

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 $p_{\text{H}} < 7$ findet Totalhydrolyse statt. Als geeignete Bestimmungsmethode erwies sich die Colorimetrie der Einfarbe. Hiermit lassen sich rasch gute Resultate erzielen. Die colorimetrische Bestimmung kleiner Tl^{+} -Mengen mit Dithizon ist noch wenig eingeführt. Auch eine Anreicherung des Tl^{+} 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 mineralsaurer Lösung anfallenden Sulfide für Zn^{2+} absolut spezifisch.

Dagegen lassen sich die empfohlenen vollständigen Trennungsgänge weiterhin nur von geübten Kenntnissen des Dithizons 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.

Zuschriften

Pyrromycinone, eine neue Gruppe roter Actinomyceten-Farbstoffe

Von Prof. Dr. H. BROCKMANN, Dr. LUIS COSTA PLA 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-Tetralin/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 unzerstört sublimierbar und löst sich in organischen Solventien rot, mit intensiv grüner Fluoreszenz (λ_{max} : Cyclohexan: 528, 516 (503), 492, 481 μm). Von konz. Schwefelsäure wird η -Pyrromycinon mit blauer (λ_{max} : 633, 580 μm), von wäßrigem Alkali und Piperidin mit violettröter Farbe (λ_{max} : Piperidin: 599, 551 μm) aufgenommen. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und Piperidin fluoreszieren rot. IR-Spektrum: Keine OH-Bande, ferner u. a. Banden bei 3,42 μ (CH); 5,78 μ (CO); 6,26 μ mit Schulter bei 6,06 μ .

Die kleinste mit den Analysenzahlen leidlich im Einklang stehende Formel ist $C_{22}\text{H}_{16}\text{O}_7$, 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 Chinoncarbonyl-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.

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 Halogen-Ionen 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.

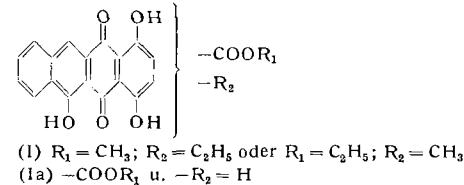
Eingegangen am 1. April 1957 [A 823]

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]

Reduzierende Acetylierung des η -Pyrromycinon-acetates lieferte eine gelbe Verbindung, deren Absorptionskurve (Cyclohexan) der des Tetracencs 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 Absorptionspektrum des η -Pyrromycinons sowohl im Piperidin als auch in konz. Schwefelsäure völlig mit dem des 1,4,6-Trihydroxy-tetracenchinons-(5,12) (Ia) übereinstimmt. Auch in Cyclohexan waren die Absorptionspektren sehr ähnlich.



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 μm ; Lösung fluoresziert grün), die in wäßrigem Natriumcarbonat unlöslich sind, von wäßrigem Alkali und Piperidin