

Eindampfen resultierten 45 mg Rohprodukt, das in Benzol-Chloroform-(1:1) gelöst und durch eine Schicht SiO_2 filtriert wurde. Aus Aceton-Äther 15 mg Blättchen vom Smp. 245–249°. Misch-Smp. mit authent. Probe von HUNGER & REICHSTEIN^{6e}) vom Smp. 249–251° (jetziger Smp. 235–246°) schmolz bei 239–250°.

Umsetzung von 3-Dehydro-gitoxigenin (V) mit F. lini. Eine Lösung von 25 mg 3-Dehydro-gitoxigenin (V) (Rohprodukt, papierchromatographisch einheitlich) in 5 ml Aceton wurde auf 5 100-ml-ERLENMEYER-Kolben (je 20 ml Nährlösung enthaltend) verteilt steril zugegeben und auf der rotierenden Maschine unter Belüftung bei 25–27° geschüttelt. Nach 20 bzw. 36 Tagen wurde je ein Kolben, wie bei der Umsetzung von I beschrieben, aufgearbeitet und das Rohprodukt im Papierchromatogramm geprüft (System Chloroform-Formamid¹¹⁾ 27)). Nach 20 Tagen war eine Spur eines neuen langsamer laufenden Fleckens sichtbar, der sich nach 36 Tagen verstärkt hatte. Der schnelle Fleck lief wie V, der langsamere wie 3-Epi-gitoxigenin (VII) (vgl. Fig. 5).

Die Mikroanalyse verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der SANDOZ AG, Basel (Leitung: Dr. E. SCHÖNIGER).

Zusammenfassung

Gitoxigenin (I) wurde auf mikrobiologischem Wege (12 β -Hydroxylierung durch *Fusarium lini* (BOLLEY)) in Diginatigenin übergeführt. Damit sind sowohl das 5 β -Carden-(20:22)-olid-Gerüst als auch Hydroxylgruppen in 3 β -, 14 β - und 16 β -Stellung bewiesen, sowie das Vorliegen einer 12 β -ständigen HO-Gruppe weitgehend gesichert. Diginatigenin wird deshalb Formel IV erteilt.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

190. Zweifach-logarithmisches Potentiometer zur direkten linearen Darstellung der UV.-Spektren im «log₁₀ ϵ »-Maßstab

von H. G. Leemann und M. Kohler

(20. VIII. 58)

Die UV.-Absorptionsspektren sind heute ein allgemein angewandtes Hilfsmittel zur Charakterisierung der chemischen Verbindungen geworden. Aus verschiedenen praktischen Gründen erfolgt die Darstellung der gemessenen Absorptionen linear in log₁₀ ϵ -Werten als Funktion der Wellenlänge λ . Dabei ist ϵ der molare Extinktionskoeffizient einer bestimmten Substanz bei einer bestimmten Wellenlänge λ . Die bis heute zur Messung der Absorptionsspektren verwendeten handelsüblichen Geräte, insbesondere die registrierenden Spektralphotometer, erlauben eine lineare Darstellung des gemessenen Absorptionswertes nur als Transmissionswert T oder als Extinktionswert E (optische Dichte), jedoch nicht als log₁₀ ϵ -Wert. Die Umformung zum log₁₀ ϵ -Wert erfordert daher zwangsläufig einen zweiten Arbeitsgang. Mit Hilfe eines zweifach-logarithmischen Potentiometers, das in bestehende, mit einer Kompensationsmessbrücke versehene Registriergeräte auf einfachste Weise eingebaut werden kann, lässt sich diese zusätzlich zu leistende Umrechnungsarbeit eliminieren. Auf Grund

der folgenden Gleichungen (1)–(7) wurde ein solches Potentiometer konstruiert, das direkt die lineare Darstellung von $\log_{10} E$ als Funktion von T gewährleistet.

- (1) $\log_{10} E = \log_{10} (-\log_{10} T), 0 \leq T \leq 1$
- (2) $\log_{10} \varepsilon = \log_{10} E - \log_{10} P$
- (3) $p = f(c, d, M)$
- (4) $z = \log_{10} (-\log_{10} x), 0 \leq x \leq 1$
- (5) $x = f(U)$
- (6) $z = f(s)$ oder $= f(\alpha)$
- (7) $z' = a \cdot x, a = \text{konstant}$

Die Gleichungen (1) und (2) stellen die Beziehungen von T , $\log_{10} E$ und $\log_{10} \varepsilon$ untereinander dar. Gleichung (3) zeigt p als lineare Funktion der Konzentration c , der Schichtdicke d und des Molekulargewichtes M .

