

bildungs-Geschwindigkeit ein, die bei reinem Wasser von 20 °C etwa 1 cm³/min betrug. (0,17 mg Platinkatalysator liefern in Glykokol-Gegenwart in sonst reinem Wasser 1,6 cm³). Anscheinend wirken alle auf empfindliche Eiweißstoffe wirkenden Gifte, so bes. auch die Schwermetallsalze. 1 Mol HgCl₂ in 400000 l Wasser reduziert die O₂-Bildung auf den fünften Teil.

Anderer Katalasen, wie sie z. B. bei der natürlichen Fäulnis organischer Substanzen entstehen, werden durch Phenole in größerer Verdünnung jedoch nachweislich nicht beeinflußt. Diese Katalase kann dagegen direkt den Nachweis für ein Fäulnisstadium im Wasser geben¹⁷⁾.

Es ist bekannt, daß HCN auf Eisenkontakte aktivierend wirken kann¹⁸⁾. Zahlreiche andere Substanzen wirken gleichfalls aktivierend auf die durch Eisenchlorid beschleunigte Wasserstoffperoxyd-Zersetzung. Es scheint sich um solche Stoffe zu handeln, die zu Komplexsalzbildungen mit Eisensalzen befähigt sind. 1 Teil Phenol in 200000 Teilen Wasser steigert die durch sehr geringe Mengen Eisenchlorid (0,1 cm³ in Eisenchlorid-Lösung in 20 cm³ Lösung) beschleunigte Gasbildung von 0,1 cm³ auf 0,2 cm³/min bei 20 °C.

Die Verfahren lassen sich somit für eine rasche Charakterisierung von Abwassern verwerten. — Eine auf der H₂O₂-Zersetzung beruhende Kennzeichnung von Wasser wird im Jahrbuch 1955 „Vom Wasser“ veröffentlicht werden.

Eingeg. am 9. März 1955 [Z 168]

Austausch von Schwefel bei der Reduktion von Disulfiden mit Sulfhydrat

Von Prof. Dr. THEODOR WIELAND
und Dipl.-Chem. HELGA SCHWAHN¹⁹⁾

Aus dem Inst. f. organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

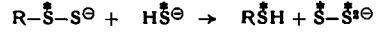
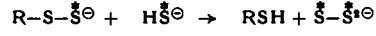
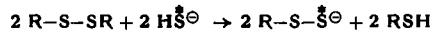
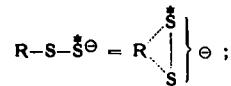
Es wurden die Disulfide von β-Mercapto-äthylamin (Cysteamin), Cystein, Glutathion, Thioglykolsäure und Thiophenol in wasserhaltiger Lösung mit ³⁵S-haltigem KSH zu den Mercaptanen

¹⁷⁾ R. Köppen, demnächst in Gesundheits-Ing.

¹⁸⁾ Kaske u. Löwenhart, J. Amer. chem. Soc. 29, 397, 563 [1903].

¹⁹⁾ Dissert. H. Schwahn, Univ. Frankfurt/M., 1955.

reduziert. Die Reduktionsprodukte ließen sich teils direkt, teils nach Umsatz mit Jodacetat zu den entspr. Thioglykolsäure-Derivaten, papierelektrophoretisch rein aus den Ansätzen abtrennen und auf den Pherogrammen auf ihre Radioaktivität untersuchen. Hierbei zeigte sich, daß bei sämtlichen Verbindungen radioaktiver Schwefel in die Molekel eingebaut wird. Die Rate dieses Einbaus betrug bei den meisten etwa 25 % in Übereinstimmung mit den Erwartungen nach einem Reaktionsmechanismus:



Hierbei muß also ein mesomeres organisches Disulfid-Ion als Zwischenprodukt auftreten, in dem der Kohlenstoff „gleichzeitig“ mit beiden S-Atomen in Bindung steht. Im Disulfid selbst findet kein S-Austausch statt. Erwartungsgemäß läßt sich die Einbaurate durch nachfolgende Oxydation des Mercaptans und neuere Reduktion mit ³⁵SH⁰ erhöhen.

Die Gegenprobe, Reduktion eines radioaktiven Disulfids mit normalem KSH, führt zur gleichartigen Isotopenverteilung mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Oxydation von Mercaptanen mit radioaktivem elementarem Schwefel verläuft wohl über ähnlich gebaute Zwischenstufen, da wir auch hierbei einen S-Austausch beobachtet haben. Mit der Anwendung dieser einfachen Methode zur Markierung von Mercaptanen sind wir beschäftigt.

