

4.5. *Farbstoff 27*. Dargestellt analog Farbstoff **24** (siehe sub 4.2) mit 0,06 Mol diazotierter 2-Aminonaphthalin-4,6,8-trisulfonsäure. Isoliert mit Kaliumchlorid anstelle von Kochsalz: 60 g trockener, salzhaltiger Farbstoff. Säulenchromatographie an Talkum gab eine einheitliche grau gefärbte Zone (1-proz. Soda, enthaltend 10% Kochsalz als Entwickler). Ausbeute: 70% der Theorie, bez. auf Monoazofarbstoff. Spektrum:  $\lambda_{max}$  575 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 9.

4.6. *Farbstoff 29*. Dargestellt aus 0,05 Mol Monoazofarbstoff **28** analog Farbstoff **24** (siehe sub 4.2.) mit 0,07 Mol diazotierter Metanilsäure. 25 g trockener, salzhaltiger Farbstoff. Einheitliche grau gefärbte Zone an Talkum (1-proz. Soda als Entwickler). Ausbeute: 56% der Theorie, bez. auf Monoazofarbstoff. Spektrum:  $\lambda_{max}$  562 nm in H<sub>2</sub>O gepuffert auf pH 9.

Herrn Dr. O. THUMM danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung eines grossen Teils der Versuche.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. ZOLLINGER, «Chemie der Azofarbstoffe», Birkhäuser Verlag, Basel 1958, S. 174; HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1965, Band X/3, S. 311.
- [2] H. ZOLLINGER, «Kinetik und Mechanismus der Kupplungsreaktion», Habilitationsschrift Universität Basel 1951, S. 27.
- [3] Z. J. ALLAN & J. PODSTATÁ, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 26, 1862 (1961).
- [4] Z. J. ALLAN & J. PODSTATÁ, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 25, 1337 (1960).
- [5] HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart 1953, Band II, S. 704 und 627.
- [6] A. BRUNNER, «Analyse der Azofarbstoffe», Springer Verlag, Berlin 1929, S. 80.

## 6. Elektromotorische Eigenschaften eines Gallium-Silicium-Kalium-Glases zur Messung von Kaliumionen-Aktivitäten

von Z. Štefanac<sup>1)</sup> und W. Simon

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(4. XI. 67)

*Summary.* A gallium glass for the measurement of potassium ion activity is described. The corresponding glass electrodes show a selectivity for potassium over sodium of about 10.

Zur Messung der Natrium- und Kalium-Ionenaktivitäten mittels Glaselektroden finden heute vorwiegend Natrium-Aluminium-Silicate Verwendung [1]. Über die elektromotorischen Eigenschaften solcher Gläser ist verschiedentlich ausführlich berichtet worden [1], [2]. Alkaliionenselektive Gläser ergeben sich auch nach Ersatz des Natriums durch andere Alkalimetalle [3] und des Aluminiums durch Elemente wie Gallium und Bor [4], [5]. Das systematische Studium von Vielkomponenten-Gallium-Gläsern führte zu einem Glas mit einer Selektivität von Natrium- über Kalium-Ionen von etwa 10000 und einer Selektivität von Natrium- über Wasserstoff-Ionen von etwa 10 [5]. In der vorliegenden Arbeit wird über elektromotorische Eigenschaften eines Gallium-Kalium-Silicates berichtet, das sich zur Messung von Kaliumionen-Aktivitäten besonders eignet [6]. Über einige wenige Eigenschaften

<sup>1)</sup> Institut für organische Chemie und Biochemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Zagreb, Jugoslawien.

eines ähnlichen Glases, das offensichtlich unabhängig von NICOLSKY, SHULTZ und Mitarbeitern entwickelt wurde, ist kürzlich berichtet worden [7].

