

gewöhnlichen Protonen-haltigen Farbstoffindikatoren (Buttergelb, Kristallviolett) mit Antibasen verschieden gefärbte an-ba_{Ind}-Verbindungen bilden.

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit der zweite, neuartige Fall einer deutlich verschieden von an-ba gefärbten, im Extremfall möglichst anorganischen Indikatorantibase an_{Ind} experimentell gefunden werden. Die meisten in Betracht kommenden Antibasen sind farblos. Folgende leicht zugängliche Verbindungen wurden verwendet: Als stark gefärbte Indikatorantibasen an_{Ind} = CrO₂Cl₂, VOCl₃ und J₂, als Antibasen an = MgCl₂, AlCl₃, SiCl₄, SnCl₄, TiCl₄, AsCl₃, SbCl₃, als Basen ba = Butylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, (Tetraäthyl-ammonium-Ion), Guanidin, Äthylendiamin, Anilin, Pyridin, Chinolin und als Lösungsmittel Dimethylformamid, 1-Chlor-dodekan, Chloroform, Tetraethylkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetralin, Thionylchlorid. Da von den in Frage kommenden Systemen kaum Messungen von Antibasen-Basen-Konstanten vorliegen (vgl. jedoch bereits⁴⁾ und ⁵⁾), mußte empirisch vorgegangen werden.

Es wurden alle 1701 theoretisch möglichen Kombinationen von Titrationen

Antibase/Base/Indikatorantibase/Lösungsmittel

qualitativ erfaßt. Etwa 1150 Kombinationen schieden von vorneherein wegen unbefriedigender Löslichkeit einzelner Komponenten und weitere 120 wegen störender Redox-Reaktionen zwischen Antibase und Indikatorantibase aus. 160 Kombinationen waren infolge unlöslicher oder ungünstig farbiger Reaktionsprodukte an_{Ind}-ba unbrauchbar, weitere 140 wegen stark voluminöser oder stark gefärbter an-ba-Fällungsprodukte. In 100 anderen Fällen reagierte der Indikator (an_{Ind}) zuerst mit der Base ba, weil offensichtlich die Indikatorantibase an_{Ind} eine größere oder zumindest ähnliche Antibasen-Basen-Stärke besitzt wie die zu titrierende Antibase an. Es verbleiben 32 Kombinationen. Auch hier sind weiße Trübungen zu beobachten (unpolare Lösungsmittel), welche häufig eine scharfe Erkennung des Umschlagpunktes durch Farbüberdeckung oder Adsorption des Indikators erschweren. In dem System SnCl₄/Diäthylamin/J₂/1-Chlor-dodekan wurde eine Kombination mit relativ scharfem und reversiblen Farbumschlag von rot (rosa) (antibasische Reaktion⁴⁾) nach gelb (basische Reaktion) gefunden. Mit Hilfe des Farbindikators J₂ ist die quantitative Bestimmung einer SnCl₄-Lösung in 1-Chlor-dodekan mit 0,7 % Fehler möglich. Bei dem Farbumschlag des Jod-Indikators handelt es sich offensichtlich nicht um einen Redoxvorgang, da der gleiche Farbumschlag auch durch andere, sicherlich unter den Versuchsbedingungen nicht reduzier- oder oxydierbare Basen (z. B. Pyridin, Chinolin) und Antibasen (z. B. SiCl₄) hervorgerufen werden kann. Damit ist grundsätzlich die Erweiterung der bisherigen Auffassung eines Säure-Basen-Farbindikators nach Ostwald-Bronsted experimentell bestätigt und gezeigt worden, daß stark gefärbte Antibasen als Antibasen-Basen-Indikatoren in Protonen-freien Systemen analog den bekannten Säure-Basen-Indikatoren zur Erkennung des Endpunktes von Antibasen-Basen-Titrationen anwendbar sind.

Für die Einführung in den modernen Säure-Basenbegriff anläßlich mehrerer Studienaufenthalte 1950/51/53 sowie zahlreiche Diskussionen danke ich Professor Dr. Jannik Bjerrum, Kopenhagen, herzlichst. Stud. chem. G. Michal, Regensburg, danke ich bestens für experimentelle Mithilfe.

