

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

62. Jahrgang · Nr. 11 · Seite 255-278 · 7. Juni 1950

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Organische Peroxyde (Auszug)¹⁾

Von Dr.-Ing. W. EGGERSGLÜSS, Verden/Aller.

Einelnachweis und Trennung von Peroxyden sind für zahlreiche chemische Umsetzungen, besonders auch auf biochemischem Gebiet, von Interesse. Es wurden Chromatographie, Reaktionen, Verteilungskoeffizienten, mikro-gasanalytische Bestimmung und Darstellung zahlreicher Peroxyde untersucht^{1).}

I. Die Chromatographie organischer Peroxyde

In vielen chemischen und biologischen Prozessen treten Peroxyde als Zwischen- oder Endprodukte der Reaktion auf. Bei der Untersuchung von Verbrennungsvorgängen ist die Kenntnis der ersten Oxydationsprodukte von besonderem Interesse. Trotz zahlreicher Arbeiten, die sich mit Peroxyd-Problemen befassen, ist unsere Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Peroxyde nur gering. Im allgem. wird nur der Gesamtgehalt an aktivem Sauerstoff in Oxydationsprodukten bestimmt, ohne daß genauere Aussagen über die Art der vorliegenden Peroxyde gemacht werden können. Selbst die Bestimmung der Summe aller Peroxyde ist in vielen Fällen schon schwierig.

Da chemisch eine Trennung von Peroxyd-Gemischen in Peroxyd-Gruppen nicht möglich ist, sollte versucht werden, chromatographisch diese Trennung durchzuführen. Dazu war zunächst die genaue Kenntnis des chromatographischen Verhaltens der einzelnen Peroxyde erforderlich. Wir haben eine große Zahl von bekannten organischen Peroxyden auf ihr chromatographisches Verhalten hin untersucht.

Die Versuche wurden in einer speziellen Adsorptionsvorrichtung durchgeführt. Zu den Versuchen wurde 1 cm³ Peroxyd-Lösung auf die jeweilige Säule gegeben und das Chromatogramm mit 5 cm³ desselben Lösungsmittels entwickelt, in dem das Peroxyd jeweils gelöst war. Zur Festlegung der Zonen wurde die Säule vorsichtig aus dem Adsorptionsrohr herausgeschoben und in fünf gleich lange Stücke zerteilt, die dann einzeln, wie auch das Filtrat, auf Peroxyd untersucht wurden. Die Peroxyde wurden in allen Fällen jodometrisch bestimmt. Es ist hierbei ohne Belang, daß keine quantitative Bestimmung der Peroxyde erfolgt. Wichtig ist jedoch, daß die gefundene Gesamtmenge des Peroxyds unabhängig davon ist, ob sie in einem Ansatz bestimmt wird, oder als Summe der in den einzelnen Adsorbenschichten und im Filtrat vorkommenden Menge. Dies wurde innerhalb der Fehlergrenzen immer gefunden. Da die Adsorptionssäulen vor Versuchsbeginn nicht mit Lösungsmittel benetzt wurden, konnte also z. B. das Peroxyd im ersten Kubikzentimeter Filtrat erwartet werden, falls keine Adsorption erfolgt war.

Es wurde festgestellt, daß die Aktivität der Adsorptionsmittel gegenüber den organischen Peroxyden keine solche Reihenfolge ergab, wie sie gegenüber anderen Stoffen bekannt ist. Es erschien uns deshalb wichtig, die Aktivität der Adsorptionsmittel mit Hilfe von Farbstoffen festzulegen, die ähnliche Adsorptions-eigenschaften aufweisen wie die Peroxyde. Außer den von Brockmann und Schodder verwendeten Farbstoffen wurde von uns 2,4-Dioxyazobenzol zur Festlegung der spezifischen Aktivität der Adsorbentien verwendet. Die Aktivität A eines Adsorptionsmittels wird definiert:

$$A = \frac{\text{adsorbierte g-Mole Farbstoff je g Adsorbens}}{\text{gelöste g-Mole Farbstoff je cm}^3 \text{ Endlösung}}$$

Große A-Werte bedeuten also gute Adsorption.

Es wurden Adsorptionsversuche mit Wasserstoffperoxyd und 37 organischen Peroxyden durchgeführt. In jedem Versuch

¹⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst als Beilage Nr. 61 zur „Angewandten Chemie“ und hat einen Umfang von etwa 96 Druckseiten mit 14 Bildern. Preis voraussichtlich etwa 9,- DM. Vorbestellungen sind zu richten an den Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr. (Bestellschein im Anzeigenteile Seite [74]).