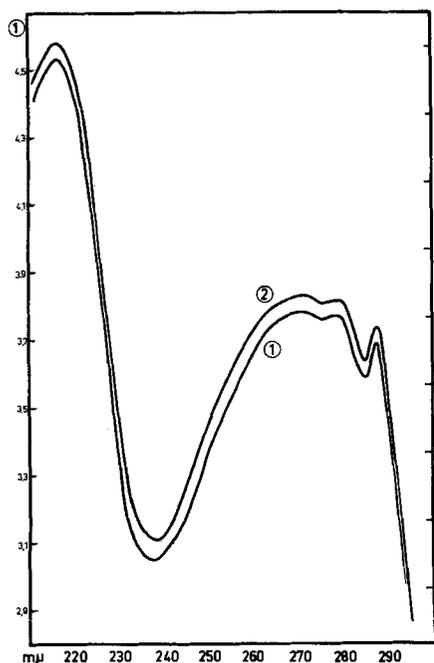


Fig. 1

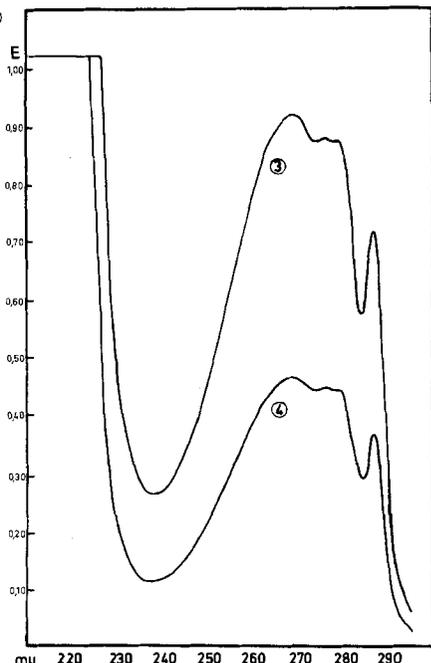


Fig. 2

Es war somit naheliegend, ein Potentiometer¹⁾ herzustellen, das die Funktion z entsprechend Gl. (4) übernimmt. Dabei ersetzt x (bzw. z) den Wert T (bzw. $\log_{10} E$) der Gl. (1). x ist eine lineare Funktion des Potentials U am Schleifkontakt des Potentiometers; z steht in linearer Beziehung zum zurückgelegten Weg s des Schleifkontaktes bzw. zum Drehwinkel α desselben bei Drehpotentiometern. Da der Wert z für die Werte $x = 0$ und $x = 1$ asymptotisch unendlich wird, ist es aus technischen Gründen vorteilhaft, in der Nähe von $x = 0$ und $x = 1$ die Funktion z , Gl. (4), durch eine Funktion z' , Gl. (7), zu ersetzen. Da-

¹⁾ Für die technische Ausführung des Potentiometers danken wir der Firma METROHM AG., Herisau, bestens, die auch die Herstellung des beschriebenen Potentiometers übernommen hat.

durch wird der Bereich des Potentiometers zur Messung von $\log_{10} E$ an den beiden Enden etwas eingeschränkt, kann jedoch ausserhalb dieser Grenzpunkte zur linearen Darstellung der Transmission gebraucht werden.

Durch Anbringen einer zweiten, beweglichen Skala parallel zur $\log_{10} E$ -Skala, deren Nullpunkt um den Betrag von $\log_{10} p$ vom Nullpunkt der $\log_{10} E$ -Skala verschoben ist, wird die direkte Ablesung der Kurvenwerte in $\log_{10} \epsilon$ möglich, entsprechend Gl. (2).

Die Darstellung der Absorptionskurven mit dem neuen Potentiometer wird in Fig. 1 der bisher üblichen Registrierung in Fig. 2 gegenübergestellt. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, dass sich zwei Kurven der gleichen Substanz bei verschiedener Konzentration durch einfaches Verschieben der Skala ($\log p$) zur Deckung bringen lassen, was sehr oft wünschenswert ist, was in der Darstellung mit handelsüblichen Spektrophotometern jedoch nicht der Fall sein kann (Fig. 2).

Die Konstruktion des Potentiometers ist so gewählt, dass es einen absoluten Bereich von rund $2 \log \epsilon$ -Einheiten umfasst, so dass die Absorptionsmessungen in den meisten Fällen mit einer einzigen Lösungskonzentration durchgeführt werden können. Dadurch können Verdünnungsfehler vermieden und Arbeitszeit eingespart werden.

SUMMARY

The construction of a double-logarithmic precision potentiometer is described, which permits the recording of u. v. absorption curves directly, as the logarithm of the molar extinction coefficient in a linear function, on commercially available, recording spectrophotometers.

Pharmazeutische Abteilung SANDOZ, Spektralanalytisches Labor, Basel

191. Über fokussierenden Ionenaustausch VII¹⁾ Quantitative Mikroanalyse von Schwermetallen und seltenen Erden

von Ernst Schumacher und Hans Jakob Streiff

(25. VIII. 58)

1. Voraussetzungen

Fokussierender Ionenaustausch erzeugt gleichzeitig eine Trennung verschiedener Metallionen voneinander und ihre Anreicherung auf eine schmale Zone, z. B. auf einem Papierstreifen²⁾.

¹⁾ VI. Eine Apparatur zur präparativen Trennung von Metallionen *Helv.* **41**, 1572 (1958).

²⁾ Im Artikel I⁵⁾ und IV⁶⁾ sind die charakteristischen Unterschiede des fokussierenden Ionenaustausches gegenüber der Ionentausch-Chromatographie an Harzsäulen und gegenüber der elektrophoretischen Trennung durch Beweglichkeitsunterschiede von Ionen ausführlich herausgearbeitet worden. Um einige Missverständnisse in Übersichtsartikeln der