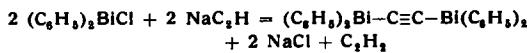
Eingeg. am 22. März 1955 [Z 172]

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig am 24. Januar 1955

HELMUT HARTMANN, C. BEERMANN und H. CZEMPIK, Braunschweig: Organo-Phosphor-Verbindungen des Acetylen (vorgetr. von C. Beermann).

In Fortführung der Arbeiten über Organo-Metall- und -Metalloidacetylide¹⁾ wurden Verbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe der allgemeinen Formel (C₆H₅)₂Me-C=C-Me(C₆H₅)₂ durch Umsetzung der Halogenide (C₆H₅)₂Me-Cl mit NaC₂H in flüssigem NH₃ oder mit BrMg-CC-MgBr in CHCl₃ und Äther hergestellt. Die Reaktionen mit Mononatriumacetylid führen wie bei den Zinn- und Blei-Verbindungen nur zu den Acetylen-disubstitutionsprodukten, z. B.:



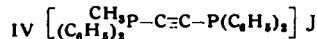
Es wurden dargestellt:

Ia (C ₆ H ₅) ₂ P-C≡C-P(C ₆ H ₅) ₂	Fp 86 °C
Ib (C ₆ H ₅) ₂ As-C≡C-As(C ₆ H ₅) ₂	Fp 100,5 °C
Ic (C ₆ H ₅) ₂ Sb-C≡C-Sb(C ₆ H ₅) ₂	Fp 110,5 °C
Id (C ₆ H ₅) ₂ Bi-C≡C-Bi(C ₆ H ₅) ₂	Fp 145 °C; Zers.

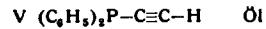
An Derivaten der Phosphor-Acetylen-Verbindung wurden erhalten:

II (C ₆ H ₅) ₂ P=O-C≡C-P(C ₆ H ₅) ₂ , Fp 163 °C	durch Oxydation von Ia mit NO ₂ in Äther oder mit H ₂ O ₂ in Aceton,
III (C ₆ H ₅) ₂ P-C≡C-P(C ₆ H ₅) ₂ , Fp 157,5 °C	durch Kochen von Ia mit S in CS ₂ (rote Zwischenprodukte),

¹⁾ H. Hartmann u. C. Beermann, diese Ztschr. 65, 323 [1953]; Z. anorg. Chem. 276, 20 [1954].



durch längere Einwirkung von CH₃J auf die Lösung von Ia in Äther,



durch vorsichtige Hydrolyse aus IV.

Während Ib, Ic, Id entspr. der zunehmenden Polarität der Me-C=C-Bindung beim Kochen mit alkoholischer KOH in der angegebenen Reihenfolge mit steigender Leichtigkeit unter Acetylen-Abgabe hydrolytisch gespalten werden nach:

(C₆H₅)₂Me-C≡C-Me(C₆H₅)₂ + 2 H₂O = 2 (C₆H₅)₂MeOH + C₂H₂ verläuft die Spaltung der Phosphor-Verbindung Ia ohne Acetylen-Bildung. Aus dem Reaktionsgemisch kounten jedoch (C₆H₅)₂PO_{OH} und (C₆H₅)₂PH isoliert werden, die durch Disproportionierung von primär gebildetem (C₆H₅)₂POH entstanden sein müssen. Es ist daher auch bei Ia zunächst eine der beiden P-C≡-Bindungen im gleichen Sinne wie bei Ib-Id hydrolytisch gespalten worden. Dadurch entsteht das Acetylen-Monosubstitutionsprodukt V, in dem die -C=CH-Gruppe wegen der gestörten Symmetrie der π-Elektronenverteilung stärker zu Additionsreaktionen neigt als die -C≡C-Gruppe im Ausgangsmaterial Ia. Entscheidend dafür, ob bei der weiteren Alkali-Einwirkung auf V Acetylen frei wird, ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Spaltungs- und Additionsreaktion. Im vorliegenden Fall ließ sich zeigen, daß das reine Acetylen-Monosubstitutionsprodukt V beim Kochen mit alkoholischer KOH ohne Acetylen-Entwicklung schnell verändert wird.

In den durch Oxydation oder Phosphoniumsalz-Bildung erhaltenen Verbindungen II, III und IV wird die P-C≡-Bindung durch Alkalien wesentlich leichter als in Ia gespalten.

Das Disulfid III gibt beim Kochen mit alkoholischem KOH seine -C=C-Gruppe nur zum Teil als Acetylen langsam ab, das Dioxyd II wird quantitativ unter Acetylen-Entwicklung zersetzt, das Phosphoniumsalz IV wird bereits in CH₃(C₆H₅)₂PO und V zerlegt, wenn man seine Lösung in Aceton eine Aluminiumoxydsäule durchlaufen läßt. [VB 657]