

brenzcatechin-sulfates in II wird der Komplex zerstört und Methylenblau akkumuliert. Den zeitlichen Verlauf des Methylenblau-Transportes gegen das steigende Konzentrationsgefälle zeigt Abb. 1.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst<sup>4</sup>).

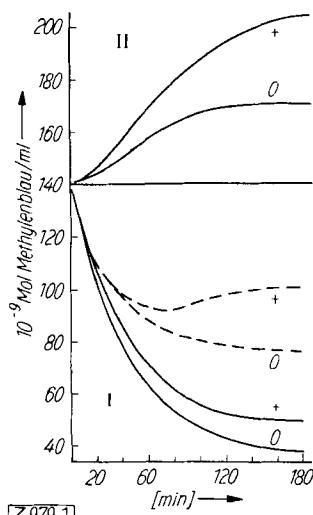


Abb. 1. Transport von Methylenblau gegen steigendes Konzentrationsgefälle. O: ohne, +: mit Sulfatase in Küvette II. - - - Methylenblau-Konzentration im Chloroform

Dem Fond der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Eingegangen am 15. September 1960 [Z 979]

<sup>1)</sup> Übersicht bei H. Netter: Theoretische Biochemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959. — <sup>2)</sup> H. H. Ussing, Physiol. Rev. 29, 127 [1949]. — <sup>3)</sup> P. W. Robbins u. F. Lipmann, J. Amer. chem. Soc. 78, 2652, 6409 [1956]. — <sup>4)</sup> H. Keller u. H. Blennemann, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.

### Präparation nur wasserlöslicher Proben für die IR-Spektroskopie

Von Dipl.-Ing. O. SCHWAB

Institut der Papiertechnischen Stiftung, München

Als Träger für Proben aus wässrigen Lösungen und Dispersionen, die keine selbsttragenden Filme bilden, werden in der IR-Spektroskopie im allgemeinen Silberchlorid- oder Arsensulfid-Platten verwendet. Als Ersatz für diese kostspieligen Materialien eignet sich poliertes Aluminiumblech.

Substanzen sind als Probenträger brauchbar, wenn sie im interessierenden Spektralbereich nur einen geringen Teil des eingeschalteten Lichts absorbieren. Da viele polierte Metalloberflächen mehr als 80 % des auftreffenden Lichts reflektieren, sind sie als Probenträger bei geeigneter Lichtführung im Spektrometer brauchbar, was in Sonderfällen bei extrem tiefen und hohen Temperaturen bereits gezeigt wurde<sup>1-3)</sup>.

Nachteilig ist, daß der von der Probenoberfläche reflektierte Strahlungsanteil nicht wie bei Absorptionsmessungen einen Intensitätsverlust, sondern — auch bei einem angenommenen Remissionsgrad Null der Metalloberfläche — eine wellenlängenabhängige Restintensität verursacht, welche die Genauigkeit der Extinktionswerte herabsetzt. Dies fällt bei qualitativen Analysen jedoch nicht sehr ins Gewicht, weil keine merklichen Abweichungen der Bandenlagen auftreten.

Wir verwendeten polierte Aluminiumbleche mit einem annähernd linearen Remissionsgrad von 80 % (Abmessungen 18·40·0,1 mm<sup>3</sup>). Die Schichtdicke wurde durch Wägung der aufgetragenen Probenmenge abgeschätzt. Hier ist zu berücksichtigen, daß die effektive Schichtdicke annähernd doppelt so groß ist wie die aufgetragene, genau:  $d_{eff} = 2 d / \sqrt{(1 - \sin^2 \alpha) / n^2}$  (d = wirkliche Schichtdicke,  $\alpha$  = Einfallswinkel, n = Brechungsindex).

Das Spektrum wurde mit einem Remissionszusatzteil der Firma Beckman Instruments gemessen. Dieses besteht in der Hauptachse aus einem oberflächen-verspiegelten, symmetrischen und justierbaren 120°-Prisma, das einerseits den Probenstrahl eines IR-Zweistrahlphotometers auf die Probe abbildet, andererseits das von dieser reflektierte Licht in die ursprüngliche Richtung des Probenstrahles bringt.

