

Eisen

Von Fe^{2+} existiert ein wenig stabiles Dithizonat, das sich für ein Bestimmungsverfahren nicht eignet.

Mangan

Das $\text{Mn}(\text{HDz})_2$ hat wegen seiner großen Unbeständigkeit bisher keine analytische Bedeutung erlangt.

Thallium

Das TIHDz ist nur in Gegenwart stark alkalischer Lösungen hinreichend stabil. Bei $\text{p}_\text{H} < 7$ findet Totalhydrolyse statt. Als geeignete Bestimmungsmethode erwies sich die Colorimetrie der Einfarbe. Hiermit lassen sich rasch gute Resultate erzielen. Die colorimetrische Bestimmung kleiner TI^+ -Mengen mit Dithizon ist noch wenig eingeführt. Auch eine Anreicherung des TI^+ über die Extraktion des TIHDz aus Erzen und Flugstaub wurde empfohlen.

Qualitative Analyse

Außer den Gruppenreaktionen sind viele Einzelnachweise in ihrer selektiven Einstellung neu untersucht und Irrtümer aus der Anfangszeit klargestellt worden²⁴⁾.

Sehr nützlich ist u. a. die Identifizierung des Zn^{2+} im klassischen Trennungsgang der Kationen. Der Nachweis ist nach Abtrennung der aus mineralischer Lösung anfallenden Sulfide für Zn^{2+} absolut spezifisch.

Dagegen lassen sich die empfohlenen vollständigen Trennungsgänge weiterhin nur von geübten Kennern des Dithizon mit Vorteil benutzen, da die sichere Deutung der Reaktionen viel Erfahrung erfordert.

²⁴⁾ Gerade in dieser Hinsicht haben viele neue Lehrbücher und Sammelwerke mit der Entwicklung nicht Schritt gehalten, was die Ausbreitung mancher brauchbaren Nachweisreaktionen mit Dithizon beeinträchtigt.

Sonderanwendungen des Dithizons

Als Hilfsreagens hat das Dithizon nützliche Anwendung gefunden bei Fällungs- und Komplextitrationen, in der Spektralanalyse, Polarographie und Chromatographie.

So hat es sich als hochempfindlicher „Extraktionsindikator“ erwiesen bei der Titration von Ag^+ mit Halogenionen sowie von J^- , Br^- , SCN^- und CN^- mit $\text{Ag}^{+25)}$. Die Anzeige bei der Titration des Zn^{2+} oder des Cd^{2+} mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hat mit Dithizon als Indikator an Schärfe gewonnen.

Über die Möglichkeit der spektralanalytischen Registrierung von Metallspuren nach vorangehender gruppenweiser Anreicherung mit Dithizon wurde mehrfach berichtet.

Auch die Weiterbehandlung der mit Dithizon isolierten Metallspuren auf polarographischem Wege hat gelegentlich Vorteile gezeigt.

Über die Chromatographie der Dithizonate selbst liegen nur wenige Berichte vor. Häufiger dagegen wird das Dithizon zum Anfärben von bereits adsorptiv getrennten Ionen verwendet.

Eingegangen am 1. April 1957 [A 823]

²⁵⁾ A. G. Karabasch, J. analyt. Chem. (russ.) 8, 140–51 [1953].

Berichtigung

Im Beitrag „Kinetik der stereospezifischen Polymerisation des Propylens zu isotaktischen Polymeren“ von G. Natta und Mitarbeitern, diese Zeitschrift 69, 213 [1957], muß es in der Unterschrift zu Bild 5 auf Seite 216 heißen: FI = Strömungsregler. [A 817]

Zuschriften

Pyrromycinone, eine neue Gruppe roter Actinomyceten-Farbstoffe

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN, Dr. LUIS COSTA PLÀ und cand. chem. W. LENK

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

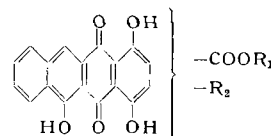
Aus Mycel und Kulturlösung mehrerer *Streptomyces*-Stämme konnten wir eine Gruppe roter Farbstoffe isolieren, die wir als Pyrromycinone bezeichnen. Die einzelnen Vertreter dieser Gruppe lassen sich ring-papierchromatographisch im System Dekalin-Tetrahydrofuran/Eisessig-Wasser (33:66:100:10) trennen und werden der Reihenfolge ihrer Zonen entsprechend, beginnend mit dem kleinsten R_F -Wert, durch griechische Buchstaben gekennzeichnet.

