Polarographie). Ein Dünnschichtchromatogramm zeigt dagegen nach 30 bis 80 min gute Trennung von Ausgangsmaterial, Umsatzprodukt und Nebenprodukten. Es ist halbquantitativer Auswertung bei geringem Substanzverbrauch (5 bis 50 γ) gut zugänglich; Störungen durch Nebenprodukte oder Begleitstoffe treten fast nicht auf, und die geringen Ansprüche an Temperaturkonstanz und Platzbedarf sind bemerkenswert.

Seit über $1^1/_2$ Jahren verwenden wir die Dünnschichtchromatographie in großem Umfang routinemäßig zur Überwachung von Steroid-Fermentationen. Die Steroide liegen meist in etwa 0,05%iger Lösung bzw. Suspension in der wäßrigen Bakterien- oder Pilzkultur vor; Proben von 100 bis 200 ml werden z.B. 3mal mit dem gleichen Volumen Chloroform extrahiert, abgedampft und etwa 50 γ des Rückstandes in 2 bis 4 mm³ Aceton auf die Dünnschichtplatte aufgetragen. Wenn nur sehr wenig Material zur Verfügung steht (z.B. aus Schüttelkolben) oder besonders schnelle Ergebnisse erwünscht sind, werden 2 ml der Mikroorganismenkultur mit 4 ml Chloroform im Reagenzglas ausgeschüttelt. Die erforderliche Steroidmenge ist dann in etwa 0,2 ml Chloroform gelöst; um die Dünnschicht mit möglichst wenig Lösungsmittel zu belasten, wird auf Papier eingeengt. Dazu werden z.B. 0,2 ml des Chloroformextraktes im Luftstrom auf Chromatographiepapier zu einem Flecken von etwa 10 mm ⌀ aufgetragen, das Papier nach Schablone (Fig. 1a) zungenförmig ausgeschnitten und mit der Unterkante in ein etwa 5 mm hoch mit Aceton gefülltes Glas gestellt. Mit der Lösungsmittelfront steigt das Steroid in die Zunge auf; sowie die Spitze erreicht ist, wird das Papier getrocknet und der gleiche Vorgang wiederholt. Die umgebogene Zunge (Fig. 1b) wird dann auf den Startpunkt der Dünnschicht aufgesetzt und das Steroid durch vorsichtiges Auftropfen von Aceton so auf die Platte übergeführt, daß ein Startfleck von etwa 3 mm ⌀ entsteht. Als Elutionsmittel für Steroide haben sich auf Kieselgel-Platten (Kieselgel G für Dünnschichtchromatographie nach Stahl „Merck")[4] Chloroform-Aceton-Gemische 3:2 bis 6:1 (gelegentlich bis 1:2 und 30:1) besonders bewährt und bei vielen verschiedenen Verbindungen aus der Androstan- und der Pregnanreihe sehr gute Trennungen erzielt; auch Butylacetat und Äthylacetat sind oft geeignet.

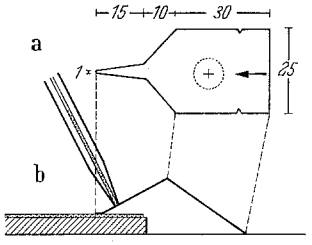


Fig. 1. a Zuschnitt des Papieres zum Übertragen auf die Dünnschicht. b Der gleiche Zuschnitt von der Seite während des Übertragens

Als Sprühreagenz bevorzugen wir Vanillin-Phosphorsäure[5] (1% Vanillin in 50%iger H_3PO_4, 10 bis 20 min 120° C), daneben bewährten sich besonders Anisaldehyd-Schwefelsäure[6] (1 Vol-% Anisaldehyd und 2 Vol-% konz. H_2SO_4 in Eisessig, 6 min 120° C), Antimontrichlorid[1]),[6] (gesättigte Lösung in Chloroform, 10 min 120° C, UV) und Phosphorsäure[6] (50%, 10 bis 20 min 120° C, UV). Bei diesen Reagenzien erleichtern die verschiedenen Farben die Beurteilung, während für quantitative Vergleiche einfarbige Farbflecke bevorzugt werden, z.B. 2%ige Perchlorsäure (10 min 150° C) oder für reduzierende Corticosteroide 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (4% TTC in Methanol + 4% NaOH in Methanol zu gleichen Teilen mischen). — Die Dokumentation erfolgt photographisch mit der Kleinbildkamera.

Die sehr schnelle und gute Auftrennung von Steroid-Gemischen ist nicht nur für mikrobiologische Umsetzungen, sondern auch für präparative und klinische Labors interessant; andererseits dürfte die Dünnschichtchromatographie bei der schnellen Erfassung von Stoffwechselprodukten in Mikroorganismenkulturen gute Dienste leisten, zumal sie auch für stärker polare Stoffe[7]) anwendbar ist und keine zeitraubende Aufreinigung des Analysenmaterials erfordert.

Forschungslaboratorium der E. Merck AG, Darmstadt

HARALD METZ

Eingegangen am 17. März 1961

[1]) STAHL, E.: Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958). — [2]) STAHL, E.: Arch. Pharmaz. **292**, 411 (1959). — [3]) STAHL, E.: Pharmaz. Rdsch. **1**, H. 2, 1 (1959). — [4]) Dünnschicht-Chromatographie, Druckschrift E. Merck A.G., Darmstadt, 1960. — [5]) Modifiziert nach MCALEER, W. J., u. M. KOZLOWSKI: Arch. Biochem. Biophys. **62**, 196 (1956). — [6]) NEHER, R., u. A. WETTSTEIN: Helv. chim. Acta **34**, 2278 (1951). — [7]) MUTSCHLER, E., u. H. ROCHELMEYER: Arch. Pharmaz. **292**, 449 (1959).