¹⁾ Die vorliegenden Arbeiten sind im ehem. Motoren-Institut der Luftfahrtforschungs-Anstalt, Braunschweig-Völkenrode, 1942 und 1943 ausgeführt worden. Auf einer Diskussionstagung über Verbrennungsvorgänge im Institut für Treib- und Schmierstoffe in Straßburg wurde im Juni 1943 bereits über die Teile I, III und IV der vorliegenden Arbeit berichtet.

wurde der Anteil Peroxyd bestimmt, der in den fünf Schichten und im Filtrat vorlag.

Ungeeignet für die Adsorption erwiesen sich CaO und Bleicherde, an denen viele Peroxyde zersetzt wurden. Die Stärke der Adsorption sinkt von den Monoxy-alkylhydroperoxyden über die Dioxy-dialkylperoxyde, Persäuren, Alkyl-hydroperoxyde, Monoxy-dialkylperoxyde zu den Dialkylperoxyden. Damit wird A. Rieches Voraussage über die fallende Polarität der Peroxyde von H₂O₂ über die Alkyl-hydroperoxyde zu den Dialkylperoxyden bestätigt. Es wurden verschiedene Hinweise für die Parallelität von Dipolmoment und Stärke der Adsorption gefunden. Aus dem sehr unterschiedlichen chromatographischen Verhalten der einzelnen Peroxydgruppen ergeben sich viele Trennungsmöglichkeiten. Es wurden Trennungsgänge aufgestellt, die an einigen Beispielen nachgeprüft wurden.

Das unterschiedliche chromatographische Verhalten der verschiedenen Peroxyd-Gruppen erscheint nicht nur für analytische und präparative Zwecke geeignet, sondern auch zur Entscheidung von Konstitutionsfragen. Die Peroxyde des Cyclohexens und des Tetralins wurden zunächst mit ringförmig gebundener OO-Gruppe über die Doppelbindung formuliert. Criegee schloß aus den Reaktionen dieser Peroxyde, daß es sich um Hydroperoxyde handeln müsse. Diese Konstitution wurde endgültig von Hock durch die Methylierung der Peroxyde sichergestellt. Chromatographisch zeigen diese Peroxyde das charakteristische Verhalten der Alkylhydroperoxyde, während sich die methylierten Produkte wie Dialkylperoxyde verhalten. Das Ergebnis der chromatographischen Untersuchung liefert also eine weitere Stütze der jetzigen Formulierung.

II. Reaktionen organischer Peroxyde und Verteilungskoeffizienten

Es wurde festgestellt, ob die organischen Peroxyde mit den üblichen Peroxyd-Reagenzien (Titanschwefelsäure, Phenolphthalin, Eisenpentacarbonyl und Bleitetraacetat) reagieren. Zusammenfassend kann hier nur kurz gesagt werden, daß auch auf chemischem Wege die Bestimmung einzelner Gruppen von organischen Peroxyden möglich ist.

Die Verteilungskoeffizienten von organischen Peroxyden zwischen Wasser und Äther bzw. Wasser und Petroläther wurden bestimmt. In einer früheren Arbeit von G. Damköhler und W. Eggersglüß wurden durch Bestimmung von Verteilungskoeffizienten mit Erfolg organische Säuren und Aldehyde analysiert. Mit dieser Methode ist es ebenfalls möglich, den H₂O₂-Gehalt von organischen Peroxyden zu bestimmen. Wenn die Verteilungskoeffizienten des H₂O₂ (= α), des reinen Peroxyds (= β) und des Peroxydgemisches (= γ) bestimmt werden, ist der Anteil A des H₂O₂ im Peroxydgemisch (100 A = Mol-Prozente H₂O₂):

$$A = \frac{(α + 1)(γ - β)}{(α - β)(γ + 1)}$$

Soll ein Peroxyd-Gemisch analysiert werden, so wird man zweckmäßig sowohl das chromatographische als auch das chemische Verhalten der einzelnen Peroxyd-Gruppen verwenden und ebenfalls die Verteilungskoeffizienten.

III. Apparatur zur mikro-gasanalytischen Bestimmung organischer Peroxyde

Mitbearbeitet von G. Damköhler und H. Schütt.

