

Gesamt-Redoxkapazität 0,45 Äqu. betrug, ca. 0,136 Äqu. Wasserstoffperoxyd gebildet wurden. Führt man die so angereicherte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -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

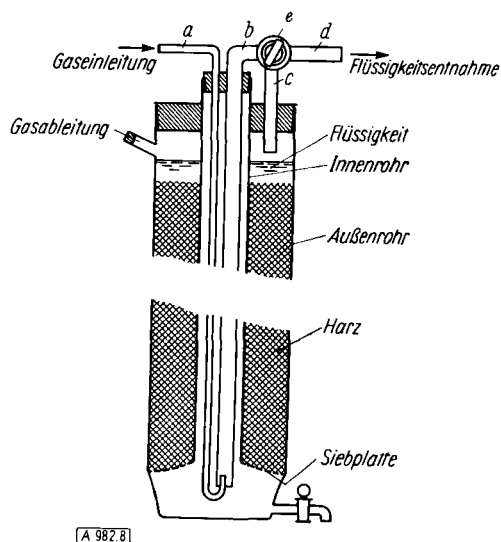


Abb. 8. Umlaufapparatur zur Anreicherung von  $\text{H}_2\text{O}_2$

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 Korngrößen

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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gewinnung) oder Stickstoff (bei der Regenerierung) eingeleitet (40  $\text{cm}^3/\text{min}$ ). Das Gas drückte dann die durch die Redoxharzkolonne 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ -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.  $\text{TiCl}_3$ -Lösung, 2.  $\text{SO}_2$ , 3.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung.

**Regenerierung mit  $\text{TiCl}_3$ -Lösung:** Eine 15-prez.  $\text{TiCl}_3$ -Lösung wurde im Verhältnis 1:3 mit 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdünnt und die erhaltene Lösung solange durch die Kolonne geschickt, bis die ausfließende Lösung nicht mehr entfärbt wurde. Nach mehrtägigem Stehen mit  $\text{TiCl}_3$ -Lösung wurde das Harz mit ausgekochter 1 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Stickstoff-Strom titan-frei und anschließend mit ausgekochtem Wasser in Stickstoff-Atmosphäre neutral gewaschen.

**Regenerierung mit  $\text{SO}_2$ :** Die Regenerierung gelang durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  durch das Einleitungsrohr e in die mit Harz und  $\text{H}_2\text{O}$  beschickte Kolonne, wobei der Gasdruck die Flüssigkeit laufend umwälzte. Das  $\text{SO}_2$  wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Stickstoff-Atmosphäre ausgewaschen.

**Regenerierung mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung:** Die Regenerierung verlief wie unter 1. beschrieben. Als Regenerierungsmittel wurde eine Lösung verwendet, die 84 g  $\text{NaHCO}_3$  und 60 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  auf 1 l Wasser enthielt. Überschüssiges Reduktionsmittel wurde mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ausgewaschen und danach die Kolonne wieder neutral gewaschen.

Bei allen Untersuchungen und Prozessen wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

**Untersuchung der Stabilisierung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösungen in Gegenwart von Redoxharzen:** Die Untersuchung geschah in Flaschen von 150  $\text{cm}^3$  Inhalt, in die 11  $\text{cm}^3$  gequollenes Harz in der oxidierten Form eingefüllt wurden. Anschließend wurden 100  $\text{cm}^3$  der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und die verschiedenen Stabilisatoren zugegeben. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden je 5  $\text{cm}^3$  Lösung zur Titration (mit 1/100 n  $\text{KMnO}_4$ -Lösung) entnommen und die Gefäße mit 5  $\text{cm}^3$  Lösung, die in der Zusammensetzung der entnommenen entsprach, wieder aufgefüllt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

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  $[\alpha]_D^{23}$  -16,7° (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>  $[\alpha]_D^{23}$ : +17,3

Leucin durch Solvolyse von Ia  $[\alpha]_D^{23}$ : +17,2

Leucin durch Solvolyse von Ib  $[\alpha]_D^{23}$ : +17,4

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

Eingegangen am 10. August 1959 [Z 830]

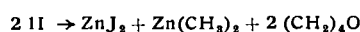
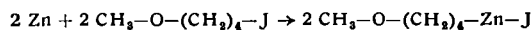
<sup>1)</sup> 3. Mitt. Über die Si-N-Bindung; 2. Mitt. vgl. K. Rühlmann, J. prakt. Chem., im Druck. — <sup>2)</sup> Vgl. 2. Mitt. u. L. Birkofer u. A. Ritter, diese Ztschr. 71, 372 [1959]. — <sup>3)</sup> Handelspräparat der Fluka AG., Buchs/SG. Die Drehung wurde in 20-proz. Salzsäure bestimmt.

### 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  $2 \text{ Zn(CH}_3)_2 \cdot 3 \text{ THF}$ .

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.

