

b) Simultaneous Equation Methode (Standard-Fehler  $^3\text{H}$ : 4,7%;  $^{14}\text{C}$ : 8,4%)

Bei konstanter Spannung und mittlerem Diskriminator-Fenster A-B die Aktivitäten der Diskriminator-Bereiche A-B und A-C messen. Durch Standards die Ausbeute in % für  $^{14}\text{C}$  und  $^3\text{H}$  in den beiden Bereichen festlegen.

$$^{14}\text{C} = (\text{N}_1\text{h}_2 - \text{N}_2\text{h}_1) / (\text{c}_1\text{h}_2 - \text{c}_2\text{h}_1) \text{ [dpm]}$$

$$^3\text{H} = (\text{N}_1\text{c}_2 - \text{N}_2\text{c}_1) / (\text{c}_2\text{h}_1 - \text{c}_1\text{h}_2) \text{ [dpm]}$$

$\text{N}_1$  = Netto-Aktivität in Kanal 1

$\text{N}_2$  = Netto-Aktivität in Kanal 2

$\text{h}_1$  =  $^3\text{H}$ -Standard-Ausbeute in % in Kanal 1

$\text{h}_2$  =  $^3\text{H}$ -Standard-Ausbeute in % in Kanal 2

$\text{c}_1$  =  $^{14}\text{C}$ -Standard-Ausbeute in % in Kanal 1

$\text{c}_2$  =  $^{14}\text{C}$ -Standard-Ausbeute in % in Kanal 2

c) Discriminator-Ratio Methode (Standard-Fehler  $^3\text{H}$ : 3,7%;  $^{14}\text{C}$ : 4,6%)

Spannung und Diskriminator-Fenster wie unter b). Für je eine  $^{14}\text{C}$ - und  $^3\text{H}$ -Probe den Quotienten der Aktivitäten in den Diskriminator-Bereichen A-B und A-C feststellen.

$$^{14}\text{C} = \text{C}_2 / (^{14}\text{C}-\text{Ausbeute-Koeff. in Kanal 2}) \text{ [dpm]}$$

$$^3\text{H} = \text{H}_1 / (^3\text{H}-\text{Ausbeute-Koeff. in Kanal 1}) \text{ [dpm]}$$

$$\text{H}_1 = (\text{bN}_1 - \text{N}_2) / (\text{b} - \text{a}) \quad \text{C}_2 = \text{b}(\text{N}_2 - \text{aN}_1) / (\text{b} - \text{a})$$

$$\text{N}_1 = \text{H}_1 + \text{C}_1 \quad \text{a} = \text{H}_2 / \text{H}_1$$

$$\text{N}_2 = \text{H}_1 + \text{C}_2 \quad \text{b} = \text{C}_2 / \text{C}_1$$

$\text{N}_1$  = Netto-Aktivität in Kanal 1 (gemischte  $^{14}\text{C}$  +  $^3\text{H}$ -Probe)

$\text{N}_2$  = Netto-Aktivität in Kanal 2 (gemischte  $^{14}\text{C}$  +  $^3\text{H}$ -Probe)

$\text{H}_1$  = Netto-Aktivität von  $^3\text{H}$  in Kanal 1 ( $^3\text{H}$ -Probe)

$\text{H}_2$  = Netto-Aktivität von  $^3\text{H}$  in Kanal 2 ( $^3\text{H}$ -Probe)

$\text{C}_1$  = Netto-Aktivität von  $^{14}\text{C}$  in Kanal 1 ( $^{14}\text{C}$ -Probe)

$\text{C}_2$  = Netto-Aktivität von  $^{14}\text{C}$  in Kanal 2 ( $^{14}\text{C}$ -Probe)

Von den zwei negativen Begleiterscheinungen der Tritium-Verwendung, nämlich hohem Memory-Effekt der Messungen und ausgeprägtem Isotopen-Effekt der chemischen Reaktionen, entfällt der Memory-Effekt im Falle der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie durch die Verwendung eines neuen Meßfläschchens für jede Probe. Auf den sehr ausgeprägten Isotopen-Effekt des Tritiums, der bei unvollständigem Reaktionsablauf das isotopische Verhältnis zwischen  $^1\text{H}$  und  $^3\text{H}$  empfindlich beeinflußt, wurde von Melander<sup>54)</sup> sowie Simon und Mitarb.<sup>14)</sup> näher eingegangen.

Die hohen Aktivitäten, mit denen bei der Tritium-Markierung operiert wird, und die Schwierigkeit des Tritium-Nachweises erfordern verstärkte Vorsichtsmaßregeln. Alle Synthese-, Abbau- und Übertragungsreaktionen sollte man in geschlossenen Hochvakuumssystemen durchführen, unter allen Umständen in einem gut ventilirten Abzug. Wegen des hohen Durchdringungsvermögens des Tritiums sind beim Präparieren von Organen und Geweben die Gummihandschuhe ständig zu wechseln. Sämtliche beim Arbeiten mit Tritium benutzten Glassachen, Pumpen und Geräte sollten auch nach der Dekontamination in Chromschwefelsäure nicht für andersartige Arbeiten verwendet werden.

Eingegangen am 23. März 1959 [A 954]

<sup>54)</sup> L. Melander: The use of nuclides in the determination of organic reaction mechanism, Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, Indiana 1955.

## Anwendung von Redoxharzen (Elektronenaustauschern)

Von Prof. Dr. G. MANECKE, Dr. CH. BAHR und Dipl.-Chem. CH. REICH

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

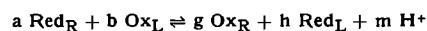
Es wird die Verwendung eines Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Harzes in der oxydierten Form (Chinon-Form) bei der Dehydrierung von Hydrazobenzol, Cystein, Ascorbinsäure, Tetralin sowie der reduzierten Cozymase (DPNH) beschrieben. Die Anreicherung an  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Durchfluß einer sauerstoff-haltigen Lösung durch eine Redoxharzkolonne, die das Redoxharz in der reduzierten Form (Hydrochinon-Form) enthält, wurde untersucht.

