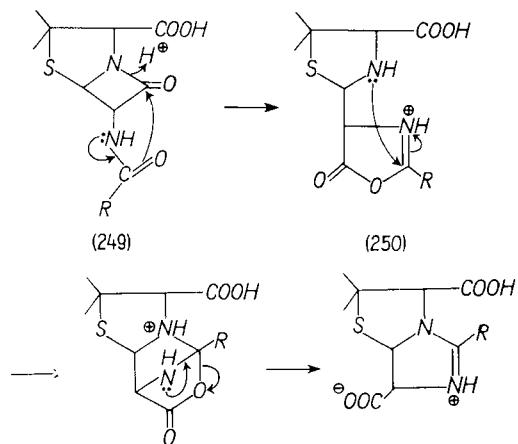
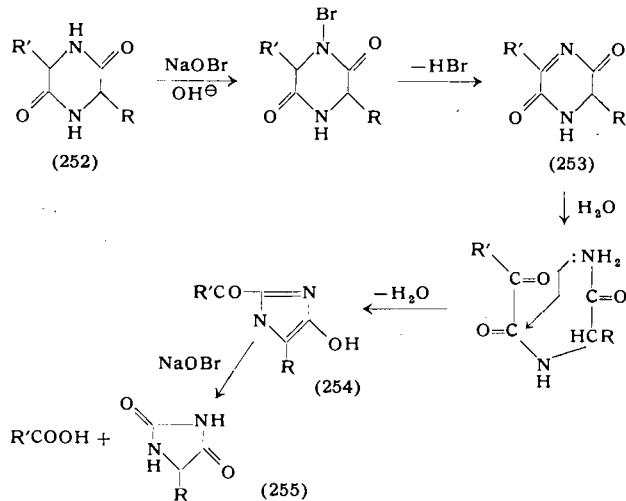


Das zunächst entstehende Azlacton (250) geht durch Aminolyse und Ringöffnung in Penicillinsäure (251), das Imidazolin-Isomer des Penicillins, über.

Eine ungewöhnliche Ringverengung beobachtet man bei der Behandlung von Diketopiperazinen (252) mit alkalischer Hypobromit-Lösung: es entstehen Hydantoin²⁰⁴⁾.



²⁰⁴⁾ S. Goldschmidt, E. Wiberg, F. Nagel u. K. Martin, Liebigs Ann. Chem. 456, 1 [1927].



Die Reaktion führt über das Dehydro-diketopiperazin (253) durch Hydrolyse und Recyclisierung zum Hydroxylimidazol (254) und von dort durch weitere Oxydation zum Hydantoin (255).

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg
Eingegangen am 20. Dezember 1960 [A 123]

Analytisch-technische Untersuchungen

Verwendung des Rechenschiebers zur Berechnung der log ε-Werte in der Spektroskopie

Von Dr. G. LUDWIG

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen

Die weite Verbreitung nichtregistrierender Spektralgeräte lässt es gerechtfertigt erscheinen, einen Hinweis auf die Verwendungsmöglichkeit des Rechenschiebers zur Berechnung der log ε-Werte aus den Extinktionen zu geben.

UV-Spektren werden in der Literatur, besonders in der deutschsprachigen, meist als Funktionen des dekadischen Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ) von der Wellenlänge oder von der Wellenzahl wiedergegeben¹⁾. Die handelsüblichen Spektralgeräte zeigen im allgemeinen die konzentrations- und schichtdickenabhängige Extinktion an. Die Umrechnungsgrundlage bildet das Lambert-Beersche Gesetz:

$$(I) \quad E = 10 \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

- E Extinktion (Definition nach Bunsen 1857)
- I_0 Lichtintensität vor,
- I Lichtintensität nach Durchstrahlung der Probe
- ϵ molarer Extinktionskoeffizient
- c Konzentration in Mol pro l Lösung
- d Schichtdicke in cm

Daraus ist

$$(II) \quad 10 \log \epsilon = 10 \log E - 10 \log (c \cdot d) = 10 \log E - A$$

A ist eine versuchsbedingte, additive Konstante.

Da die logarithmische Skala des Rechenschiebers linear ist, lässt sich das Umrechnungsschema ohne weiteres auf den Rechenschieber übertragen.

Die Mantisse von $\log \epsilon$ findet man durch Einstellen von E auf der Numerus-Skala und Ablesen auf der logarithmi-

schen Skala. Verschafft man sich nun auf irgendeine Weise, am besten mit Hilfe der Zunge, eine Strecke, die der Mantisse von ($-A$) im Maßstab der (linearen) Logarithmen-Skala gleichwertig ist, so braucht man diese Strecke nur an die Stelle von $\log E$ anzusetzen, um an ihrem Ende die Mantisse des $\log \epsilon$ abzulesen.