Wir benutzen das Verfahren zur Untersuchung der Strukturänderung von Hochpolymeren während und kurz nach der Auffällung aus wässrigen Dispersionen, sowie zur qualitativen Analyse

von Papierleimstoffen und Papierveredlungsmitteln. Hier wird die kleinere Genauigkeit der Methode durch die Billigkeit von poliertem Aluminiumblech ausgeglichen, die es erlaubt, Analysenproben für spätere Untersuchungen in unbegrenzter Zahl aufzubewahren.

Eingegangen am 21. September 1960 [Z 986]

<sup>1)</sup> G. K. T. Conn, E. Lee u. G. B. B. M. Sutherland, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 176, 484 [1940]. — <sup>2)</sup> W. H. Avery u. C. F. Ellis, J. chem. Physics 10, 10 [1942]. — <sup>3)</sup> L. Genzel, Glastechnische Berichte 24, 55 [1951].

### Struktur eines prodigiosin-ähnlichen Pilzfarbstoffs aus *Streptomyces longisporus ruber*

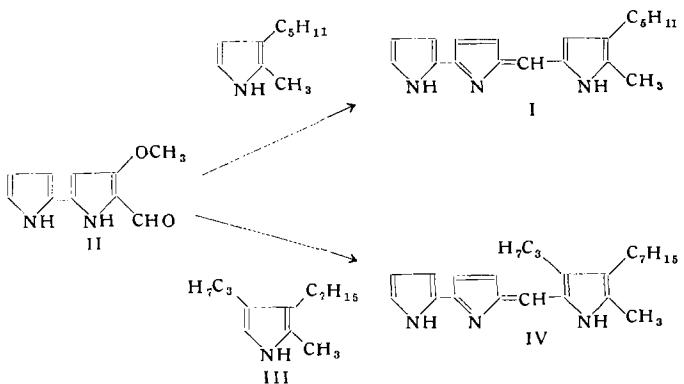
Von Prof. Dr. H. H. WASSERMAN, J. KEGGI, Prof. Dr. F. BOHLMANN und Dr. W. LÜDERS  
Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn. (USA)  
und Organisch-Chemisches Institut der T. U. Berlin

Aus dem Pilzmycel von *Streptomyces longisporus ruber*<sup>1)</sup> läßt sich durch Extraktion mit Methylenchlorid ein roter Farbstoff isolieren, dessen Eigenschaften denen des Prodigiosin (I)<sup>2)</sup> sehr ähnlich sind. Der neue Farbstoff gibt ein gut kristallisierendes Hydrochlorid, Fp 203–204 °C. Die analytisch ermittelte Summenformel zeigt gegenüber dem Prodigiosin einen Mehrgehalt von 5 CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die UV-Spektren von Prodigiosin und dem neuen Farbstoff sind in alkalischer und saurer Lösung praktisch identisch.

Durch Spaltung mit Jodwasserstoff erhält man ein C<sub>15</sub>-Pyrrol, das nach katalytischer Hydrierung als Dinitrobenzoat charakterisiert wurde. Das NMR-Spektrum des Spaltpyrrols zeigt eine charakteristische Bande für ein Pyrrol C-CH<sub>3</sub>. Der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat gibt C<sub>4</sub>- und C<sub>7</sub>-Säure, so daß Struktur III für das Spaltpyrrol wahrscheinlich war. Durch Synthese von III konnte die Annahme bestätigt werden.

Der als Prodigiosin-„precursor“ (II) isolierte C<sub>10</sub>-Aldehyd<sup>2,3)</sup> läßt sich, wie mit dem C<sub>10</sub>-Spaltpyrrol zum Prodigiosin, mit dem C<sub>15</sub>-Spaltpyrrol (III) kondensieren. Der so erhaltene Farbstoff ist identisch mit dem Naturstoff, wie durch IR-Spektren-Vergleich und Mischschmp. der Hydrochloride und Perchlorate (Fp 222 bis 224 °C) gezeigt werden kann.