Über Diacetylen-Verbindungen der aromatisch substituierten Elemente Ge, Sn, Pb und Sb

Durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid, Triphenylbleibromid und Diphenylstibinchlorid mit Dinatriumdiacetylid in flüssigem Ammoniak wurden die entsprechenden Diacetylen-Disubstitutionsprodukte erhalten. Das Triphenylgermaniumbromid wurde in Tetrahydrofuran mit Dinatriumdiacetylid zu der Verbindung I umgesetzt, da es in flüssigem Ammoniak leicht ammonolysiert wird. Dinatriumdiacetylid[1]) wurde aus 1,4-Dichlorbutin-2 und Natriumamid in flüssigem Ammoniak hergestellt. Die Verbindung I läßt sich auch durch Umsetzung von Triphenylgermanium-natrium mit Dijoddiacetylen in Äther gewinnen.

I	$(C_6H_5)_3Ge-C\equiv C-C\equiv C-Ge(C_6H_5)_3$	Fp 294° C
II	$(C_6H_5)_3Sn-C\equiv C-C\equiv C-Sn(C_6H_5)_3$	Fp 245° C (Zers.)
III	$(C_6H_5)_3Pb-C\equiv C-C\equiv C-Pb(C_6H_5)_3$	Fp 187° C (Zers.)
IV	$(C_6H_5)_2Sb-C\equiv C-C\equiv C-Sb(C_6H_5)_2$	Fp 154° C (Zers.)

Es sind gut kristallisierende, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Substanzen. Die Ultrarotspektren der in Chloroform gelösten Verbindungen zeigen unter anderem eine intensive C≡C-Valenzschwingung im Bereich von 2030 bis 2050 cm^{-1}.

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Braunschweig

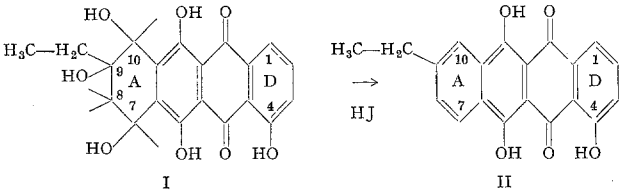
H. HARTMANN, E. DIETZ, K. KOMORNICZYK und W. REISS

Eingegangen am 7. Juni 1961

[1]) ARMITAGE, J.B., E.R.H. JONES u. M.C. WHITING: J. Chem. Soc. [London] **1951**, 44.

Zur Konstitution des β- und γ-Rhodomycinons

Der rote Streptomycetenfarbstoff β-Rhodomycinon[1]) hat, wie folgende Befunde zeigen, die Konstitution I oder Ia. β-Rhodomycinon liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure das „β-Rhodomycinon-HJ-Produkt"[2]), das mit Descarbomethoxy-bis-anhydro-ε-rhodomycinon[3b]) identisch[3a]) und daher nach II oder IIa zu formulieren ist. Bei dieser Reaktion wird Ring A des β-Rhodomycinons unter Abspaltung von drei Hydroxygruppen aromatisiert. Verwendet man konz. Salzsäure statt Jodwasserstoffsäure, so entsteht ein kristallisiertes, braunrotes Hydroxytetracenchinon $C_{20}H_{14}O_6$, das bei 252 bis 256° schmilzt. Es unterscheidet sich vom „β-Rhodomycinon-HJ-Produkt" (II bzw. IIa) dadurch, daß an C-7 oder C-10 seines Ringes A eine Hydroxygruppe steht.



Ia OH an C-1, H an C-4
Ib OH an C-7 = H
Ic OH an C-7 = H; OH an C-1, H an C-4

IIa OH an C-1; H an C-4

Acetanhydrid-Pyridin verwandelt β-Rhodomycinon in ein gelbes, optisch aktives Pentaacetat mit einer IR-Bande bei 2,79 μ[4]). Sie muß der tertiären OH-Gruppe an C-9 zugeordnet werden, die auch dafür verantwortlich ist, daß bei der Permanganat-Oxydation des β-Rhodomycinons leicht Propionsäure entsteht[1]).

Durch katalytische Hydrierung läßt sich β-Rhodomycinon in γ-Rhodomycinon überführen[2]). Dabei wird lediglich eine nicht phenolische Hydroxygruppe des β-Rhodomycinons durch Wasserstoff ersetzt. Diese Hydroxygruppe ist α-ständig zum Anthrachinon-Ringsystem, denn die beiden langwelligen Absorptionsmaxima des γ-Rhodomycinons liegen in Piperidin um 10 bzw. 8 mμ kürzerwellig als die des β-Rhodomycinons.

Stände die durch Hydrierung abspaltbare Hydroxygruppe des β-Rhodomycinons an C-10 (I bzw. Ia), so hätten die beiden in Ring A an C-7 und C-9 verbleibenden Hydroxygruppen die gleiche Anordnung wie die beiden OH-Gruppen in Ring A des ε-Rhodomycinons[3b]), und γ-Rhodomycinon müßte dann gegen Perjodsäure ebenso indifferent sein wie ε-Rhodomycinon. Da γ-Rhodomycinon jedoch von Perjodsäure relativ leicht oxydiert wird, muß bei der hydrogenolytischen Überführung von β-Rhodomycinon in γ-Rhodomycinon die an C-7 stehende