Ein Beispiel:

$$\begin{aligned} c &= 3,42 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \\ d &= 2 \text{ cm} \\ c \cdot d &= 6,84 \cdot 10^{-5} \\ (III) \quad A &= \log 6,84 - 5 \\ &= 5 - \log 6,84 = 4 + (1 - 0,835) \\ &= 4 + 0,165 \end{aligned}$$

0,165 im Maßstab der logarithmischen Skala ist die gesuchte additive Strecke. Stellt man den Anfang der Zungen-Skala des Rechenschiebers über die Zahl 684 (c·d), so greift

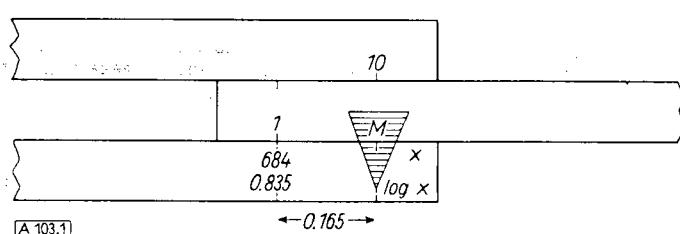


Abb. 1. Markierung des Punktes M

¹⁾ M. Pestemer u. G. Scheibe, Angew. Chem. 66, 553 [1954].

das Ende der Numerus-Skala auf der Zunge eine Strecke (1 bis M) ab, die im Maßstab der Logarithmenskala genau der Strecke 0,165 entspricht (1–0,835).

Markiert man sich die Stelle M etwa durch ein dunkles Klebstreifendreieck (s. Abb. 1), dessen Spitze bis zur logarithmischen Skala reicht, so hat man jetzt das Hilfsmittel, um sofort durch Einstellen des Zungenskalenanfangs oder, bei Anwendung des bekannten „Umschlags“, des Skalenendes auf E bei M die Mantisse des $\log \epsilon$ abzulesen.

Zwei Beispiele:

$$\begin{aligned} c \cdot d \text{ wie oben und } E_1 &= 0,038 \\ E_2 &= 0,925 \end{aligned}$$

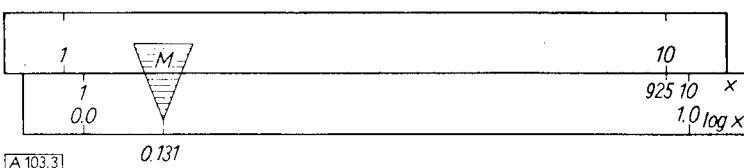
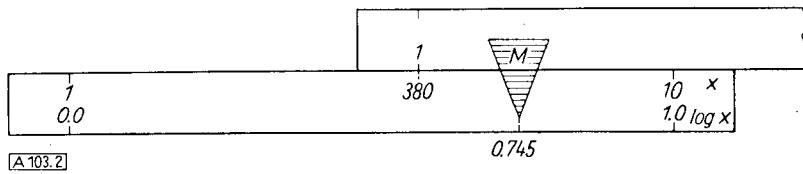


Abb. 2 und 3. Rechenbeispiele

Die Mantissen sind für $\log \epsilon_1 : 745$; für $\log \epsilon_2 : 131$.

Zum Auffinden der Einerstelle des $\log \epsilon$ lässt sich eine einfache Regel aufstellen. Die praktischen E-Werte liegen

zwischen 0,001 und 2,00, die c·d-Werte zwischen 10^{-7} und 10^{-1} ; allgemein in Zehnerpotenzen geschrieben

$$\begin{aligned} E &= r \cdot 10^{-s}; 1,000 \leq r \leq 9,999; s = 0, 1, 2, 3 \\ c \cdot d &= u \cdot 10^{-v}; 1,000 \leq u \leq 9,999; v = 1, 2, \dots, 7 \end{aligned}$$

Die Einerstelle des $\log \epsilon$ ist dann

$$\begin{array}{ll} v-1-s & \text{ohne Umschlag} \\ v-s & \text{mit Umschlag.} \end{array}$$

Unsere Beispiele:

$$\begin{aligned} E_1 &= 3,8 \cdot 10^{-2} \\ E_2 &= 9,25 \cdot 10^{-1} \\ c \cdot d &= 6,84 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Einerstelle

für $\log \epsilon_1: 5-1-2 = 2$, ohne Umschlag (Abb. 2)
für $\log \epsilon_2: 5-1 = 4$, mit Umschlag (Abb. 3)

Also $\log \epsilon_1 = 2,745$
 $\log \epsilon_2 = 4,131$

Beim praktischen Rechnen braucht man für ein ganzes Spektrum nur einmal die Einerstelle eines $\log \epsilon$ auszurechnen und im übrigen nur für Stetigkeit der Kurve zu sorgen. (Extinktionskurven haben keine Sprünge).