Somit dürfte dem neuen Farbstoff Struktur IV zukommen. Vom Prodigiosin unterscheidet er sich nur durch die Substituenten in  $\beta$ - und  $\beta'$ -Stellung im Ring C.



Eingegangen am 12. September 1960 [Z 980]

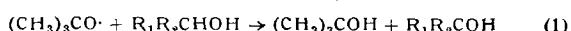
<sup>1)</sup> Prof. Dr. W. Fläig, Braunschweig-Völkenrode, danken wir für das Pilzmycel und L. Smith für die Messung des NMR-Spektrums. H. H. W. und J. K. danken für die Unterstützung durch die American Cancer Society (Grant P-64 A). — <sup>2)</sup> H. H. Wasserman, J. McKeon, L. Smith u. P. Forgione, J. Amer. chem. Soc. 82, 506 [1960]. — <sup>3)</sup> Inzwischen von H. Rapoport u. K. G. Holden (Privatmitteilung) synthetisiert.

### Reaktion von Di-tert.-butylperoxyd mit prim. und sek. Alkoholen

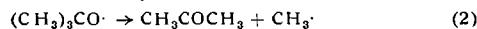
Von Dr. K. SCHWEITZER, cand. chem. W. GEYER und cand. chem. H. HARTMANN

Institut für Organische Chemie der T. H. Dresden

Di-tert.-butylperoxyd oxydert im Gegensatz zu Diacylperoxyden prim. Alkohole nur sehr schwach und sek. Alkohole nur z. Tl. zu Carbonyl-Verbindungen. Die bei der Reaktion von tert. Butoxy-Radikalen mit Alkoholen entstehenden Radikale (Gl. I) dimerisieren in der Hauptachse zu 1,2-Glykolen.



Die relative Reaktivität von Methanol, Äthanol und Isopropanol gegenüber tert.-Butoxyradikalen bei 135 °C wurde aus dem Verhältnis tert. Butanol/Aceton, die nach Gl. (1) bzw. (2)



entstehen können, ermittelt<sup>1)</sup>:

$$k_1/k_2 = \{tert. C_4H_9OH\}/[CH_3COCH_3][R_1R_2CHOH]$$

Alkohol	einges. DTBP*) [Gew.-%]	Butanol [Gew.-%]	Aceton [Gew.-%]	Aldehyd [Gew.-%]	Ausb. Butanol + Aceton <sup>5)</sup>	$\frac{k_1}{k_2}$
Methanol .	4,71	2,9	1,32	—	96	0,086
Äthanol ...	5,00	4,0	1,01	0,10	104	0,22
Isopropanol	4,75	4,5	2,30	—	155 <sup>6)</sup>	1,60 <sup>7)</sup>

\*) Di-tert.-butylperoxyd.

Tabelle 1. Relative Reaktionsfähigkeit einiger Alkohole gegenüber tert. Butoxyradikalen. Tert. Butanol wurde nach Joffe und Borisow<sup>2)</sup>, Aceton nach Schulthes<sup>3)</sup> bestimmt, außerdem bei der Zersetzung in Äthanol Acetaldehyd nach Siggia und Segal<sup>4)</sup>

Ein Vergleich mit den von Williams<sup>1)</sup> angegebenen Reaktivitäten von CH-Bindungen ergibt, daß die benachbarte OH-Gruppe die Reaktivität einer CH-Bindung um ungefähr das zwei- bis fünf- fache erhöht.

Die Reaktion läßt sich präparativ gestalten, indem ein Gemisch von Di-tert.-butylperoxyd und Alkohol im Molverhältnis 1:20 im Autoklaven bzw. unter Rückfluß 10 h auf 140 °C erhitzt wird. Bei der thermischen Zersetzung von Di-tert.-butylperoxyd in zwei Alkoholen erhält man die drei möglichen Dehydro-dimerisationsprodukte. Das Maximum an unsymmetrisch substituiertem 1,2-Glykol entsteht, wenn die Konzentration der beiden Alkohole dem Verhältnis ihrer Reaktivität gegenüber tert.-Butoxyradikalen umgekehrt proportional ist.

