

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 demnächst⁴).

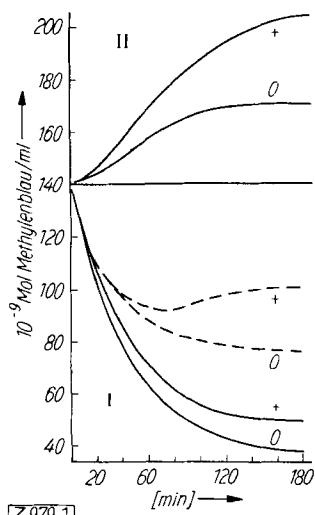


Abb. 1. Transport von Methylenblau gegen steigendes Konzentrationsgefälle. O: ohne, +: mit Sulfatase in Küvette II. --- Methylenblau-Konzentration im Chloroform

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

Eingegangen am 15. September 1960 [Z 979]

¹⁾ Übersicht bei H. Netter: Theoretische Biochemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1959. — ²⁾ H. H. Ussing, Physiol. Rev. 29, 127 [1949]. — ³⁾ P. W. Robbins u. F. Lipmann, J. Amer. chem. Soc. 78, 2652, 6409 [1956]. — ⁴⁾ 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 wurde¹⁻³⁾.

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 mm³). 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, α = 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 Ausfällung 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]

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

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

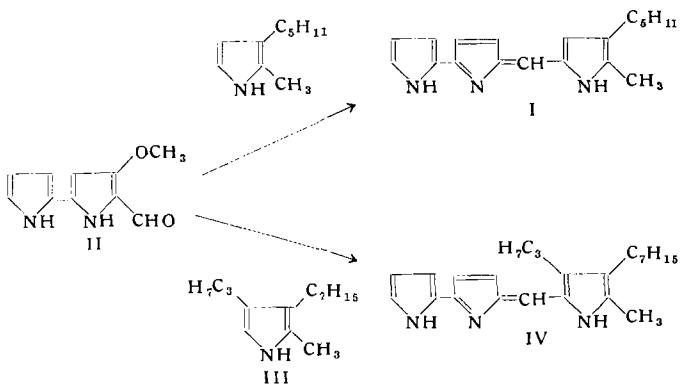
Von Prof. Dr. H. H. WASSERMAN,
J. KEGGI, Prof. Dr. F. BOHLMANN und Dr. W. LÜDERS
Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn. (USA)
und Organisch-Chemisches Institut der T. U. Berlin

Aus dem Pilzmycel von *Streptomyces longisporus ruber*¹⁾ läßt sich durch Extraktion mit Methylenchlorid ein roter Farbstoff isolieren, dessen Eigenschaften denen des Prodigiosin (I)²⁾ 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 CH₂-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 C₁₅-Pyrrol, das nach katalytischer Hydrierung als Dinitrobenzoat charakterisiert wurde. Das NMR-Spektrum des Spaltpyrrols zeigt eine charakteristische Bande für ein Pyrrol C-CH₃. Der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat gibt C₄- und C₇-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 C₁₀-Aldehyd^{2,3)} läßt sich, wie mit dem C₁₀-Spaltpyrrol zum Prodigiosin, mit dem C₁₅-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 β- und β'-Stellung im Ring C.



Eingegangen am 12. September 1960 [Z 980]

¹⁾ 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). — ²⁾ H. H. Wasserman, J. McKeon, L. Smith u. P. Forgione, J. Amer. chem. Soc. 82, 506 [1960]. — ³⁾ 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 oxydiert im Gegensatz zu Diaetylperoxyden 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.