### Grundlagen

Redoxharze sind unlösliche, quellbare Hochpolymere, die reversible Redoxsysteme aufweisen<sup>1)</sup>.

Der Vorteil der Redoxharze als Oxydations- bzw. als Reduktionsmittel besteht vor allem darin, daß bei der chemischen Umsetzung die Lösungen, die oxydiert bzw. reduziert werden sollen, durch das Oxydations- bzw. Reduktionsmittel nicht verunreinigt werden, so daß die reduzierte bzw. oxydierte Verbindung rein in Lösung vorliegt und vom Harz leicht abgetrennt werden kann.

Bei der Umsetzung eines gelösten Redoxsystems mit einem Redoxharz wird sich bei Reversibilität der Reaktion ein Gleichgewicht einstellen, das mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:



R und L sind Indizes für das Redoxharz und das gelöste System. Im Falle der Anreicherung von Protonen bezeichnet m die Anzahl der angereicherten Protonen.

Die Gleichgewichtskonstante für diese Bruttoreaktionsgleichung ist

$$K = \frac{[\text{Ox}_R]^g [\text{Red}_L]^h [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}_R]^a [\text{Ox}_L]^b}$$

Sie läßt sich aus den Redoxnormalpotentialen des gelösten Redoxsystems  $E_{\theta,L}$  und des Redoxharzes  $E_{\theta,R}$  errechnen.

$$\ln K = \frac{nF}{RT} (E_{\theta,L} - E_{\theta,R})$$

<sup>1)</sup> G. Manecke in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958, S. 605; F. Helfferich: Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. I, S. 470; B. Sansoni, Dissertation, München 1956.

Obige Reaktion wird im einfachsten Falle, wenn m = 0, um so vollständiger von rechts nach links bzw. von links nach rechts verlaufen je mehr sich die beiden Redoxnormalpotentiale voneinander unterscheiden. Somit sind die Redoxnormalpotentiale des Harzes sowie der zu reduzierenden bzw. zu oxydierenden Substanz ausschlaggebend für die Brauchbarkeit der Redoxharze als Reduktions- bzw. als Oxydationsmittel.

Oft wird es sich aber bei diesen Umsetzungen um gelöste Stoffe handeln, die irreversibel oxydierbar bzw. reduzierbar sind, so daß man es in vielen Fällen, besonders beim Arbeiten mit organischen Verbindungen, auf einen praktischen Versuch ankommen lassen muß.

Auch wenn die thermodynamische Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion gegeben ist, ist in jedem Fall die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes für die Verwendung der Redoxharze in dem speziellen Fall ausschlaggebend. Bei diesen Umsetzungen sind die Einzelvorgänge recht kompliziert. Es geht nicht nur die Geschwindigkeit der Redoxreaktion selbst, sondern z. B. auch die Diffusion des gelösten Stoffes im Redoxharz in die gemessene zeitliche Abhängigkeit der Reaktion ein. So können das Heranführen der Reaktionsteilnehmer in die Reaktionszone und der Abtransport der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone maßgebend sein. Der langsamste Teilvorgang ist für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmd. Nur wenn er genügend groß ist, wird man das Redoxharz anwenden können.

Bei den Umsetzungen benutzt man körnige Redoxharze. Sie können entweder mit den Lösungen vermischt werden,

oder, was meist zu besseren Resultaten führt, man füllt sie in eine Kolonne, die von den Lösungen durchflossen wird.

Bisher wurden mit Redoxharzen vor allem anorganische Verbindungen oxydiert oder reduziert. Es war daher interessant, ihre Brauchbarkeit auf dem Gebiet der organischen Chemie zu untersuchen.

Für die Untersuchungen wurde ein Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharz<sup>2)</sup> (Redoxharz RP) verwendet. Sein Redox-normalpotential betrug  $E_0 \approx 0,7$  V.

### Oxydationen

#### Hydrazobenzol

Die Dehydrierung von Hydrazobenzol zu Azobenzol hatte besonderes Interesse, weil die Möglichkeit bestand, daß die Oxydation, da sie an einer Oberfläche vor sich geht, stereospezifisch verläuft.

Bekanntlich liegt Azobenzol nach Oxydation in Lösung bei Zimmertemperatur in der trans-Form vor. Bei Belichtung einer trans-Azobenzol-Lösung bildet sich die cis-Form, und zwar können bis zu 40% cis-Azobenzol entstehen, die sich beim Stehenlassen der Lösung im Dunkeln bei Zimmertemperatur langsam, nach Hartley<sup>3)</sup> in 2 Monaten, wieder in die stabile trans-Form umlagern. Es fragte sich, ob bei der Dehydrierung mit dem Redoxharz die cis-Form entsteht. Die chromatographische Untersuchung des bei der Dehydrierung mit dem Redoxharz entstandenen Azobenzols an einer Aluminiumoxyd-Kolonne<sup>4)</sup> zeigte aber, daß auch am Redoxharz bei der Oxydation nur trans-Azobenzol gebildet wird. Der Verlauf der Umsetzung wurde quantitativ untersucht (Abb. 1).

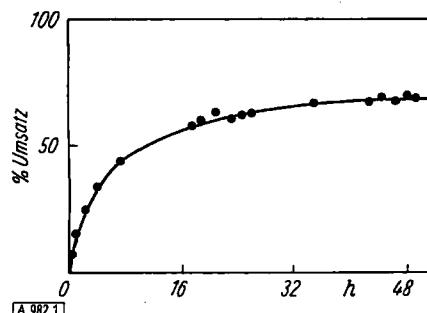


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes äquivalenter Mengen Hydrazobenzol und des Redoxharzes RP (in der Chinon-Form)

100 mg des Redoxharzes in der Chinon-Form wurden mit 36,8 mg Hydrazobenzol (äquivalente Mengen) in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol umgesetzt. Nach etwa 160 h war die Umsetzung beendet. Der Verlauf der Reaktion war gut reproduzierbar. Es wurde unter Rein-Stickstoff gearbeitet. Die Redoxkapazität des Harzes betrug 4 mval/g, die Korngröße 0,2 bis 0,5 mm. Die Konzentration des Azobenzols wurde photometrisch mit Hilfe eines lichtelektrischen Photometers nach Kortüm bestimmt. Die Aussonderung der zur Messung benutzten Bande bei 435 m $\mu$  gelang durch die Schottischen Glasfilter BG 12 und GG 3. Zur Auswertung wurde eine Eichkurve benutzt.

Auch beim Durchfluß durch eine Redoxharzkolonne konnte das Hydrazobenzol quantitativ zu Azobenzol dehydriert werden.

Aus einer Redoxharzkolonne (18×1,2 cm), die das Redoxharz RP in oxydierter Form enthielt, wurde der Luft-Sauerstoff durch gründliches Auswaschen mit N<sub>2</sub>-gesättigtem Alkohol entfernt. Auch durch die luftdicht angebrachte Vorlage wurde Stickstoff geleitet. Sodann wurde eine Lösung von 120 mg Hydrazobenzol in 20 cm<sup>3</sup> sauerstoff-freiem Alkohol aufgegeben. Es wurde mit N<sub>2</sub>-gesättigtem Alkohol nachgewaschen. Nachdem der abtropfende Durchlauf wieder farblos war, wurde das Gesamtvolume des Eluats und seine Konzentration an Azobenzol gemessen.

<sup>2)</sup> G. Manecke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 189 [1953]; 58, 363, 369 [1954]; diese Ztschr. 67, 613 [1955].

<sup>3)</sup> G. S. Hartley, J. chem. Soc. [London] 1938, 633.

<sup>4)</sup> H. Cook, ebenda 1938, 876.

#### Cystein

Zur Oxydation des Cysteins wurden äquivalente Mengen Cystein-Hydrochlorid und Redoxharz in der Chinon-Form in essigsaurer Lösung zusammengegeben. Es stellte sich jedoch heraus, daß bei Zimmertemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit außerordentlich klein war. Nach Lage der Redoxpotentiale war aber eine Reaktion zu erwarten, da das Redoxpotential des Harzes<sup>5)</sup> mit 650 mV beim pH 0,8 höher liegt als das des Cysteins, über dessen Redoxpotentiale die Angaben sehr schwanken<sup>6)</sup>.

Der Versuch, Cystein bei 80 °C umzusetzen, gelang. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Reaktion.

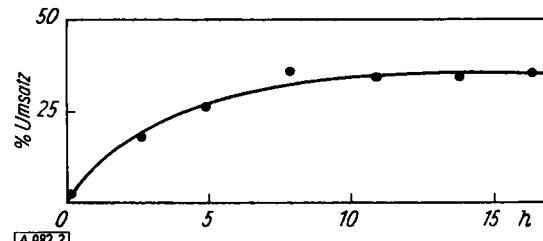


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes äquivalenter Mengen Cystein und des Redoxharzes RP (in der Chinon-Form)

Für eine vollständige Umsetzung muß das Redoxharz in großem Überschuß vorliegen.

69,1 mg Cystein-Hydrochlorid werden in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 110 mg Redoxharz (oxydierte Form) und 200 cm<sup>3</sup> Eisessig unter N<sub>2</sub> auf dem Wasserbad auf 80 °C erwärmt (Luftauschluß, Reinstickstoff). Der Reaktionsverlauf wurde durch Titration des Cysteins mit einem Überschuß an Jod in Eisessig und Rücktitration mit Thiosulfat verfolgt<sup>7)</sup>.

#### Ascorbinsäure

Da das Redoxpotential<sup>8)</sup> der Ascorbinsäure niedriger ist als das des Redoxharzes und auch Benzochinon Ascorbinsäure zu Dehydro-ascorbinsäure dehydriert, kann das Redoxharz in der Chinon-Form als Oxydationsmittel dienen. Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden äquivalente Mengen benutzt. Den zeitlichen Reaktionsverlauf zeigt Abb. 3. Nach 6 h bereits waren 85% der Ascorbinsäure umgesetzt.

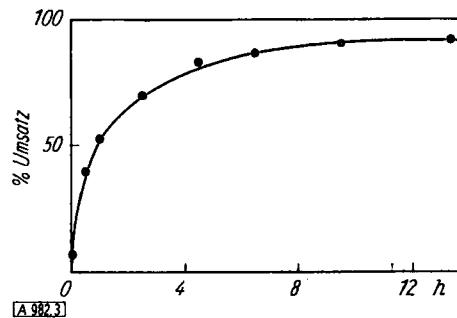


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf des Umsatzes äquivalenter Mengen Ascorbinsäure und des Redoxharzes RP (in der Chinon-Form)

<sup>5)</sup> G. Manecke, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 369 [1954].

<sup>6)</sup> L. Michaelis u. L. B. Flexner, J. biol. Chemistry 79, 689 [1928]; M. Dixon u. J. H. Quastel, J. chem. Soc. [London] 123, 2943 [1923]; J. W. Williams u. E. M. Drissen, J. biol. Chemistry 87, 441 [1930]; E. C. Kendall u. D. F. Loewen, Biochemic. J. 22, 669 [1928]; Earl K. Fischer, J. biol. Chemistry 89, 753 [1930].

<sup>7)</sup> Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. 11, Stuttgart 1953, S. 580.

<sup>8)</sup> P. Karrer, G. Schwarzenbach u. K. Schöpp, Helv. chim. Acta 16, 302 [1933]; 17, 58 [1934]; K. Laki, J. physiol. Chem. 217, 54 [1933]; R. Wurmser u. Mitarb., J. Chim. Phys. 31, 419 [1934]; 33, 101 [1936]; L'Electroactivité dans la Chimie des Cellules, Hermann & Co., Paris 1935; E. Kodicek u. K. Wenig, Nature [London] 142, 35 [1938]; C. Cattaneo u. G. Sartori, Gazz. chim. Ital. 72, 351 [1942]; Z. Vavrin, Chemicky Listy 41, 77 [1947]; H. v. Euler u. B. Eistert: Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1957.

53,2 mg Ascorbinsäure wurden in 100 cm<sup>3</sup> 1n Schwefelsäure gelöst und unter N<sub>2</sub> mit 100 mg des Redoxharzes in der Chinon-Form versetzt. Die Ascorbinsäure-Konzentration wurde durch Titration mit einer gepufferten Dichlorphenol-indophenol-Lösung<sup>9)</sup> bestimmt.

### Tetralin

Die Dehydrierung von Tetralin zu Naphthalin mit monomeren Chinon ist verschiedentlich beschrieben worden<sup>10)</sup>. Dabei wurde festgestellt, daß die Ausbeute an Naphthalin um so größer wird, je höher das Redoxnormalpotential der verwendeten Chinone ist.

Die Dehydrierung des Tetralins mit dem Redoxharz ergab ebenfalls Naphthalin.

10 g Redoxharz (Chinon-Form) und 1,36 cm<sup>3</sup> Tetralin wurden in 30 cm<sup>3</sup> Xylol 7 h auf dem Ölbad auf 130 °C unter N<sub>2</sub> erhitzt. Das Harz wurde abgesaugt und mit Xylol nachgewaschen. Dies Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, die erhaltenen Kristalle aus Alkohol umkristallisiert (Fp 78–80 °C) und als Naphthalin identifiziert.

### DPNH (reduziertes Coenzym 1)

Es war interessant zu prüfen, ob das Redoxharz RP auch Enzyme zu dehydrieren vermag. Da Methylenblau reduziertes Coenzym 1 (DPNH) dehydriert<sup>11)</sup>, sollte festgestellt werden, ob auch Benzochinon oder das Redoxharz als Wasserstoff-Acceptor zur Dehydrierung von DPNH dienen können. Die Reaktion wurde durch Messung der Extinktion der DPNH-Bande bei 366 m $\mu$  (Hg-Linie) verfolgt. Diese Bande verschwindet bei der Dehydrierung.

Es ergab sich, daß sowohl bei der Umsetzung mit Chinon als auch bei der mit dem Redoxharz RP das DPNH dehydriert wird. Während aber die Reaktion mit Chinon als Wasserstoff-Acceptor in 1,5 h praktisch beendet ist, wird bei der Reaktion mit dem Redoxharz das Gleichgewicht erst nach etwa 10 Tagen erreicht.

Um zu prüfen, ob die Abnahme der Extinktion wirklich auf der Reaktion des DPNH mit dem Redoxharz und nicht auf Adsorption an das Harz zurückzuführen ist, wurden nach Einstellung des Gleichgewichts einige mg Dithionit in die Lösung gegeben, um entstandenes DPN wieder zu DPNH zu reduzieren<sup>12)</sup>. Die Extinktion stieg sofort nach der Zugabe wieder auf den ursprünglichen Wert an.

1. Dehydrierung mit Chinon: 1,8 cm<sup>3</sup> Chinon-Lösung (54 mg Chinon/100 cm<sup>3</sup> Lösung) wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Phosphatpuffer vom pH 7,5 versetzt und auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Diese Lösung wurde in eine Meßküvette von 4 cm Durchstrahlungslänge und etwa 45 cm<sup>3</sup> Inhalt gegeben, die bereits 2 cm<sup>3</sup> DPNH-Lösung (10 mg DPNH/100 cm<sup>3</sup> Lösung) enthielt.

2. Dehydrierung mit dem Redoxharz: 2 cm<sup>3</sup> obiger DPNH-Lösung wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Phosphatpuffer versetzt und auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Diese Lösung wurde in die beschriebene Küvette gegeben, die bereits 6 mg in der oxydierten Form vorliegendes Redoxharz RP enthielt.

In beiden Fällen wurde nach bestimmten Zeiten die Extinktion in einem lichtelektrischen Photometer nach Kortüm gemessen. Als Lichtquelle diente eine Hg-Lampe. Zur Aussonderung der Linie bei 366 m $\mu$  wurden die Schott'schen Glasfilter UG 2 und BG 12 verwendet.

### Darstellung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Es wurde bereits berichtet, daß die Umsetzung von O<sub>2</sub> mit dem Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Harz (Redoxharz RP) so gelenkt werden kann, daß Wasserstoffperoxyd entsteht und sogar angereichert wird<sup>13)</sup>. Die Anreicherung

ist von der Art der Zusammensetzung der Lösung abhängig; in Gegenwart von Natriummetaphosphat wird die Ausbeute an Wasserstoffperoxyd erhöht<sup>14)</sup>. Diese Untersuchungen der Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch Reduktion des Sauerstoffes am Redoxharz wurden nun weiter ausgebaut. Eine Umlaufanordnung für die Untersuchung der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anreicherung (siehe Abb. 8) schloß die Zersetzungsmöglichkeiten des Wasserstoffperoxyds durch andere als auf das Harz zurückzuführende Einflüsse weitgehend aus. Es wurde die Anreicherung des Wasserstoffperoxyds bei Anwendung des Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Redoxharzes (Redoxharz RP) mit derjenigen bei Anwendung eines Hydrochinon-Phenolsulfosäure-Formaldehyd-Harzes<sup>14)</sup> (Redoxharz RPS) verglichen. Zunächst wurde angenommen, beim Redoxharz RPS würden der Sauerstoff bzw. das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> infolge der höheren Quellbarkeit dieses Harzes, bedingt durch die im Redoxharz anwesenden Sulfosäuren, eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Harzpartikel aufweisen. Die höhere Diffusionsgeschwindigkeit könnte dann eine schnellere Umsetzung und somit eine größere Anreicherung in gleicher Zeit ermöglichen.

Vor allem wurde die Anreicherung nach Regenerierung der Redoxharzkolonnen mit verschiedenen Reduktionsmitteln untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß das Redoxharz RP nach Regenerierung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die größte Anreicherung ergab. Der Regenerierungsgrad ist bei Anwendung von TiCl<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gleich. Es scheint aber, daß nach der Regenerierung mit TiCl<sub>3</sub> Spuren von Verunreinigungen, wahrscheinlich ionen-artigen Charakters, in der Kolonne verbleiben und trotz Anwesenheit eines Stabilisators eine stärkere Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bewirken. Die Regenerierung mit SO<sub>2</sub> führte zu einem niedrigeren Regenerierungsgrad, so daß hier eine geringere Anreicherung zu erwarten war. Die Wirkung von SO<sub>2</sub> wurde vor allem geprüft, weil SO<sub>2</sub> recht preiswert ist.

Die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Anreicherung nach Regenerierung der gleichen Redoxharzkolonne mit verschiedenen Reduktionsmitteln ist in Abb. 4 wiedergegeben. Der Kurvenverlauf ist gut reproduzierbar.

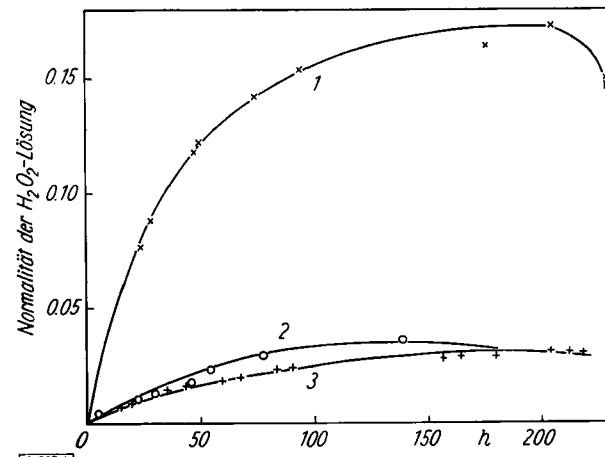


Abb. 4. Anreicherung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einer Redoxharzkolonne (Redoxharz RP) in mit O<sub>2</sub> gesättigtem H<sub>2</sub>O nach Regenerierung mit verschiedenen Reduktionsmitteln. (1) xxx mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (2) ooo mit TiCl<sub>3</sub>; (3) ++ mit SO<sub>2</sub>. Stabilisator: 0,1% Natrium-metaphosphat.

Wie aus Abb. 5 zu ersehen ist, ist die Anreicherung bei luftgesättigten Lösungen erwartungsgemäß langsamer als bei sauerstoff-gesättigter Lösung.

Eine luftgesättigte wäßrige Lösung enthält bei 20 °C 9,1 mg O<sub>2</sub>. Eine sauerstoff-gesättigte Lösung, die mit einer

<sup>9)</sup> H. v. Euler u. B. Eistert: Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1957, S. 9.

<sup>10)</sup> N. Dost u. K. v. Nes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 70, 403 [1951]; N. Dost, ebenda 77, 857 [1952]; T. Arnold u. C. J. Collins, J. Amer. chem. Soc. 61, 1407 [1939]; B. A. Braude, L. M. Jackman u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. [London] 1954, 3848, 3564 u. 3569.

<sup>11)</sup> J. B. Sumner u. G. F. Somers: Chemistry and Methods of Enzymes, Academic Press Inc., Publishers, New York 1947, S. 248.

<sup>12)</sup> O. Warburg u. W. Christian, Biochem. Z. 286, 81 [1936].

<sup>13)</sup> G. Manecke, diese Ztschr. 68, 582 [1956].

<sup>14)</sup> G. Manecke u. Ch. Bahr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 311 [1958].

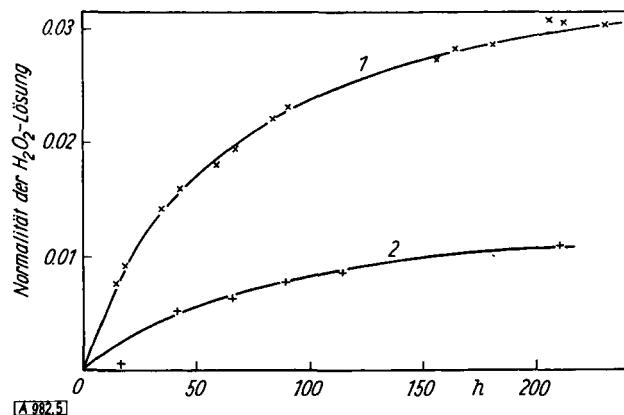


Abb. 5. Anreicherung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer Redoxharzkolonne nach Regenerierung mit  $\text{SO}_4^{2-}$  in (1)  $\times \times \times$  Wasser,  $\text{O}_2$ -gesättigt; (2)  $\circ \circ \circ$  Wasser, luftgesättigt Stabilisator: 0.1 % Natrium-metaphosphat.

Sauerstoff-Atmosphäre von 760 mm Druck im Gleichgewicht steht, enthält bei gleicher Temperatur 43,39 mg  $\text{O}_2$ .

Die Erhöhung der  $\text{O}_2$ -Konzentration in der umgepumpten Lösung auf rund das Fünffache ergibt somit eine Erhöhung der Anreicherung an  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der gleichen Zeit auf etwa das Dreifache.

Das gleichfalls untersuchte Redoxharz RPS konnte nicht mit  $\text{TiCl}_3$  regeneriert werden, da seine Kationen austauschenden Sulfo-Gruppen das restlose Herauswaschen der mehrwertigen Kationen sehr erschweren. Diese Kationen würden  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzen. Wie Abb. 6 zeigt, reichert sich das  $\text{H}_2\text{O}_2$  hier langsamer an als beim Redoxharz RP.

Wiederum ist die Anreicherung nach Regenerierung mit Natriumdithionit am größten. Da das Redoxharz RPS gleichzeitig ein Kationenaustauscher ist, werden infolge der kationenaustauschenden Eigenschaft des Redoxharzes vermutlich Spuren von mehrwertigen Kationen trotz aller Vorsichtsmaßnahmen vom Harz eingefangen und bewirken eine größere Zersetzung des gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Es wurde in diesem Zusammenhang die stabilisierende Wirksamkeit einiger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Stabilisatoren in Gegenwart der Redoxharze überprüft:

h	Stabilisatoren							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,096 n	0,097 n	0,099 n	0,098 n	0,099 n	0,097 n	0,098 n	0,095 n
24	0,095 n	0,095 n	0,098 n	0,096 n	0,096 n	0,095 n	0,096 n	0,093 n
48	0,091 n	0,094 n	0,097 n	0,094 n	0,094 n	0,095 n	0,092 n	0,090 n
72	0,091 n	0,094 n	0,094 n	0,093 n	0,092 n	0,089 n	0,085 n	0,088 n
144	0,086 n	0,092 n	0,094 n	0,086 n	0,088 n	0,088 n	0,078 n	0,083 n
192	0,083 n	0,089 n	0,094 n	0,085 n	0,085 n	0,084 n	0,073 n	0,079 n
240	0,080 n	0,083 n	0,094 n	0,081 n	0,083 n	0,079 n	0,067 n	0,073 n

Tabelle 1. Abnahme der Konzentration einer 1/10n  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in Gegenwart eines Redoxharzes

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz
2.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + Natriummetaphosphat (0,01 %)
3.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + 8-Oxychinolin (0,02 %)
4.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + Phenacetin (0,01 %)
5.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + Phenacetin (0,01 %) + Natriummetaphosphat (0,01 %)
6.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + Harnsäure (0,02 %)
7.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + Citronensäure (0,02 %)
8.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung + Harz + Hippursäure (0,02 %)

Tabelle 1 zeigt die zeitliche Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration einer ca. 1/10n  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in Gegenwart des Redoxharzes RP in der oxydierten Form.

Demnach sind das 8-Oxychinolin und das Natriummetaphosphat die wirksamsten Stabilisatoren. In Gegenwart des sulfosauren Redoxharzes RPS erwies sich das 8-Oxychinolin dem Metaphosphat überlegen, was auch beim An-

reicherungsvorgang deutlich zu sehen war. Abb. 7 zeigt die größere Anreicherung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Anwendung des 8-Oxychinolins als Stabilisator in einer Redoxharzkolonne, die das Redoxharz RPS enthält.

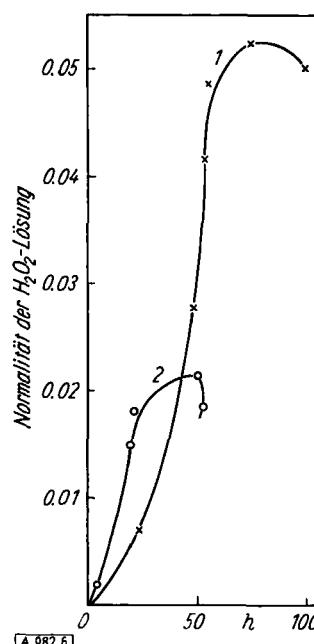


Abb. 6. Anreicherung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer Redoxharz kolonne (Redoxharz RPS) in mit  $\text{O}_2$ -gesättigtem Wasser nach Regenerierung mit verschiedenen Reduktionsmitteln.  
(1)  $\times \times \times$  mit Natriumdithionit  
(2)  $\circ \circ \circ$  mit  $\text{SO}_4^{2-}$ ; Stabilisator: 0,1 % Natriummetaphosphat

Diese Untersuchungen ergaben auch, daß bei längerem Stehen der Harze in Gegenwart der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen eine Zersetzung der Redoxharze eintritt, was sich durch eine Verfärbung der Lösungen anzeigen. Die Verfärbung ist um so größer, je konzentrierter die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen sind. In Gegenwart von Natriummetaphosphat und des 8-Oxychinolins ist die Verfärbung am geringsten. Ist die Konzentration der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen niedriger als diejenige der oben erwähnten Lösungen, so lassen sich diese Lösungen in Gegenwart der Redoxharze besser, und ist sie höher, schlechter stabilisieren.

Da überdies nach Erschöpfung der Redoxharz kolonnen bei weiterem Umpumpen die Konzentration der ange-

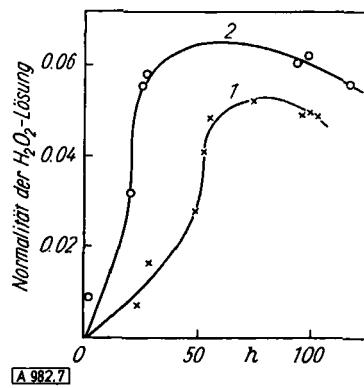


Abb. 7. Anreicherung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in  $\text{O}_2$ -gesättigtem Wasser in einer Redoxharz kolonne (Redoxharz RPS) in Gegenwart verschiedener Stabilisatoren nach Regenerierung mit Natriumdithionit.  
(1)  $\times \times \times$  Stabilisator: 0,1 % Natriummetaphosphat;  
(2)  $\circ \circ \circ$  Stabilisator: 0,1 % 8-Oxychinolin

reicherten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung abnimmt (siehe Abb. 4 und 6), sind die angewandten Polykondensations-Redoxharze zur Herstellung konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen nicht geeignet. Polymerisations-Redoxharze sollten bessere Ergebnisse erzielen lassen.

Es konnte jedoch festgestellt werden, daß in einer Redoxharz kolonne, die das Redoxharz RP enthielt und deren

Gesamt-Redoxkapazität 0,45 Äqu. betrug, ca. 0,136 Äqu. Wasserstoffperoxyd gebildet wurden. Führt man die so angereicherte  $H_2O_2$ -Lösung in eine frisch regenerierte Kolonne über, so kann die Anreicherung um etwa denselben Betrag erhöht werden. Bei höherer Konzentration ist die Reproduzierbarkeit der Anreicherung schlecht. Bei 1 bis 2 n  $H_2O_2$ -Lösung werden die Redoxharze bei längerer Einwirkung anscheinend stark abgebaut.

### Experimentelles

Zu den Untersuchungen wurden Kolonnen von 1 m Länge und 4,5 cm Durchmesser benutzt (siehe Abb. 8). In der jeweiligen Kolonne befand sich ein weiteres Rohr mit einem Durchmesser von 0,8 cm, durch das die Rohre a und b durchgeführt wurden. Die

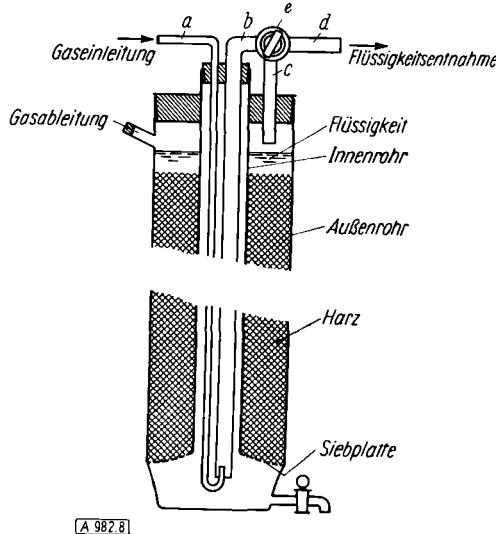


Abb. 8. Umlaufapparatur zur Anreicherung von  $H_2O_2$

Kolonnen waren jeweils mit ca. 0,6 l gequollenem Redoxharz gefüllt. Die Gesamt-Redoxkapazität der Kolonne mit dem Redoxharz RP betrug ca. 0,45 Äqu. und diejenige der Kolonne mit dem Redoxharz RPS ca. 0,6 Äqu. Die Redoxharze hatten Körngrößen

von 0,2 bis 0,5 mm. Die gesamte sich in der Kolonne befindende Flüssigkeitsmenge betrug ca. 0,8 l. Zum Umpumpen der Flüssigkeit wurden durch das Gaseinleitungsrohr a entweder Sauerstoff (bei der  $H_2O_2$ -Gewinnung) oder Stickstoff (bei der Regenerierung) eingeleitet (40 cm<sup>3</sup>/min). Das Gas drückte dann die durch die Redoxharz-Kolonne geflossene Flüssigkeit im Rohr b nach oben. Der Dreiwegehahn e wurde während des Umpumpens so gestellt, daß die Flüssigkeit durch das Rohr c wieder oberhalb der Harzmasse in die Kolonne zurückfloß. Um die jeweiligen  $H_2O_2$ -Konzentrationen bestimmen zu können, wurde der Dreiwegehahn e so gestellt, daß am Rohr d kleine Flüssigkeitsproben entnommen werden konnten. Die Konzentration der Stabilisatoren betrug 0,1 %. Die Redoxharze wurden regeneriert mit: 1.  $TiCl_3$ -Lösung, 2.  $SO_2$ , 3.  $Na_2S_2O_4$ -Lösung.

Regenerierung mit  $TiCl_3$ -Lösung: Eine 15-prez.  $TiCl_3$ -Lösung wurde im Verhältnis 1:3 mit 1 n  $H_2SO_4$  verdünnt und die erhaltene Lösung solange durch die Kolonne geschickt, bis die ausfließende Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Nach mehrätigem Stehen mit  $TiCl_3$ -Lösung wurde das Harz mit ausgekochter 1 n  $H_2SO_4$  im Stickstoff-Strom titan-frei und anschließend mit ausgekochtem Wasser in Stickstoff-Atmosphäre neutral gewaschen.

Regenerierung mit  $SO_2$ : Die Regenerierung gelang durch Einleiten von  $SO_2$  durch das Einleitungsrohr e in die mit Harz und  $H_2O$  beschickte Kolonne, wobei der Gasdruck die Flüssigkeit laufend umwälzte. Das  $SO_2$  wurde mit  $H_2O$  in Stickstoff-Atmosphäre ausgewaschen.

Regenerierung mit  $Na_2S_2O_4$ -Lösung: Die Regenerierung verlief wie unter 1. beschrieben. Als Regenerierungsmittel wurde eine Lösung verwendet, die 84 g  $NaHCO_3$  und 60 g  $Na_2S_2O_4$  auf 1 l Wasser enthielt. Überschüssiges Reduktionsmittel wurde mit  $NaHCO_3$ -Lösung ausgewaschen und danach die Kolonne wieder neutral gewaschen.

Bei allen Untersuchungen und Prozessen wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Untersuchung der Stabilisierung der  $H_2O_2$ -Lösungen in Gegenwart von Redoxharzen: Die Untersuchung geschah in Flaschen von 150 cm<sup>3</sup> Inhalt, in die 11 cm<sup>3</sup> gequollenes Harz in der oxydierten Form eingefüllt wurden. Anschließend wurden 100 cm<sup>3</sup> der  $H_2O_2$ -Lösung und die verschiedenen Stabilisatoren zugegeben. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden je 5 cm<sup>3</sup> Lösung zur Titration (mit 1/100 n  $KMnO_4$ -Lösung) entnommen und die Gefäße mit 5 cm<sup>3</sup> Lösung, die in der Zusammensetzung der entnommenen entsprach, wieder aufgefüllt.

*Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.*

Ein eingegangen am 13. August 1959 [A 982]

## Zuschriften

### Silylierung optisch-aktiver Aminosäuren

Von Dr. K. RÜHLMANN<sup>1)</sup>

Justus-von-Liebig-Institute der Universität Halle-Wittenberg,  
Institut für Organische Chemie

Das Na- und das Cu-Salz des L-(+)-Leucins lassen sich mit Trimethylchlorsilan in Gegenwart von Triäthylamin zu etwa 80 % in den N-Trimethylsilyl-L-(+)-leucin-trimethylsilylester (Ia) überführen. Durch Umsatz des L-(+)-Leucins mit Diäthylamino-trimethylsilan<sup>2)</sup> kann die gleiche Verbindung (Ib) erhalten werden. Der N-Trimethylsilyl-L-(+)-leucin-trimethylsilylester ist eine farblose, thermisch stabile Flüssigkeit vom  $K_{p,0,8}$  63 °C,  $n_D^{20}$  1,4244,  $d_4^{20}$  0,8729 und  $[\alpha]_D^{20} -16,7^\circ$  (Benzol). Die Solvolyse von Ia und Ib mit Wasser oder Alkoholen führt in nahezu quantitativen Ausbeuten zu L-(+)-Leucin. Der Vergleich der optischen Aktivität der Ausgangs-Aminosäure mit den Aktivitäten der durch Solvolyse von Ia und Ib gewonnenen Präparate zeigt, daß beim Umsatz der Aminosäuren zu Silyl-Derivaten und bei deren Solvolyse keine Racemisierung auftritt.

Ursprüngliches Leucin<sup>3)</sup>  $[\alpha]_D^{20}: +17,3$

Leucin durch Solvolyse von Ia  $[\alpha]_D^{20}: +17,2$

Leucin durch Solvolyse von Ib  $[\alpha]_D^{20}: +17,4$

Die untersuchten Solvolyseprodukte von Ia und Ib wurden durch Zusatz der berechneten Mengen Äthanol zu den ätherischen Lösungen der Silylester erhalten.

Ein eingegangen am 10. August 1959 [Z 830]

<sup>1)</sup> 3. Mitt. Über die Si-N-Bindung; 2. Mitt. vgl. K. Rühlmann, J. prakt. Chem., im Druck. — <sup>2)</sup> Vgl. 2. Mitt. u. L. Birkof er u. A. Ritter, diese Ztschr. 71, 372 [1959]. — <sup>3)</sup> Handelspräparat der Fluka AG., Buchs/SG. Die Drehung wurde in 20-proz. Salzsäure bestimmt.

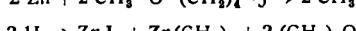
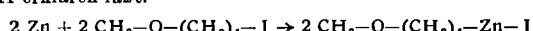
### Spaltung halogenierter gemischter Äther durch metallisches Zink

Von Dr. K. H. THIELE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Greifswald

1-Methoxy-4-jodbutan (I) reagiert unter Luftabschluß bei 100 °C mit metallischem Zink (Legierung mit 10 % Kupfer).

Dabei entstehen Zinkjodid, Tetrahydrofuran und Zinkdimethyl, deren Bildung sich durch den Zerfall von intermediär entstandenen II erklären läßt.



Das Zinkdimethyl bildet dabei mit dem Tetrahydrofuran eine bei 82 °C siedende Additionsverbindung der angenäherten Zusammensetzung  $2 \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \cdot 3 \text{THF}$ .

Ein Teil I wird unter den angeführten Bedingungen katalytisch in Methyljodid und Tetrahydrofuran aufgespalten.

1-Äthoxy-4-jodbutan reagiert unter den gleichen Reaktionsbedingungen völlig analog zu Zinkdiäthyl, Zinkjodid, Tetrahydrofuran und Äthyljodid.

Bei der Einwirkung entspr. bromierter Äther auf eine Zink-Kupfer-Legierung überwiegt die katalytische Zersetzung. 1-Methoxy-4-brombutan bildet nur zu etwa 1 % Zinkdimethyl und Zinkjodid und zerfällt vorwiegend in Tetrahydrofuran und in Methylbromid. Die Legierung wird nur geringfügig angegriffen. 1-Äthoxy-4-brombutan zerfällt gleichartig und liefert nur eine ganz untergeordnete Menge an Zinkdiäthyl. Zusätzlich entsteht Butan.