Eingeg. am 19. August 1953 [Z 81]

Phosphor-Bestimmung durch Neutronenaktivierung in Papierelektropherogrammen

Von Dr. KURT SCHMEISER und Prof. Dr. DIETRICH JERCHEL

Aus den Instituten für Physik und Chemie im Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, und dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

Es wurde über die Möglichkeit des quantitativen Nachweises chemischer Verbindungen mit geeigneten Elementen unter Zuhilfenahme induzierter Radioaktivität, verbunden mit der Papierchromatographie, berichtet¹⁾. Die Methode besteht darin, daß Papierchromatogramme oder auch Elektrophorese-Streifen mit Neutronen bestrahlt werden. Die entstehende Aktivität wird gemessen oder durch Autoradiographie ausgewertet. Phosphor-Ver-

bindungen erwiesen sich als besonders geeignet. Hier sei das Phosphorprotein Casein, das wir im Zusammenhang mit Papierelektrophorese-Versuchen an Eiweißkörpern²⁾ untersuchten, behandelt.

Bild 1 zeigt die zeitlichen Abfallskurven einiger radioaktiver Isotope, die durch Neutronenbestrahlung am Cyclotron von ausgewählten Elementen erhalten wurden. Die oberste Kurve betrifft die ³¹Si-Aktivität, welche aus ³¹P durch die Kernreaktion ³¹P(n,p)³¹Si entsteht. Als Bezugseinheit wird die Anfangsaktivität bei Bestrahlungsende gleich 100 gesetzt (Ordinate). Die weiteren aufgeführten Elemente sind in ihrer induzierten Aktivität vergleichbar, da gleiche Mengen von ihnen mit gleicher Neutronenintensität und Zeitdauer bestrahlt wurden. Die Kurve zeigt, daß die Anfangsaktivitäten kleiner sind als diejenige von ³¹Si. Schon diese Beobachtung ermöglicht häufig eine Unterscheidung von z. B. Phosphor und Schwefel enthaltenden Verbindungen, sofern man einen Anhaltspunkt über die verwendeten Mengen besitzt. Die Halbwertszeiten der einzelnen Elemente sind gegenüber ³¹Si so verschieden, daß eine Unterscheidung selbst im Falle gleicher Anfangsaktivitäten möglich ist, vorausgesetzt, daß eine Messung bald nach Bestrahlungsende vorgenommen wird.

Dem Nachweis von Casein auf den Elektrophorese-Streifen mit Hilfe der Neutronenaktivierung stellten sich zunächst erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Zur definierten Wanderung der Eiweißkörper im elektrischen Feld ist es nötig, die dabei verwendeten Papierstreifen mit Pufferlösung zu befeuchten. Die hierfür üblichen Mischungen enthalten Elemente, deren Anwesenheit in kleiner Menge die Auswertung nicht stören würde (siehe Na und Cl in Bild 1). Da aber für die Papierelektrophorese relativ viel

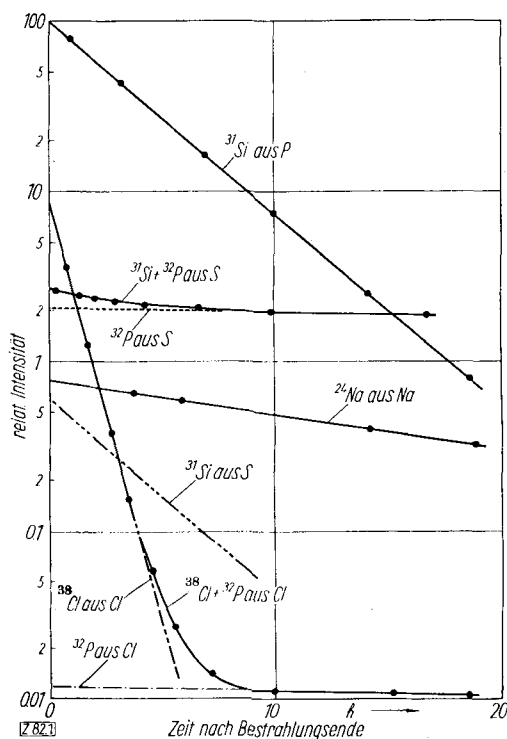


Bild 1

Vergleich einiger Abfallskurven bei gleichen Bestrahlungsbedingungen

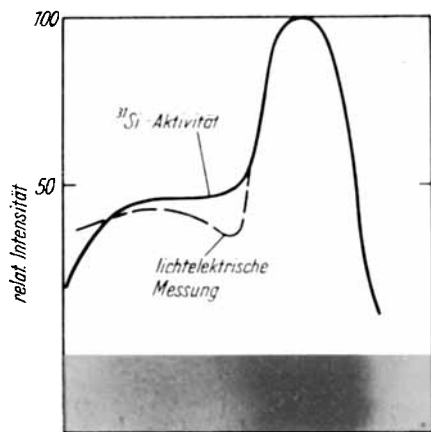
Pufferlösung erforderlich ist, wird unter unseren Bedingungen die hierdurch entstehende Untergrundaktivität im Verhältnis zur nachzuweisenden ³¹Si-Aktivität untragbar groß. Zudem ist eine gleichmäßige Befeuchtung des Streifens schwierig. Man muß daher Pufferlösungen benutzen, deren Bestandteile nach Neutronenbestrahlung keine störenden Aktivitäten aufweisen. Für unsere Versuche bei pH 8,3 erwies sich eine dem Veronal-Puffer nach Michaelis angelegene Mischung von 0,1 m-Veronal-Lithium mit 0,1 n-HNO₃ als brauchbar.