Die reine Rechenzeit der Ausrechnung des Spektrums verkürzt sich bei konsequenter Anwendung des Rechenschiebers um 70 bis 90 %. Es steht z. B. nichts im Wege, den Schieber gleich am Spektrometer zu benutzen und direkt die $\log \epsilon$ -Werte aufzuschreiben oder einzuziehen.

Ein eingegangen am 24. Oktober 1960 [A 103]

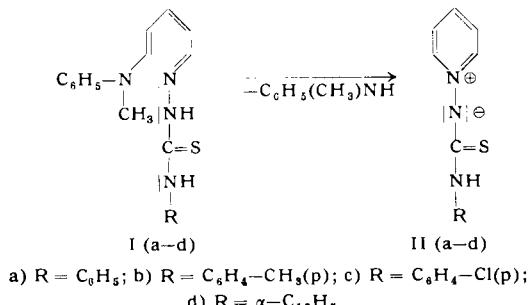
Zuschriften

Pyridinium-betaine aus Glutacondialdehyd-Derivaten

Von Prof. Dr. H. BEYER, Dr. K. LEVERENZ
und cand. chem. H. SCHILLING

Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

Beim Erhitzen von 1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1,3)-al-(5)-(4-aryl-thiosemicarbazone) (Ia–d) in Dioxan/Wasser fanden wir eine Abspaltung von N-Methylanilin und Bildung von N-Thioureido-pyridinium-betainen (IIa–d) (Ausb. 60–80 %).



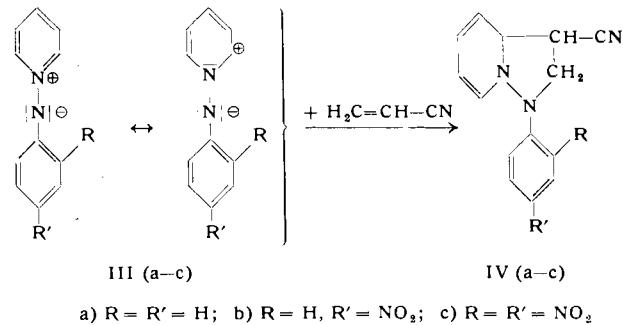
a) $R = C_6H_5$; b) $R = C_6H_4-CH_3(p)$; c) $R = C_6H_4-Cl(p)$;

d) $R = -CH_2C_{10}H_7$,

IIa–d spalten beim Erhitzen mit Salzsäure in das N-Aminopyridinium-chlorid¹) und das Phenylsenföl auf. Umgekehrt konnte der Konstitutionsbeweis von IIa durch Addition von N-Aminopyridinium-jodid²) an Phenylsenföl in Gegenwart von Pyridin erbracht werden.

Die Überführung der dem Thiosemicarbazone I entsprechenden Phenylhydrazone des 1-(N-Methylanilino)-pentadien-(1,3)-als-(5) bzw. des 1-(2,4-Dinitroanilino)-pentadien-(1,3)-als-(5) in die farbigen N-Anilido-pyridinium-betaine (IIIa–c) – also unter Abspaltung von Methylanilin bzw. 2,4-Dinitranilin – gelang durch Er-

hitzen in Eisessig (Ausb. 60–70 %). IIIa konnte bisher nur als Hydrochlorid bzw. Hydrobromid isoliert werden.



a) $R = R' = H$; b) $R = H, R' = NO_2$; c) $R = R' = NO_2$

Die N-Anilido-pyridinium-betaine neigen wie die von R. Huisgen³) untersuchten Azomethin-imine zu 1,3-dipolaren Additionen⁴). Mit Acrylnitril z. B. bilden sie substituierte 1,2,3,4-Tetrahydro-pyrazolo-[1,5-a]-pyridine (IVa–c). Die Additionsfähigkeit ist von den Substituenten im Benzolkern abhängig und nimmt in der Reihe III (a–c) stark ab, da durch den Einfluss der Nitrogruppen die negative Ladung am Anilido-Stickstoff zunehmend delokalisiert ist.

Dr. C. F. Kröger sind wir für wertvolle Diskussionsbeiträge dankbar.

Ein eingegangen am 6. März 1961 [Z 67]

¹) Vgl. I. N. Ashley, G. L. Buchanan u. A. P. T. Easson, J. chem. Soc. [London] 1947, 63. – ²) R. Gösl u. H. Meuwissen, Chem. Ber. 92, 2521 [1959]. – ³) R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 [1960]; R. Huisgen u. A. Eckell, Tetrahedron Letters 1960, Heft 12, S. 5. – ⁴) R. Huisgen, Festschrift der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960; zit. nach³.