Mit den bisherigen Methoden ist es nur möglich, etwa $2 \cdot 10^{-7}$ mol Peroxyd oder mehr zu bestimmen. Polarographisch lassen sich zwar etwa $1 \cdot 10^{-8}$ mol bestimmen, jedoch sind die Wellen sehr flach. Die Empfindlichkeit der polarographischen Methode läßt sich durch eine andere physikalische Methode erreichen, nämlich durch Bestimmung eines kleinen Gasvolumens. Diese Methode, die also auf einer Druckmessung basiert, ist bisher für analytische Zwecke kaum verwendet worden. Durch Entwicklung einer Apparatur, in der es noch möglich ist, Gasmengen von $1 \cdot 10^{-9}$ mol zu bestimmen, können also für analytische Zwecke Reaktionen verwendet werden, die Gas liefern. Im vorliegenden Fall wurde die von Criegee gefundene Reaktion von Bleitetraacetat mit Alkyl-hydroperoxyden angewendet. In dieser Reaktion wird Sauerstoff gebildet. Es wurde untersucht, welche Gasmengen von den einzelnen Peroxyden der verschiedenen Peroxyd-Gruppen entwickelt wurden. Die Dialkylperoxyde und Persäuren (außer Perameisensäure) reagieren nicht mit Bleitetraacetat. Außer den Alkyl-hydroperoxyden reagieren auch die Anlagerungsprodukte von Aldehyden an Wasserstoffsuperoxyd und an Alkylhydroperoxyde. Die entwickelten Gasmengen sind jedoch nur bei den Alkyl-hydroperoxyden einigermaßen definiert, und es lassen sich deshalb diese durch die Criegee-Reaktion bestimmen.

Die verwendete Mikrogas-Apparatur besteht aus einem Destillations- und einem Meßteil. In dem Destillationsteil werden die Peroxyd-Lösungen im Hochvakuum gasfrei destilliert und in einer Ampulle abgeschmolzen. In dieser Ampulle kann dann das Peroxyd mit dem im Hochvakuum umkristallisierten Bleitetraacetat zur Reaktion gebracht werden, ohne daß Peroxyd entweichen kann. In dem Meßteil der Apparatur wird dann diese Ampulle mit einem Eisenstempel zertrümmt und die entwickelte Gasmenge durch Druckmessung mit Hilfe eines McLeods bestimmt. Da hier sehr kleine Gasmengen bestimmt werden müssen, war es erforderlich, die Blindwerte durch besondere Maßnahmen niedrig zu halten (Verwendung von Quecksilberventilen statt Hähnen, Ausheizen der Abschmelzstelle der Ampulle vor dem Abschmelzen u.s.w.). Zur genauen Bestimmung der entwickelten Gasmengen sind besondere Korrekturen bei der Berechnung des Druckes erforderlich.

IV. Erfahrungen bei der Darstellung organischer Peroxyde

Mitbearbeitet von W. Schütt.

Bei der Darstellung von organischen Peroxyden für die obigen Arbeiten wurden einige grundsätzliche Erfahrungen gesammelt. Hock alkalierte Tetralin-hydroperoxyd in annähernd neutralem Medium (Indikator Thymolblau). Wir übertrugen diese Methode ganz allgemein auf die Alkylierung des Wasserstoffsuperoxyds zur Darstellung sowohl der Alkylhydroperoxyde als auch der Dialkylperoxyde. Als Indikator verwendeten wir Bromthymolblau. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur z. B. bei Äthylhydroperoxyd wurde die Reaktionszeit von 20 auf $2\frac{1}{2}$ Stunden reduziert. Die höhere Reaktionstemperatur ist nur deshalb möglich, weil das Reaktionsgemisch ständig praktisch neutral ist.

D'Ans und Frey stellten Peressigsäure aus Pyroboracetat dar und deuteten an, daß auch höhere Persäuren über die Borcarbonsäure-anhydride darstellbar seien. Um eine Verunreinigung der höheren Persäuren mit Peressigsäure zu vermeiden, ist es erforderlich, bei der Umsetzung des Pyroboracetates mit anderen Säuren auch die letzten Spuren der Essigsäure zu vertreiben. Es gelang uns, durch mehrfaches Destillieren in Xylool die höheren Borcarbonsäure-anhydride rein zu erhalten. Zur Darstellung der aliphatischen Persäuren ist es also nur nötig, Pyroboracetat darzustellen, dieses mit den gewünschten Säuren umzusetzen und das erhaltene eine Borcarbonsäureanhydrid zu perhydrolysieren. Die Darstellung der Perameisensäure erfolgte wie üblich aus Ameisensäure, Wasserstoffsuperoxyd und etwas Schwefelsäure.