Das aus einem Pyrromycinon-Gemisch als eine der Hauptkomponenten abgetrennte η -Pyrromycinon kristallisiert in roten Nadeln vom Fp 236–237 °C (Kofler-Block, korrig.), ist im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar und löst sich in organischen Solventen rot, mit intensiv grüner Fluoreszenz (λ_{max} : Cyclohexan: 528, 516 (503), 492, 481 μ). Von konz. Schwefelsäure wird η -Pyrromycinon mit blauer (λ_{max} : 633, 580 μ), von wäßrigem Alkali und Piperidin mit violetter Farbe (λ_{max} : Piperidin: 599, 551 μ) aufgenommen. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und Piperidin fluoreszieren rot, IR-Spektrum: Keine OH-Bande, ferner u. a. Banden bei 3,42 μ (OH); 5,78 μ (CO); 6,26 μ mit Schulter bei 6,06 μ .

Die kleinste mit den Analysenzahlen leidlich im Einklang stehende Formel ist $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7$ mit einer Methoxy- bzw. Äthoxy- und einer C-Methyl- bzw. Äthyl-Gruppe. Drei Sauerstoff-Atome dieser Formel liegen als acetylierbare Hydroxy-Gruppen vor (gelbes, optisch inaktives Triacetat vom Fp 204 °C (Kofler-Block korrig.), mit Chinonecarbonyl-Bande bei 5,95 μ).

Die Alkoxy-Gruppe des η -Pyrromycinons gehört zu einer, an der 5,78 μ -Bande erkennbaren Estergruppe, denn verd. Alkali verseift η -Pyrromycinon zu einer roten, kristallisierten, leicht sublimierbaren Verbindung, die laut IR-Spektrum und Löslichkeit in wäßrigem Bicarbonat eine Carboxy-Gruppe enthält. Wir bezeichnen diese Verbindung als η -Pyrromycinonsäure.

Reduzierende Acetylierung des η -Pyrromycinon-acetates lieferte eine gelbe Verbindung, deren Absorptionskurve (Cyclohexan) der des Tetracens sowie des reduzierend acetylierten 6,11-Diacetoxy-tetracenchinons-(5.12) sehr ähnlich war. Danach¹⁾ ist η -Pyrromycinon ein Hydroxy-tetracenchinon-Derivat. Ein spektroskopischer Vergleich zeigte, daß das Absorptionsspektrum des η -Pyrromycinons sowohl in Piperidin als auch in konz. Schwefelsäure völlig mit dem des 1.4.6-Trihydroxy-tetracenchinons-(5.12) (Ia) übereinstimmt. Auch in Cyclohexan waren die Absorptionsspektren sehr ähnlich.



(I) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ oder $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}_2 = \text{CH}_3$
(Ia) $-\text{COOR}_1$ u. $-\text{R}_2 = \text{H}$

Alle bisherigen Befunde lassen sich befriedigend durch die vorläufige Formel (Ia) deuten.

Eingegangen am 2. April 1957 [Z 452]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 [1953].