Das untersuchte Glas hat die Zusammensetzung 75 Mol-%  $\text{SiO}_2$ , 20 Mol-%  $\text{K}_2\text{O}$ , 5 Mol-%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (ETH 213)<sup>2)</sup> und ist nach früheren Angaben [8] zu messfertigen Glaselektroden kugelförmiger Membran (ca. 9 mm Durchmesser, 0,1 mm Dicke, elektrischer Widerstand ca. 200 M $\Omega$ ) verarbeitet worden. In Fig. 1 ist das Ansprechen einer Messkette für verschiedene einwertige Kationen in 0,1M Lösung als Funktion des pH-Wertes des Messgutes wiedergegeben. Die für Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Ionen eingezeichneten Kurven sind nach der Gleichung:

$$\text{EMK} = E_0 + \frac{n \cdot R \cdot T}{F} \ln [a_i^{1/n} + (K_{ij}^{\text{pot}} a_j)^{1/n}],$$

mit den in Fig. 1 angegebenen Werten  $n$  berechnet worden [1] ( $R$ : Gaskonstante,  $T$ : absolute Temperatur,  $F$ : FARADAY'sche Konstante,  $a_j$ ,  $a_i$ : Ionenaktivitäten). Die Punkte in Fig. 1 entsprechen dem Durchschnitt von Messergebnissen an je drei Elektroden. Die Standardabweichung dieser Durchschnitte beträgt 2 mV. In der Tabelle sind einerseits die Selektivitätskonstanten der Elektroden für die Metallionen M relativ zum Wasserstoffion  $K_{\text{HM}}^{\text{pot}}$  und andererseits die Selektivitätskonstanten für Kalium gegenüber anderen Metallionen  $K_{\text{MK}}^{\text{pot}}$  zusammengestellt. Es ist daraus ersichtlich, dass folgende Ansprechreihenfolge zu verzeichnen ist:



Sie steht in Übereinstimmung mit einer der beiden Sequenzen, die bei den verbreitet zur Kaliumionenmessung eingesetzten Natrium-Aluminium-Silicaten (27 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 69 Mol-%  $\text{SiO}_2$ ) beobachtet werden [1]. Ebenfalls die Selektivitäten für Kalium- über Natrium-Ionen von etwa 10 sowie die anderen Selektivitätskonstanten sind vergleichbar.

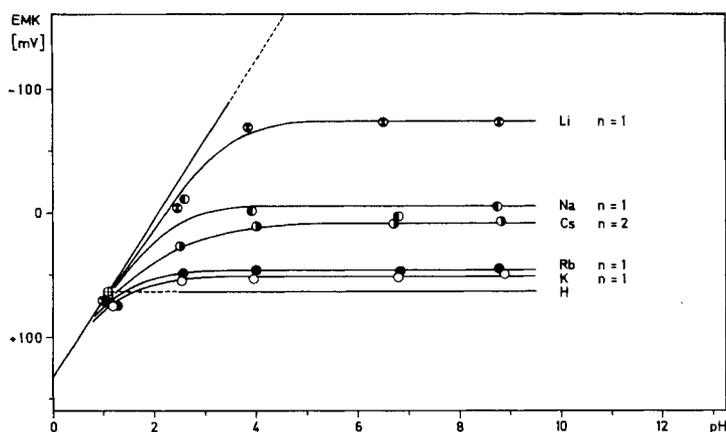


Fig. 1. Potentiale (EMK) in 0,1M Lösungen bei verschiedenen pH-Werten (Der Radius der eingezeichneten Kreise entspricht der Standardabweichung)

<sup>2)</sup> Diese Zusammensetzung entspricht dem Mischungsverhältnis des Gemenges vor dem Schmelzen des Glases und dürfte von der wirklichen Glaszusammensetzung etwas abweichen.

