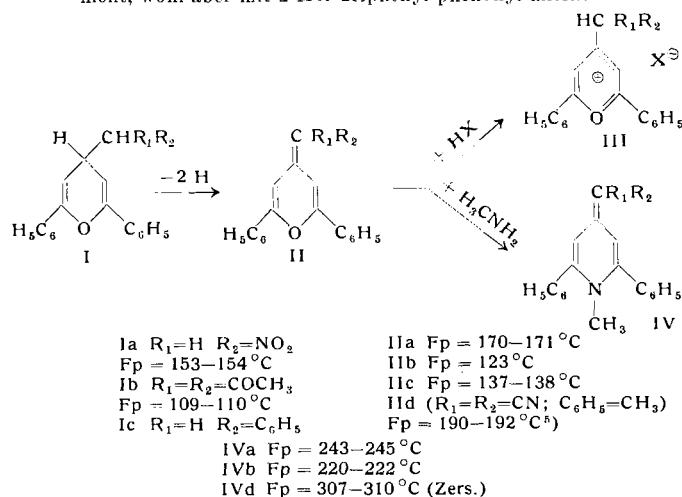


Triphenyl-phenol oder 2,4,6-Triphenyl-phenoxy¹⁾ schüttelt. Zwei Triphenyl-phenoxy-Radikale (oder ein Triphenyl-phenoxy-Kation?) dienen als H-Überträger, nehmen also zwei H-Atome (bzw. ein Hydridion) aus dem Pyran auf; das entstehende Triphenyl-phenol wird durch das Cyanoferrat rasch wieder zur Radikalstufe dehydriert. Ohne Radikalzusatz geht die Pyran-Dehydrierung nicht, wohl aber mit 2 Mol Triphenyl-phenoxy allein:



Aus den Dehydropyranen II entstehen mit starken Säuren Pyryliumsalze III, mit primären aliphatischen Aminen (z. B. Methylamin) Derivate von 4-Methen-N-methyl-pyridiniumbasen (IV), die ihrerseits mit Säuren in Pyridiniumsalze übergehen⁴⁾. Auch andere Dehydrierungsreaktionen unter dem katalytischen Einfluß von Triphenylphenoxy, z. B. die Oxydation von Dibenzyl zu trans-Stilben, sind uns gelungen⁶⁾.

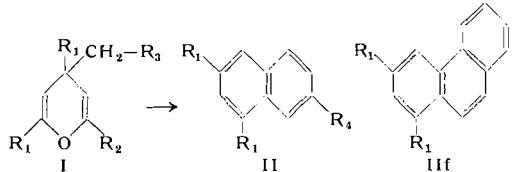
Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 976]

¹⁾ K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 [1960]. — ²⁾ F. Kröhnke u. K. Dickoré, Chem. Ber. 92, 46 [1959]. — ³⁾ K. Dimroth, F. Kalk, R. Sell u. K. Schlömer, Liebigs Ann. Chem. 624, 51 [1959]. — ⁴⁾ S. a. K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 331 [1960]. — ⁵⁾ L. L. Woods, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 [1958]. — ⁶⁾ R. Sell, Dissertation Marburg 1960.

1.3-Disubstituierte Naphthalin-Derivate aus Pyran-Derivaten

Von Prof. Dr. K. DIMROTH und Dipl.-Chem. K. H. WOLF
Chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

Läßt man auf die aus 2,4,6-trisubstituierten Pyrylium-perchloraten und Arylmethylmagnesium-chloriden hergestellten γ - (oder α ?) -Pyran-Derivate Ia–f¹⁾ 70-proz. HClO₄ einwirken, so bilden sich 2,4-disubstituierte Naphthalin-Derivate IIa–f; Ausbeute meist 80 bis über 90 %. IIa entsteht sowohl aus Ia unter Acetophenon-Abspaltung als auch aus Ib; das zu erwartende Methyl-tert.-butyl-keton wurde noch nicht isoliert. IIe besitzt die gleichen Eigenschaften wie 1,3-Dimethyl-naphthalin²⁾. Mit II erhält man 1,3-Diphenyl-phenanthren (IIIf). Dieselben Naphthalin-Derivate erhält man auch, wenn man die Diketone VIII (s.¹) mit 70-proz. HClO₄ umsetzt. Die Ausbeute ist auch hier ausgezeichnet.