Alkohol	Ausb. <sup>6)</sup> [%]	Glykol
Methanol .....	26	Glykol
Äthanol .....	41	Butandiol-(2,3)
Isopropanol .....	14	Pinakon
Benzylalkohol .....	69	Hydrobenzoin <sup>8)</sup>
Methanol .....	12	Glykol
+ Äthanol (2:1 Mol) ...	22	Propandiol-(1,2)
	14	Butandiol-(2,3)
Methanol .....	—	Glykol
+ Glykol (4:1 Mol) ....	28	Glycerin
	ca. 7	Erythrit <sup>9)</sup>

Tabelle 2. Darstellung von Glykolen aus prim. und sek. Alkoholen mit Di-tert.-butylperoxyd

Vergrößerung des Alkoholüberschusses erhöht die Ausbeuten.

Eingegangen am 15. September 1960 [Z 997]

1) Vgl. A. L. Williams u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 78, 1190 [1956]. — 2) B. W. Joffe u. A. J. Borisow, J. analyt. Chem. (russ.) 15, 227 [1960]. — 3) H. Schulthes, Angew. Chem. 47, 258 [1934]. — 4) S. Siggia u. E. Segal, Analytic. Chem. 25, 640 [1953]. — 5) Bezogen auf Di-tert.-butylperoxyd = 100. — 6) Durch das aus Isopropanol durch Oxydation entstehende Aceton wird die Ausbeute an Butanol + Aceton auf über 100 % erhöht. — 7) Berechnet unter Abzug der 100 % übersteigenden Acetonmenge. — 8) Vorwiegend Racemat.

## C-Alkylierungen mit Mannich-Basen monocyclischer Phenole

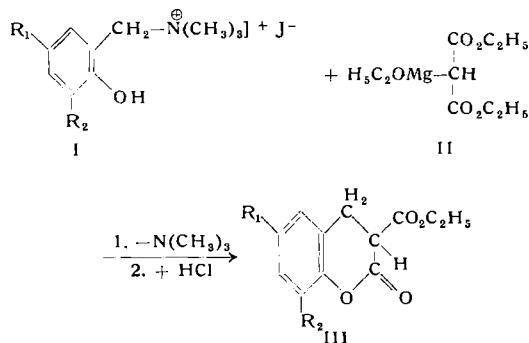
Von Doz. Dr. K. FRIEDRICH  
und Dipl.-Chem. H. KREUSCHNER

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Kürzlich wurde über die Alkylierung von Natrium-malonsäure-diäthylester in Benzol mit dem N-Oxyd des 2,4-Dimethyl-6-dimethylaminomethyl-phenols berichtet<sup>1)</sup>. 6,8-Dimethyl-3,4-dihydrocumarin-3-carbonsäure entsteht mit 56 % Ausbeute. Die Autoren erwähnen ohne nähere Angaben auch die Umsetzung des entsprechenden Phenol-Mannich-Basen-Jodmethylats (Ic).

Nach unseren Erfahrungen ergeben die Umsetzungen der Jodmethilate von Phenol-Mannich-Basen mit Natriummalonester in Alkohol oder Dioxan nur geringe Ausbeuten. Die Verwendung von Äthoxymagnesium-malonester nach H. Lund<sup>2)</sup> an Stelle der Natriumverbindung ist naheliegend. Tertiäre Indol-Mannich-Basen sind bereits erfolgreich mit Äthoxymagnesium-malonester im Molverhältnis von 1:1,2 bis 1:2,0 in Chlorbenzol oder anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen umgesetzt worden<sup>3)</sup>. Bei der Umsetzung tertiärer substituierter 2-Dimethylaminomethyl-phenole mit Äthoxymagnesium-malonester unter analogen Bedingungen erhielten wir nur Ausbeuten bis zu ca. 10 %.