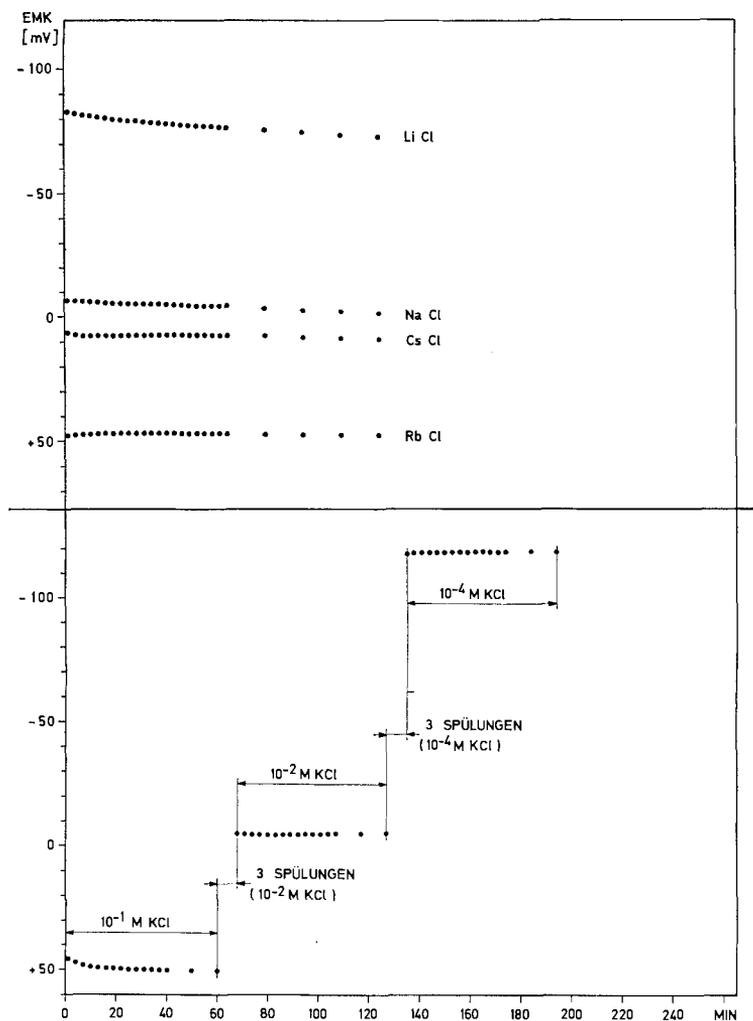


Fig. 2. Ansprechgeschwindigkeit der Glaselektrode zur Kaliumionen-Aktivitätsmessung (pH = 6,7)

Selektivitätskonstanten  $K_{ij}^{\text{pot}}$

(Die Werte für  $\text{Ag}^{\oplus}$  und  $\text{Mg}^{\oplus\oplus}$  sind bei pH 5,7 bzw. 6,7 gemessen worden. Die Elektroden wurden während eines Monats in 0,1M KCl bei pH 3,8 konditioniert)

	$\text{Li}^{\oplus}$	$\text{Na}^{\oplus}$	$\text{K}^{\oplus}$	$\text{Rb}^{\oplus}$	$\text{Cs}^{\oplus}$	$\text{NH}_4^{\oplus}$	$\text{Ag}^{\oplus}$	$\text{Ca}^{\oplus\oplus}$	$\text{Mg}^{\oplus\oplus}$
$K_{\text{HM}}^{\text{pot}}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$				
$K_{\text{MK}}^{\text{pot}}$	115	8,2	1	1,2	5,2	1,5	$1,9 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$