I	R ₁	R ₂	R ₃	II		Fp [°C]	Ausb.
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	a (R ₄ =H)	77–78 ³⁾	84 %	
b	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	b (R ₄ =H)	77–78	93 %	
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ (OCH ₃)	c (R ₄ =OCH ₃)	117–118	91 %	
d	p-C ₆ H ₄ (OCH ₃)	p-C ₆ H ₄ (OCH ₃)	C ₆ H ₅	d (R ₄ =H)	98–99	45 %	
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	e (R ₄ =H) Pikrat	115–116 ²⁾	70 %	
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	α -Naphthyl	f	154–155	94 %	

Eingegangen am 22. Juni 1960 [Z 977]

¹⁾ K. Dimroth u. K. H. Wolf, Angew. Chem. 72, 777 [1960]. — ²⁾ O. N. Jitkow u. M. T. Bogert, J. Amer. chem. Soc. 63, 1984 [1941] (dort Fp = 116–117 °C). — ³⁾ H. M. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 61, 608 [1939] (dort Fp=70–71 °C).

Heterogener Austausch auf gaschromatographischen Säulen zur radioaktiven Markierung organischer Halogenverbindungen

Von Dr. F. SCHMIDT-BLEEK, Dr. G. STÖCKLIN und Prof. Dr. W. HERR

Kernforschungsanlage Jülich und Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

Ein schneller, heterogener Isotopenaustausch auf gaschromatographischen Säulen bei 80–300 °C ermöglicht die Darstellung von radiohalogenen-markierten organischen Verbindungen, insbesondere von Alkylhalogeniden. Die Markierung kann praktisch trägerfrei, d. h. mit sehr hoher spezifischer Aktivität durchgeführt werden.

Adsorbermaterial (Schamotte, Kieselgel usw.) belädt man mit einer möglichst trägerfreien, in ionogener Form vorliegenden Halogenaktivität (¹⁸F, ³⁶Cl, ⁸²Br, ¹³¹I) und injiziert in den Trägergasstrom ein Alkylhalogenid, das im adsorbierten Zustand sein Halogen austauscht und nach Verlassen der Säule mit hoher spezifischer Aktivität abgenommen werden kann. So entsteht trägerfreies n-C₃H₇¹⁸F, wenn man durch die mit ¹⁸F- beladene Austauschsäule n-Propyljodid schickt. Eine normale, nachgeschaltete gaschromatographische Säule trennt n-C₃H₇¹⁸F vom nicht umgesetzten n-C₃H₇I. Analog wurden ³⁶Cl-, ⁸²Br- und ¹³¹I-markierte Verbindungen dargestellt.

Trägerfreie ¹⁸F-Aktivität erhält man beispielsweise durch Reaktorbestrahlung von halogenfreiem LiNO₃ [¹⁶O(T, n)¹⁸F]. Eine sehr hohe ⁸²Br-Aktivität kann aus reaktorbestrahltem n-Propylbromid mit Anilinzusatz als „scavenger“ gewonnen werden¹⁾.

Im Falle des Bromtausches am n-Propylbromid beträgt die Aktivierungsenergie zwischen 120 und 160 °C etwa 6 kcal/Mol für Sterchamol (0,5 mm) und etwa 11 kcal/Mol für Kieselgel (0,2 bis 0,5 mm). Bei 160 °C kann bereits ein 60-proz. Austausch erreicht werden.

Für die Durchführung von Neutronenbestrahlungen danken wir dem Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main.

Eingegangen am 11. August 1960 [Z 990]

¹⁾ W. Herr, G. Stöcklin u. F. Schmidt, Z. Naturforsch. 14b, 693 [1959]; s. a. W. Herr, F. Schmidt u. G. Stöcklin, Z. analyt. Chem. 170, 30 [1959].