Besondere Beachtung wurde der gefahrlosen Darstellung und Handhabung der besonders leicht explosiven Peroxyde gewidmet. (Dimethylperoxyd, Methyläthylperoxyd und Perameisensäure).

Die Oxyalkyl-hydroperoxyde, Dioxy-dialkylperoxyde und die Monooxy-dialkylperoxyde wurden in wasserfreiem Äther dargestellt. Es wurden auch einige Peroxyde dargestellt, die unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben wurden (α -Oxypropyl-hydroperoxyd, α -Oxybutyl-hydroperoxyd, α -Oxyisovaleryl-hydroperoxyd, α -Oxyhexyl-hydroperoxyd, Dioxyhexyl-peroxyd, α -Oxybutyl-äthylperoxyd, α -Oxyisovaleryl-äthylperoxyd).

Eingeg. am 4. Februar 1950. [A 244]

Systeme des Energietransports in der lebendigen Substanz¹⁾

Von Dr. TH. BÜCHER

Institut für physiologische Chemie der Universität Hamburg

Unsere Kenntnisse über den verschiedenartigen Energietransport in der lebenden Zelle, für den zahlreiche Modellvorstellungen entwickelt wurden, sind in den letzten Jahren weitgehend ausgebaut worden. Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick und teilt einige neue Befunde mit.

Der Energiewechsel und seine Hilfsfunktionen

Der Strom von Energie, welcher die lebendige Substanz auf unserem Erdball erhält, stammt bekanntlich aus einer einzigen Erscheinungsform der freien Energie, den Strahlungsquanten, die von der Sonne eingestrahlt und in den Chloroplasten der grünen Pflanzen aufgefangen werden. Der lebenerhaltende Strom entspringt also aus einer Quelle und letzten Endes mündet er wieder einförmig im Meer der gebundenen Energie. Sein Lauf aber ist so mannigfaltig verzweigt, wie es Erscheinungsformen der freien Energie und Funktionen der lebendigen Substanz gibt: Leben bedeutet andauernden und vielfältigen Wechsel zwischen den verschiedenen Erscheinungsformen freier Energie.

Die Grundgesetze, die diesen Energiewechsel determinieren, sind die gleichen Naturgesetze, die auch die energetischen Abläufe der unbelebten Welt beherrschen: so, wie der Stoffwechsel in der lebendigen Substanz sich fügt den Grundgesetzen der Chemie, dem Gesetz von der Erhaltung der Masse, dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen und dem Massenwirkungsgesetz, wird deren Energiewechsel geregelt nach den Hauptsätzen der Thermodynamik.

Die Voraussetzungen, unter denen diese Naturgesetze sich auswirken, sind in den lebenden Zellen allerdings andere; sie sind,

¹⁾ Vorgetr. in Kiel 3. 6. 1948 auf dem Höber-Abend der medizin. u. naturwiss. Fakultät.

und das ist die entscheidende Eigenart der lebendigen Substanz, in vielerlei Beziehung geordneter und eindeutiger als in der unbelebten Welt.

So ist für das angeschnittene Problem von Bedeutung, daß man vom thermodynamischen Standpunkt die lebendige Substanz als ein isothermes System betrachten kann. Für den Energieumsatz in einem isothermen System gilt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besonders eindeutige Vorschriften: In einem isothermen System ist der Übergang von freier Energie in Wärme nicht umkehrbar. Das bedeutet, daß derjenige Anteil der freien Energie, der zu Wärme wird, für das Spiel des Wechsels in der lebendigen Substanz verloren geht.

Der Energiewechsel geht also in der lebendigen Substanz andere Wege als der Energiewechsel unserer Technik, bei dem die Wärme in zentraler Stellung steht – andere, und man darf wohl sagen, intelligenter Wege, denn sie erzielen Wirkungsgrade, die in einer Wärmemaschine Temperaturgefälle erfordern, welche die Siedetemperatur des Wassers erheblich überschritten.

Mit den Einrichtungen des Energiewehsels sind in den lebenden Zellen gewisse Systeme funktionell eng verknüpft, die essentielle Hilfsfunktionen erfüllen. So dienen zum Beispiel Mechanismen der Energiespeicherung der lebenswichtigen