Die leicht herstellbaren Jodmethilate (0,1 Mol) der tertiären Basen la-d alkylieren Äthoxymagnesium-malonsäure-diäthylester in siedendem Chlorbenzol dagegen mit Ausbeuten bis zu 75 % an III. Das abgespaltene Trimethylamin entweicht erst nach Erwärmen auf über 100 °C.



III	a	b	c	d
R <sub>1</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
R <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H
Fp [°C]	53–55	88–90	88–89	104–106
Std. n	10	8	15	8
Ausb. [%]	52,3	59,8	74,5	35,0

Nach Ablauf der Reaktionszeit zersetzen wir mit halbkonz. Salzsäure. Aus der organischen Phase destillierten wir das Chlorbenzol und eventuell einen Teil des nicht umgesetzten Malonesters i. Vac. ab. Aus dem Rückstand kristallisierten die substituierten 3,4-Dihydrocumarin-3-carbonsäureäthylester (III).

Durch Alkylierung des Äthoxymagnesium-Derivats des Formamino-malonsäure-diäthylesters gewinnt man DL-*o*-Tyrosin. Die Alkylierung des Malonesters mit dem Jodmethylat des 4-Dimethylaminomethyl-phenols, das nicht durch Mannich-Reaktion darstellbar ist, ergibt *β*-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäure, die sich jedoch nur schwierig reinigen läßt.

Eingegangen am 23. September 1960 [Z 987]

1) P. D. Gardner, H. S. Rafsanjani u. L. Rand, J. Amer. chem. Soc. 81, 3364 [1959]. — 2) H. Lund, A. U. Hansen u. A. F. Voigt, Kgl. Dan. Selsk. Math.-fys. Medd. 12, 9 [1933]; H. Lund, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 935 [1934]. — 3) E. C. Galloway, Amer. Pat. 2769814; Chem. Abstr. 51, 8144 [1957].

## Darstellung von 4-Hydroxybenzyl-dimethylamin

Von Doz. Dr. K. FRIEDRICH  
und Dipl.-Chem. H. KREUSCHNER

II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Bislang ist 4-Hydroxybenzyl-dimethylamin (I) durch die nur mit geringer Ausbeute verlaufende Ätherspaltung von 4-Methoxybenzyl-dimethylamin (aus 4-Methoxybenzylbromid und Dimethylamin<sup>1)</sup>) dargestellt worden. I ist nicht durch Mannich-Reaktion aus Phenol, Formaldehyd und Dimethylamin darstellbar, da der Substituent zuerst in die durch Bildung eines Chelatringes bevorzugte 2-Stellung des Phenols eintritt. I läßt sich aber aus 4-Hydroxybenzylalkohol (II) und Dimethylamin in Anwesenheit von Dimethylamin-hydrochlorid herstellen.

Man löst II in der eineinhalbfaulen molaren Menge 40-proz. wäßriger Dimethylamin-Lösung unter Zugabe der eineinhalbfaulen Menge Dimethylamin-hydrochlorid. Die Lösung wird einige Std. auf 40–60 °C erwärmt und der Überschuß an Dimethylamin durch Erhitzen auf dem Wasserbad entfernt. Abhängig von der Größe des Ansatzes (am besten 0,5 Mol II) scheidet sich beim Erhitzen nach einigen Stunden ein zähflüssiges, braun gefärbtes Öl aus, welches in Äther aufgenommen wird. Die wäßrige Lösung wird unter Zusatz von Kochsalz mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte trocknet man mit Kaliumcarbonat und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird mit wenig frischem Äther versetzt. Nach 2 Tagen ist I mit etwa 50 % Ausbeute kristallisiert. Weitere Mengen an I können nach Stehenlassen der Mutterlauge, eventuell nach Eingehen erhalten werden. Reinigung durch Umkristallisieren aus Äther, Fp 106–108 °C.

Eingegangen am 23. September 1960 [Z 988]

1) E. Stedmann, J. chem. Soc. [London] 1927, 1902.