ζ -Pyrromycinon

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN und cand. chem. W. LENK

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

ζ -Pyrromycinon wurde neben η -Pyrromycinon als Hauptkomponente eines Pyrromycinon-Gemisches abgetrennt. Es kristallisiert nach Hochvakuum-Sublimation in feuerroten Nadelchen oder derben, roten Prismen vom Fp 201 °C (Kofler-Block korrig., zugeschmolzenes Röhrchen; λ_{max} : Cyclohexan: 527, 515, 491, 480 μ ; Lösung fluoresziert grün), die in wäßrigem Natriumcarbonat unlöslich sind, von wäßrigem Alkali und Piperidin

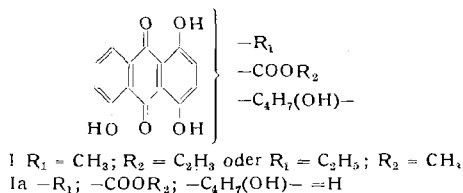
dagegen mit violetter Farbe aufgenommen werden (λ_{\max} : Piperidin: 609, 581 m μ ; Lösung fluoresziert rot). Die Lösung in konz. Schwefelsäure (λ_{\max} : 618, 579 m μ) ist im Gegensatz zu der rein blauen Lösung des η -Pyrromycinons¹⁾ violett. Das IR-Spektrum zeigt u. a. Banden bei 2,86–2,93 μ (OH), 3,42 μ (CH), 5,75 μ (CO).

Die kleinste mit den Analysenzahlen des ζ -Pyrromycinons zu vereinbarende Summenformel ist $C_{33}H_{20}O_8$ mit einer Methoxy- bzw. Äthoxy- und einer C-Methyl- bzw. Äthyl-Gruppe. Von den acht Sauerstoffatomen dieser Formel liegen — den Analysen des gelben, kristallisierten ζ -Pyrromycinonacetates zufolge — vier als acetylierbare Hydroxy-Gruppen vor. Das Acetat zeigt eine Chinoncarbonyl-Bande bei 5,95 μ .

Verd. Alkali verseift ζ -Pyrromycinon zu einer alkoxyfreien, in roten Nadeln vom Fp 190 °C (Kofler-Block, korrig., zugeschmolzenes Röhrchen) kristallisierenden, leicht sublimierbaren Verbindung, die, wie IR-Spektrum und Löslichkeit in wäßrigem Bicarbonat zeigen, eine Carboxy-Gruppe enthält. Wir bezeichnen diese Verbindung als ζ -Pyrromycinsäure.

Reduzierende Acetylierung des ζ -Pyrromycinon-acetates lieferte eine farblose, in Lösung stark blau fluoreszierende Verbindung mit der Absorptionskurve eines Acetoxyanthracens. Danach²⁾ enthält ζ -Pyrromycinon das Ringsystem eines Hydroxyanthrachinons. In ihm müssen laut IR-Spektrum und Pyroboracetat-Reaktion des ζ -Pyrromycinons sowie wegen der großen Ähnlichkeit des ζ -Pyrromycinon-Spektrums mit dem des 1.4.5-Trihydroxy-anthrachinons (Ia) drei α -Hydroxy-Gruppen vorhanden sein.

Zinkstaub-Destillation des ζ -Pyrromycinons lieferte ein gelbes, in Lösung grüngelb fluoreszierendes Sublimat mit dem charakteristischen Absorptionsspektrum des Tetracens.



Alle bisher vorliegenden Befunde lassen sich durch die vorläufige Teilformel (I) deuten, in der die Gruppe $-C_4H_7(OH)-$ so angeordnet ist, daß bei der Zinkstaub-Destillation das Ringsystem des Tetracens entstehen kann.

Eingegangen am 2. April 1957 [Z 453]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ H. Brockmann, L. Costa Plà u. W. Lenk, siehe vorhergehende Mitteilg. — ²⁾ H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 [1953].

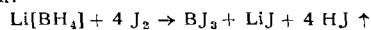
Herstellung von Borjodid¹⁾

Von TH. RENNER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen

Die bisher bekannten Methoden zur Darstellung von Borjodid liefern entweder nur sehr geringe Ausbeuten oder sind mit erheblichem Aufwand verbunden^{2, 3, 4, 5, 6)}.

