35. Mitteilung: TSCHESCHE, R., u. U. DÖLBERG: Chem. Ber. 91, 2512 (1958).

¹⁾ TSCHESCHE, R., u. F. SEEHOFER: Chem. Ber. 87, 1108 (1954).
²⁾ LAUFKE, R.: Planta med. 6, 237 (1958). — ³⁾ Wir danken Herrn Apotheker Dr. R. LAUFKE, Ebersdorf (Thür.), sehr für die Überlassung von Proben seiner Komponente VI. — ⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 737 (1942). — ⁵⁾ MOORE, J.A., CH. TAMM u. T. REICHSTEIN: Helv. chim. Acta 37, 766 (1954). — ⁶⁾ Herrn Professor Dr. TH. REICHSTEIN sei auch hier für die Übersendung von Vergleichssubstanzen (Desgluco-cheirotoxin, D-Gulomethylose und D-Glucomethylose) sowie für die Mitteilung seines Verfahrens der Identifizierung der genannten Zucker ganz besonders gedankt.

Spektralphotometrische Bestimmung von N,N'-Diisonicotinoylhydrazin (DINH) in Gegenwart von Isoniazid und seinen Metaboliten

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte spektralphotometrische Methode zur Bestimmung von N,N'-Diisonicotinoylhydrazin (DINH) gestattet eine direkte quantitative Bestimmung dieses Isoniazid-Metaboliten auch in Körperflüssigkeiten (Urin u.a.) bei gleichzeitiger Anwesenheit von Isoniazid und anderen Isoniazid-Metaboliten, z. B. Isonicotinsäure (INS), Isonicotinamid (INA), N-Isonicotinoyl-N'-acetylhydrazin (Ac-INH), N-Isonicotinoyl-N'-brenztraubensäure-hydrazon (INBSH), N-Isonicotinoyl-N'-(α-ketoglutarsäure)-hydrazon und 1-Methyl-derivate des Isoniazids.

Als Reagenz wird Na-pentacyano-ammin-ferrat-II [Herstellung nach HOFMANN³⁾] verwendet, das mit DINH eine Verbindung bildet, die eine selektive Absorption zwischen 325 und 347 mμ hat. Über die Verwendung dieses Reagenzes zum Nachweis von Hydrazinen haben erstmalig FEIGL, ANGER und FREHDEN¹⁾ berichtet. HERINGTON²⁾ verwendete das Reagenz erstmalig zum Nachweis von Pyridin-Derivaten. Soll in einer gepufferten Lösung (m/15 Phosphatpuffer pH 7,2), die neben DINH, INH und Metaboliten des INH enthält, der DINH-Gehalt ermittelt werden, so gibt man zu 5 ml dieser Lösung 0,5 ml einer frisch bereiteten 0,25%igen wäßrigen Na₃[Fe(CN)₅NH₃]-Lösung, erwärmt 15 min im Wasserbad auf 60° C, läßt anschließend abkühlen und mißt die Extinktion bei 333 mμ im Spektralphotometer nach ZEISS gegen Blindwert. Die DINH-Konzentration ergibt sich durch Vergleich mit einer Eichkurve.

Herstellung der Eichkurve: Es werden Lösungen von DINH in m/15 Phosphatpuffer pH 7,2 hergestellt und zwar in der Konzentration zwischen 5 und 100 γ/ml. 5 ml dieser Lösungen werden mit 0,5 ml Reagenz (0,25%) versetzt und wie oben beschrieben weiter behandelt.

Tabelle 1 enthält einige ausgewählte Ergebnisse über die quantitative Bestimmung von DINH mit Hilfe dieser Methode in Gegenwart von INH und einigen wesentlichen INH-Meta-

Tabelle 1. *Quantitative Bestimmung von DINH in Gemischen von DINH, INH, INS, INA und Ac-INH*

INH/INH-Metabolit-Gemisch					DINH-Bestimmung	
eingewogene Mengen in γ/ml					γ/ml	Δ %
DINH	INH	Ac-INH	INA	INS		
50	100	0	0	0	52,0	+ 4,0
50	80	60	0	0	52,5	+ 5,0
50	50	0	25	0	51,0	+ 2,0
50	0	60	0	40	48,5	- 3,0
50	50	50	50	0	52,5	+ 4,0
50	50	0	50	50	49,5	- 1,0
50	10	50	50	20	50,4	+ 0,8
50	20	50	20	30	49,0	- 2,0
50	50	50	50	50	51,4	+ 2,8
50	100	20	10	40	51,3	+ 2,6
Mittel:					50,8	+ 1,5

boliten. Daraus geht hervor, daß INH und seine hauptsächlichsten Metaboliten die DINH-Bestimmung nicht stören. Über die Anwendung dieser Methode für die quantitative Bestimmung von DINH in Körperflüssigkeiten (Urin u.a.) des Menschen nach oraler Applikation von INH wird an anderer Stelle ausführlich berichtet.

Tuberkulose-Forschungsinstitut Borstel (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. FREERKSEN), Borstel über Bad Oldesloe

B. P. LISBOA

Eingegangen am 13. November 1958

¹⁾ FEIGL, F., V. ANGER u. O. FREHDEN: Mikrochem. 15, 181 (1934). — ²⁾ HERINGTON, E.F.G.: Analyst 78, 174 (1953). — ³⁾ HOFMANN, K.A.: Liebigs Ann. Chem. 312, 1 (1900).