Enzymatische Transformation chemisch gebundener Energie in osmotische Arbeit

Von Priv.-Doz. Dr. Dr. H. KELLER und Dr. H. BLENNEMANN

Institut für Physiologische Chemie und Physikochemie der Universität Kiel

Neben Diffusionsvorgängen ist beim Stofftransport im lebenden Organismus der „aktive Transport“ entscheidend¹⁾. Dabei werden unter Verbrauch von Energie Elektrolyte und Nichtelektrolyte mit z. T. großer Selektivität durch lipoide Membranen befördert, in vielen Fällen gegen ein elektrochemisches Potential, z. B. einen Konzentrationsgradienten. Als Energiequelle ist für einzelne Fälle Adenosin-triphosphat (ATP) sichergestellt. Nach einer Hypothese²⁾ soll durch Kopplung an einen „Carrier“ die zu transportierende Substanz lipidlöslich werden und so die Membran passieren.

Wir haben folgendes Modell des „aktiven Transports“ aufgebaut:

1. Aus ATP und Sulfat wird mit ATP-Sulfurylase und Adenosin-5'-phosphosulfat-Kinase Phosphoadenosin-5'-phosphosulfat gebildet³⁾. Sulfokinase überführt mit Hilfe dieser Verbindung 4-Nitro-brenzatechin in den entspr. Schwefelsäureester⁴⁾. 2. 4-Nitro-brenzatechin-sulfat ergibt mit Methylenblau eine chloroform-lösliche Molekülverbindung. 3. 4-Nitro-brenzatechin-sulfat wird durch Arylsulfatase A gespalten und so das Methylenblau aus dem Komplex in Freiheit gesetzt.

Die Versuchsanordnung besteht aus zwei Küvetten I und II, die durch eine Kapillare verbunden sind. Die Kapillare und die unteren Hälften der Küvetten werden mit Chloroform gefüllt. In beiden Küvetten befindet sich über der Chloroform-Schicht eine wässrige Methylenblau-Lösung (gleiche Konzentration in I und II). In I werden 0,5 μ mol 4-Nitro-brenzatechin-sulfat/ml gegeben, in II die Sulfatase. Die kommunizierenden Flüssigkeitssäulen werden durch eine Luftpumpe auf und ab bewegt (35-mal/min) und dadurch in sich gemischt. Methylenblau und 4-Nitro-brenzatechin-sulfat diffundieren als „Carrier-Komplex“ durch die Chloroform-„Membran“ von I nach II. Durch Spaltung des 4-Nitro-

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).

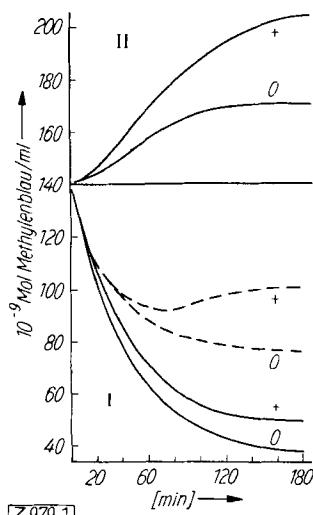


Abb. 1. Transport von Methylenblau gegen steigendes Konzentrationsgefälle. O: ohne, +: mit Sulfatase in Küvette II. - - - Methylenblau-Konzentration im Chloroform

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 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]

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

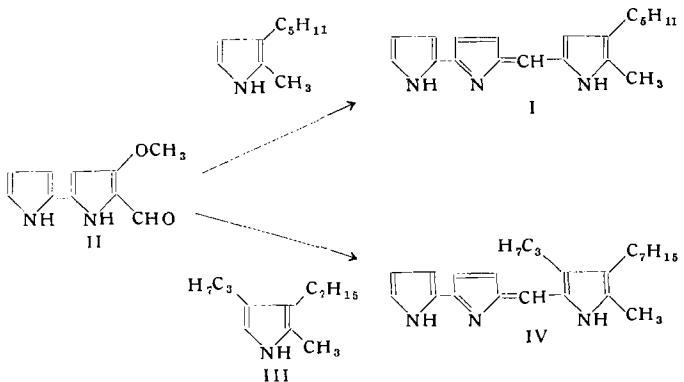
Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn. (USA) und Organisch-Chemisches Institut der T. U. Berlin

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 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.