$Li[BH_4]$ und Jod reagieren nach unseren Beobachtungen in indifferenten Lösungsmitteln bereits bei Zimmertemperatur unter Bildung von BJ_3 . Als Lösungsmittel erwies sich n-Hexan als das geeignetste. Gibt man zu einer Lösung von Jod in Hexan festes $Li[BH_4]$, so setzt sofort die Reaktion unter Jodwasserstoff-Entwicklung ein:



Unbedingt erforderlich ist es unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft zu arbeiten. Zweckmäßig wendet man einen Überschuß von $Li[BH_4]$ an, z. B. 6,0 g $Li[BH_4]$ auf 90 g Jod in 200 ml Hexan, so daß das Jod vollständig verbraucht und die Lösung farblos wird. Bei Zimmertemperatur erfordert dies mehrere Tage, durch Kochen unter Rückfluß jedoch nur wenige Stunden. Allerdings sind die Ausbeuten in letzterem Falle etwas geringer. Nach der Reaktion filtriert man den Überschuß $Li[BH_4]$ und das gebildete LiJ wieder unter Luftausschluß ab. Apparatur: zwei Schliffkolben mit Gaseinlaß, die durch ein Zwischenstück mit Glasfritte verbunden sind⁷⁾. Aus der farblosen Lösung kristallisiert beim Eindampfen im Vakuum nach kurzer Zeit BJ_3 aus, meist farblos, manchmal schwach rosa gefärbt, Fp 49 °C. Atomverhältnis B:J = 1:3,01. Es bleibt beim Aufbewahren auch längere Zeit farblos, wenn Feuchtigkeit und Licht ausgeschlossen bleiben.

Bei Ansätzen der obengenannten Mengen $Li[BH_4]$ und Jod betragen die Ausbeuten an BJ_3 50–55 g, also bedeutend mehr als nach obiger Gleichung — auf J₂ berechnet — zu erwarten wäre. Dies ist auf die erhebliche Dissoziation des Jodwasserstoffs zurück-

zuführen, so daß das dabei entstehende Jod erneut mit $Li[BH_4]$ reagieren kann. Durch dieses einfache Verfahren wird BJ_3 als Jodierungsmittel für Synthesen leicht zugänglich.

Für die Beteiligung an dieser Arbeit danke ich W. Liebisch, für die Analysen O. Ernst und E. Scheubeck.

Eingegangen am 4. April 1957

[Z 455]

¹⁾ Kurze Originalmitteilung, die anderwärts nicht mehr veröffentlicht wird. — ²⁾ M. Moissan, C. R. hebdomadaire Acad. Sci. 112, 717 [1891]. — ³⁾ H. C. Weber u. A. Guyer, Chem. Zbl. 2232 [1938]. — ⁴⁾ E. L. Gamble, Inorganic Synthesis III, 27 [1950]. — ⁵⁾ Fr. Meyer u. R. Zappner, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 551 [1921]. — ⁶⁾ W. C. Schumb, E. L. Gamble u. M. D. Banus, J. Amer. chem. Soc. 71, 3225 [1949]. — ⁷⁾ H. Ulich, Chem. Fabrik 4, 279 [1931].

„2-Methylmercaptoadenin-cobalamin“, ein weiterer B₁₂-Faktor aus Faulschlamm¹⁾

Von Dr. W. FRIEDRICH und Prof. Dr. K. BERNHAUER

Aus dem Biochemischen Forschungslaboratorium der Aschaffener Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

Bei der chromatographischen Trennung der Vitamin B₁₂-Faktoren des Faulschlammes in der Cellulose-Säule wurde eine Fraktion erhalten²⁾, aus der wir durch weitere Chromatographie an Cellulose-Pulver einen neuen B₁₂-Faktor in groben roten Prismen gewannen. Der Faktor verhält sich mikrobiologisch sehr ähnlich dem Faktor A, ist im p_H-Bereich 1,9–12 elektrophoretisch neutral und unterscheidet sich papierchromatographisch nicht beträchtlich vom Faktor III. In seinem Absorptionsspektrum fehlt das für Vitamin B₁₂ charakteristische Maximum bei 278 m μ , dagegen ist ein schwaches Maximum bei 302 m μ ($D_{1\text{cm}}^{1\%}$ 92) vorhanden; die sonstigen Maxima gleichen denen der anderen B₁₂-Arten.