Bild 2 zeigt die Aktivitätsverteilungskurve und das Papierelektropherogramm von Casein (nach Hammarsten, Merck u. Co., Darmstadt). Man findet zwei anodische Zonen verschiedener

⁵⁾ I. M. Kolthoff, D. Stocesca u. T. S. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1834 [1953].

¹⁾ K. Schmeiser u. D. Jerchel, diese Ztschr. 65, 366 [1953].

²⁾ D. Jerchel u. H. Scheurer, Z. Naturforsch., im Druck.



[Z 82.2]

Bild 2

Casein - Verteilung auf einem Elektrophorese - Streifen

Intensität. Im Vergleich dazu ist die Verteilung des Caseins aufgetragen, wie sie sich bei der lichtelektrischen Auswertung nach Anfärbung ergab. Es wird ersichtlich, daß beide Kurven übereinstimmen. Eine quantitative Bestimmung von Casein ist durch den Vergleich mit den Aktivitäten von direkt auf Papier aufgetragenem Casein nach gleichzeitiger Neutronenbestrahlung möglich. 100 γ ergaben unter den von uns gewählten Bedingungen 50 Zählereinschläge/min.

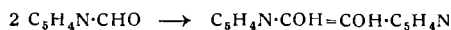
Von anderen Phosphor enthaltenden Verbindungen haben wir u. a. Vitamin B₁₂ in unsere Untersuchung einbezogen. Hier erlaubt die Neutronenaktivierungsmethode auf Grund des Phosphor-Gehaltes noch die Bestimmung bis zu $\sim 1 \gamma/\text{cm}^2$. B₁₂ enthält neben dem Phosphor anteilmäßig 4,3% Kobalt. Die hierdurch bei unserer relativ kurzen Bestrahlungsdauer auftretende induzierte Aktivität ist jedoch im Vergleich zur ³¹Si-Aktivität aus ³¹P vernachlässigbar klein und stört daher eine einwandfreie Zuordnung nicht. Bei sehr ausgedehnter Neutronenbestrahlung, wie sie z. B. im Pile möglich wäre, würde ⁶⁰Co meßbar werden. Störend kann bei Anwesenheit von kleinen Substanzmengen die bei der Neutronenbestrahlung gleichzeitig auftretende Papieraktivität wirken. Diese vermindert sich bei Verwendung von asche-freiem Filtrierpapier. Eingeg. am 7. September 1953 [Z 82]

Über eine Benzoin-Kondensation ohne Cyan-Ionen

Von Dr. HANS R. HENSEL, Heidelberg

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

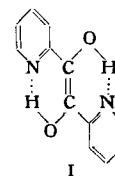
Versetzt man Pyridin-2-aldehyd¹⁾ mit derselben Menge Eisessig, so ist nach anfänglicher Erwärmung eine allmähliche Vertiefung der Farbe von hellgelb nach orange zu beobachten. Gleichzeitig wird die Lösung zähflüssig. Nach 8–10 h erstarrt das Gemisch beim Anreiben mit dem Glasstab zu einem dicken Kristallbrei, aus dem sich Pyridoin vom Fp 156 °C in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren läßt.



Die Kondensation wird durch Halogen (Brom, Jod, Jodid) beschleunigt. Bei Verwendung von Jod ist ein Unterschied im Dunkeln und im Sonnenlicht nicht festgestellt worden. Entsprechende

Versuche in Chloroform ergaben keine Pyridoin-Bildung. Wendet man Brom (in Eisessig oder in Chloroform) im Überschuß an, so wird es zunächst entfärbt. Nach wenigen Minuten setzt eine stark exotherme Reaktion ein, bei der das Gemisch aufsieht und über ein indigoblaues Zwischenprodukt in eine violettbraune, zähe Masse übergeht. Zum Vergleich angesetzte Lösungen von Benzaldehyd in Eisessig ergaben auf Zusatz von Halogen kein Benzoin. Pyridin-3- und Pyridin-4-aldehyd liefern unter den genannten Bedingungen keine Pyridoine. An deren Stelle erhält man die durch Autoxydation bzw. durch Disproportionierung²⁾ entstandenen Carbonsäuren. Es bestätigt sich hier die bei alkalischen Kondensationen³⁾ beobachtete Sonderstellung des Pyridin-2-aldehyds, die durch die Nachbarschaft von Carbonyl-Gruppe und Heterostickstoff bedingt ist.

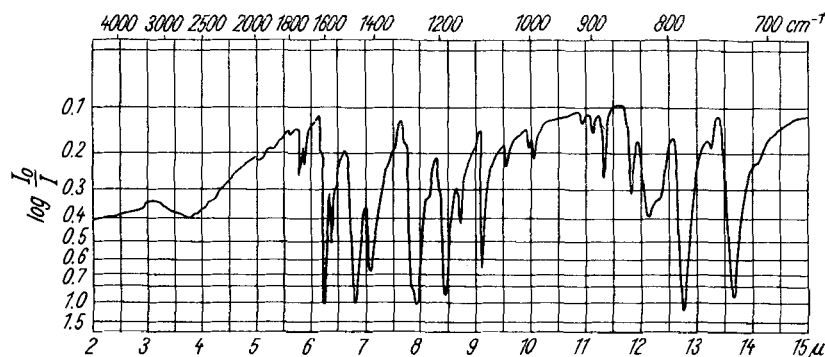
Offensichtlich handelt es sich bei der Pyridoin-Bildung um einen anderen Reaktionsmechanismus als bei den klassischen Benzoin-Kondensationen⁴⁾, bei denen nach den Untersuchungen von A. Lapworth⁵⁾ Cyan-Ionen als Katalysator wirken. Gegenüber der Benzoin-Bildung aus Benzaldehyd ist vor allem die Besonderheit in Betracht zu ziehen, daß das α -Pyridoin befähigt ist, Wasserstoff-Brücken zu schließen (I), eine Annahme, die durch Ultrarot-Aufnahmen bestätigt wurde (Bilder 1 u. 2). Das Fehlen der charakteristischen Carbonyl-Bande deutet darauf hin, daß das Pyridoin, sogar in gelöstem Zustand, als Dienol im Sinne der Formel I vorliegt.



I

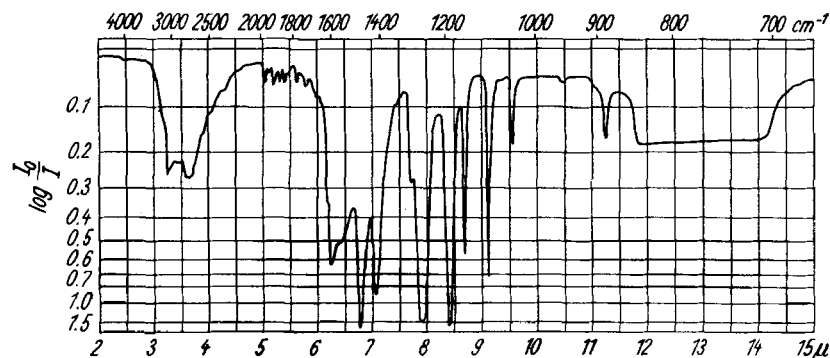
Es erscheint möglich, daß durch die Polarisierung des Heterostickstoffs eine verstärkte positive Ladung am Carbonyl-Kohlenstoff induziert und die Additionsfähigkeit der Carbonyl-Gruppe, verglichen mit der des Benzaldehyds, erheblich gesteigert wird. Es hat den Anschein, als ob Jod, besonders aber Brom, zunächst reduziert werden (Entfärbung) und die so entstehenden Halogenwasserstoffsäuren den oben genannten Effekt verstärken.

Eingeg. am 3. August 1953 [Z 79]



[Z 79.1]

Bild 1. Pyridoin in fester Form (1,51 mg Substanz in 300 mg KBr)



[Z 79.2]

Bild 2. Pyridoin, in CCl₄ gelöst (Konzentration 0,5 %, Schichtdicke 1 mm)

¹⁾ C. Harries, G. H. Lenart, Liebigs Ann. Chem. 410, 95 [1915]; W. Mathes, Th. Klein, Chem. Ber. 84, 452 [1951].

²⁾ W. Mathes u. W. Sauermilch, Chem. Ber. 85, 1008 [1952].

³⁾ R. Kuhn u. H. R. Hensel, „Über 2-Azachalkone“, Chem. Ber. 86[1953], im Druck.

⁴⁾ Zusammenfassung in „Organic Reactions“ Bd. IV, S. 269; New York 1951.

⁵⁾ A. Lapworth, J. chem. Soc. [London] 83, 995 [1903]; 85, 1206 [1904]; vgl. C. R. Noller: Textbook of Organic Chemistry, Philadelphia u. London, 1951, S. 404ff.