Die Fig. 2 gibt Anhaltspunkte über die zeitliche Stabilität des Elektrodenpotentials sowie über die Ansprechgeschwindigkeit der Messkette. Im Kaliumionen-Konzentrationsbereich von  $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  M und pH-Werten von 2,5 bis 6,7 bleiben die Potentiale über 24 Stunden innerhalb  $\pm 0,3$  mV konstant. Wesentlich instabilere Potentiale ergeben sich bei pH-Werten unterhalb 2,5 und oberhalb 9. Messungen von Kaliumionenaktivitäten werden somit vorteilhaft innerhalb dieses pH-Bereiches ausgeführt, wobei eine besonders hohe Potentialstabilität bei pH-Werten von 3 bis 7 erreicht wird. Die Konditionierung der Elektroden erfolgt denn auch vorteilhaft in 0,1 M KCl bei pH ca. 4,0. Mit zunehmender Konditionierungsdauer nimmt die Selektivität von Kalium- gegenüber anderen Ionen leicht zu. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Ansprechgeschwindigkeit mit Ausnahme der Lithium-Ionen für analytische Zwecke ausreichend gross ist. Die Steilheit der Elektrodenfunktion liegt im Kaliumionen-Konzentrationsbereich von 1 M bis  $10^{-4}$  M allgemein um etwa 2–3% unter dem theoretischen Wert (Fig. 2).

Kalium-Gallium-Silicate eignen sich somit mindestens so gut zur Messung von Kaliumionen-Aktivitäten wie die Natrium-Aluminium-Silicate [1]. Die Verarbeitbarkeit der Gallium-Gläser ist zudem derart, dass nahezu beliebige Typen von Elektroden wie z. B. Einstabmessketten [5] hergestellt werden können<sup>3)</sup>.

**Experimentelles.** – *Elektroden Glas. Glaselektroden:* Quarzsand, Kaliuncarbonat sowie Galliumoxid sind entsprechend der oben angegebenen Zusammensetzung vermengt und in einem Platintiegel nach früheren Angaben geschmolzen und zu Glaselektroden verarbeitet worden [8].

*Referenzelektroden:* Eine Kalomelektrode (KCl ges.) mit 0,1 M Ammoniumnitratlösung als Elektrolyt zwischen gesättigter Kaliumchloridlösung und Messgut fand Verwendung [9]. Als Übergang zwischen Messgut und Brückenelektrolyt diente ein Diaphragma aus Sinteroxiden mit einem Ausfluss an Elektrolyt von weniger als  $1,4 \cdot 10^{-7}$  Mol pro Stunde. Die Messungen erfolgten in Polyäthylengefässen.

*Potentialmesseinrichtung:* Die eingesetzte und früher ausführlich beschriebene Kompensationsvorrichtung ermöglichte Potentialmessungen mit einer Standardabweichung von 0,1 mV [8].

*Reagenzien:* Die verwendeten anorganischen Salze waren Produkte *pro analysi* bzw. *Suprapur* (RbCl, CsCl). Durchwegs fand in Quarzgefässen doppelt destilliertes Wasser Verwendung. Die Pufferlösungen wurden durch Mischen von Triäthanolamin (TEA) bzw. Äthanolamin mit Essigsäure bzw. Salzsäure mit Wasser hergestellt.

(pH 3,8 : 0,067 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,033 M TEA; pH 6,7 : 0,033 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,033 M TEA; pH 8,9 : 0,040 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,060 M Äthanolamin; pH 2,5 und 1,5 : 0,033 M TEA mit HCl auf den entsprechenden pH-Wert eingestellt.)

Der SCHWEIZERISCHEN ALUMINIUM AG (ALUSUISSE), Forschungsinstitut, Neuhausen am Rheinfall (Dr. R. REINMANN) danken wir für die Überlassung von Galliumoxid.

Die vorliegende Arbeit ist teilweise durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Forschungsprojekt Nr. 4312) unterstützt worden.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. EISENMAN, Ed., Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations. Principles and Practice (Marcel Dekker, Inc., New York 1967).  
 [2] G. EISENMAN, R. BATES, G. MATTOCK & S. FRIEDMAN, The Glass Electrode, Interscience Reprint, Interscience Publishers (John Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1966).

<sup>3)</sup> Einstabmessketten zur Messung der Kaliumionen-Aktivität Typ C15-K (PHILIPS) und Typ M 901.1-K (POLYMETRON AG, 8152 Glattbrugg-Zürich) sowie Glaselektrode Typ 4856-L10 (ARTHUR H. THOMAS COMPANY, Philadelphia, USA). Diese weisen elektrische Widerstände um 150 M $\Omega$  auf.

- [3] B. LENGYEL & E. BLUM, *Trans. Faraday Soc.*, **30**, 461 (1934); B. P. NICOLSKY, M. M. SHULTZ & A. A. BELIJUSTIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **144**, 844 (1962); H. J. C. TENDELOO, A. E. MANS, I. KATEMAN & F. H. VAN DER VOORT, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 505 (1962).
- [4] M. M. SHULTZ, *Vestn. Leningr. Univ.* **4**, 174 (1963); M. M. SHULTZ, N. V. PESHEKHONOVA & G. P. SHERNINA, *ibid.* **4**, 120 (1963); E. A. MATEROVA, V. V. MOISEEV & A. A. BELIJUSTIN, *Zh. Fiz. Khim.* **35**, 1258 (1961).
- [5] Z. ŠTEFANAC & W. SIMON, *Analytical Letters* **1** No. 2, 1 (1967).
- [6] W. SIMON, *Franz. Pat.* 1483642; deutsche, englische, japanische, indische, schwedische, USA- und schweizerische Patente angemeldet.
- [7] B. P. NICOLSKY, M. M. SHULTZ, A. A. BELIJUSTIN & A. A. LEV, in [1], S. 216.
- [8] W. SIMON & DOROTHÉE WEGMANN, *Helv.* **41**, 2099, 2308 (1958).
- [9] Z. ŠTEFANAC & W. SIMON, *Microchem. J.* **12**, 125 (1967).

## 7. Welkstoffe und Antibiotika

37. Mitteilung [1]

### Zwischenprodukte zur Synthese von Verbindungen der Lycomarasin-Reihe aus Glycin und L-Serin

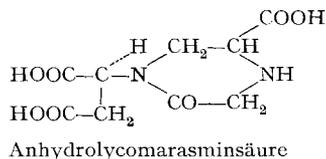
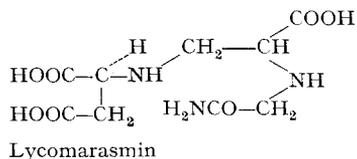
von E. Hardegger, F. Szabo, P. Liechti, Ch. Rostetter  
und W. Zankowska-Jasinska<sup>1)</sup>

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

(13. XI. 67)

*Zusammenfassung.* Aus Glycin und L-Serin, die durch mehrere, offenbar noch unbekannte, einfache Derivate charakterisiert wurden, konnten verschiedene für die Synthese von Verbindungen der Lycomarasin- und der Aspergillomarasin-B-Reihe erfolgversprechende Zwischenprodukte (z. B. IIIc, VII, VIII) hergestellt werden.

Die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen sind als Versuche zur Synthese des Lycomarasmins, des Aspergillomarasmins B (= Lycomarasminsäure) (VIb) und der Anhydrolycomarasminsäure (= Anhydro-aspergillomarasmin B) zu betrachten.



Inzwischen ist in geringen Ausbeuten die Synthese der natürlichen Anhydrolycomarasminsäure [2] und des racemischen Aspergillomarasmins B [3], und damit die synthetische Bestätigung der Konstitution [4] der vorstehend genannten Verbindungen, gelungen. Für neue Synthesen von Verbindungen der Lycomarasin- und der Aspergillomarasin-Reihen erscheinen einige hier beschriebene Präparate, wie z. B. die N-Äthoxycarbonylmethyl-aminomalonester III, a, c, das N-Carboxymethyl-β-

<sup>1)</sup> Z. Z. Organisch-chemisches Institut der Universität Krakau, Polen.