Der Abbau des neuen B₁₂-Faktors mit Cerhydroxyd³⁾ ergibt Faktor B und ein farbloses, amorphes Nucleosid. Dessen Hydrolyse mit 0,05 n HCl bei 100 °C während 15 min führt zu D-Ribose und 2-Methylmercaptoadenin im molaren Verhältnis 1:1. D-Ribose wurde papierchromatographisch nachgewiesen und mittels der Orein-Reaktion bestimmt. 2-Methylmercaptoadenin wurde rein kristallisiert gewonnen; Fp 294–300 °C (Zers., Kofler-Mikroschmelzpunkt-Apparat). Die Analysenwerte der Base entsprechen der Formel $C_6H_7N_5S$, die Hydrolyse mit 6 n HCl bei 120 bis 150 °C ergibt u. a. Isoguanin und Xanthin. Ein Vergleich des aus dem neuen B₁₂-Faktor gewonnenen 2-Methylmercaptoadenins mit dem synthetischen Produkt^{4, 5, 6)} ergab volle Übereinstimmung der Schmelzpunkte, der Absorptionsspektren, der hydrolytischen Spaltprodukte sowie der R_F-Werte.

Weder 2-Methylmercaptoadenin noch irgendein anderes S-haltiges Purin wurde unseres Wissens bisher frei oder gebunden in der Natur aufgefunden.

Erwartungsgemäß reagiert der beschriebene Faktor mit salpetriger Säure unter Bildung eines weiteren neuen B₁₂-Faktors, der in Form feiner roter Spieße erhalten wurde. Er ist bei p_H 6,5 elektrophoretisch schwach sauer und bewegt sich im Papierchromatogramm erwartungsgemäß langsamer als seine Muttersubstanz. Mikrobiologisch verhält er sich ähnlich dem Faktor H.

Eingegangen am 2. Mai 1957

[Z 477]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

¹⁾ Zur Chemie und Biochemie der „Cobalamine“, 6. Mitteil. — 5. Mitteil. G. Groß, W. Friedrich u. K. Bernauer, Chem. Ber., im Druck. — ²⁾ Dr. Hw. Dellweg danken wir für die Überlassung der im halbtägigen Betrieb gewonnenen Fraktion. — ³⁾ W. Friedrich u. K. Bernauer, Chem. Ber. 89, 2507 [1956]. — ⁴⁾ J. Baddiley, B. Lythgoe, D. McNeil u. Sir A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1943, 383. — ⁵⁾ R. K. Robins, K. J. Dille, C. H. Willis u. B. E. Christensen, J. Amer. chem. Soc. 75, 263 [1953]. — ⁶⁾ Wir danken Sir A. R. Todd sowie Dr. G. Elion für die freundliche Überlassung von synth. 2-Methylmercaptoadenin.

Unsymmetrische Disulfide aus Buntsalzen und Mercaptocarbonsäuren Eine neue Möglichkeit der Vernetzung von Haarkeratin

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. BAUER*

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Es ist uns gelungen, unsymmetrisch substituierte, aliphatische¹⁾ Disulfide $RSSR'$ aus Buntsalzen und Mercaptanen darzustellen. Wir untersuchten die Umsetzung von mono- und bifunktionellen Buntsalzen des Typs $C_nH_{2n+1}-SSO_3Na$ bzw. $NaO_3S-(CH_2)_x-SSO_3Na$ ²⁾ (x z. B. 2, 3, 4) mit Mercaptocarbonsäuren:

