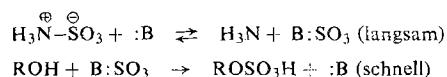


100:12:5,5. Die Grenzflächeneigenschaften der Ammoniumsalze von Schwefelsäurehalbestern der C₁₂–C₁₈-Alkohole sind mit denen des Natrium-laurylsulfats vergleichbar. Die Untersuchungsergebnisse sprechen für folgendes Reaktionsschema:



Die katalytische Aktivität von mehr als 50 Lewis-Basen :B (Amiden, Aminen, Äthern usw.) wurde untersucht. Die Abnahme der katalytischen Aktivität geht der Verringerung ihrer Elektronendonatoren-Eigenschaften parallel. Die untersuchten Katalysatoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Stoffe, deren nucleophiles Zentrum durch mesomere π -Elektronenverschiebung zustande kommt (Dimethylsulfoxid, Pyridinoxid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Tetramethylensulfon, Thioharnstoff, Harnstoff, Butylbutyrat, Acetonitril, Nitrobenzol). 2. Stoffe, deren nucleophiles Zentrum durch die Anwesenheit lokalisierter freier Elektronenpaare charakterisiert wird (Pyridin, Chinolin, Pyridin-2-carbonsäure, 2-Brompyridin, 2-Fluorpyridin, Di-oxan, Methyl-hexyläther). Die intermediäre Wechselwirkung der ersten Katalysatorgruppe mit Amidoschwefelsäure geschieht durch π -Bindungen. Diese Katalysatoren haben hohe Polaritäten (große Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten) und niedrige Basizitäten; dabei besteht eine Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und Basizität. Die intermediäre Wechselwirkung der zweiten Katalysatorgruppe mit Amidoschwefelsäure geschieht durch σ -Bindungen. Im Vergleich zur ersten Katalysatorgruppe haben diese Stoffe kleinere Polarität; katalytische Aktivität wird bei genügend hoher Basizität beobachtet. Auch innerhalb dieser Gruppe besteht eine Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und Basizität.

Über die Reaktion von Sulfonsäurechloriden mit Alkylaluminium-Verbindungen

H. Reinheckel und D. Jahnke, Berlin-Adlershof

Triäthylaluminium und Äthylaluminiumsesquichlorid reagieren mit aliphatischen und aromatischen Sulfonsäurechloriden im Molverhältnis 1:1 in nicht aromatischen Lösungsmitteln, z.B. Methylenchlorid, in über 95-proz. Ausbeute zu den entsprechenden aliphatischen und aromatischen Sulfinsäuren und Äthylchlorid. Es wird angenommen, daß nach dem elektrophilen Angriff der Aluminiumverbindung am Sulfonsäurechlorid das Chlor in einem synchronen Prozeß kationisch vom Schwefel getrennt wird, wobei es sich mit einer negativierten Äthylgruppe der aluminiumorganischen Verbindung

Für diese unterschiedliche Reaktionsweise wird die Elektronendichte am Schwefelatom verantwortlich gemacht. Das nach dem ersten Reaktionsschritt vorliegende Aluminiumsulfinat gestattet eine Alkylierung des Schwefels, falls dessen Elektronendichte durch einen elektronenanziehenden Substituenten ausreichend vermindert wird, so daß ein Angriff des negativierten Äthylrestes möglich ist.

Bei Verwendung von Alkylaluminium-Verbindungen mit längeren Alkylketten sind die Ergebnisse die gleichen. So gibt die Umsetzung von Tri-n-hexylaluminium mit Benzolsulfonsäurechlorid (2:1) in 70-proz. Ausbeute n-Hexyl-phenylsulfoxid und n-Hexylchlorid.

Eine bedeutend höhere Rentabilität dieses einstufigen Prozesses kann man erreichen, wenn man ihn in zwei unabhängige Stufen teilt. In der ersten Stufe wird für die Herstellung des Aluminiumsulfinates ein billiges Aluminiumalkyl verwendet, etwa Äthylaluminiumsesquichlorid oder Äthylaluminiumdichlorid; erst in der zweiten Stufe stellt man mit einem Aluminiumalkyl mit längeren Alkylresten das gewünschte Sulfoxid her. So gibt das in erster Stufe aus Äthylaluminiumdichlorid und Benzolsulfonsäurechlorid (1:1) erhaltenen Dichloraluminium-benzolsulfinat mit Di-n-hexylaluminiumchlorid in 61-proz. Ausbeute n-Hexyl-phenylsulfoxid. Für die Umsetzungen eignen sich sowohl Tri- als auch Di- und Monoalkylaluminium-Verbindungen; Monoalkylaluminium-Verbindungen werden wegen der höheren Ausnutzbarkeit der Alkylgruppen bevorzugt.

Konzentrierung von Hämoglobinlösungen durch Flotation

J. Spurny und B. Jakoubek, Prag (Tschechoslowakei)

Die Konzentrierung verdünnter Hämoglobinlösungen durch Ausschäumen ist möglich. Wir haben sowohl reine Hämoglobinlösung als auch solche nach Zusatz einer quartären Ammoniumbase (z.B. Äthoxycarbonylpentadecyl-trimethylammoniumchlorid) untersucht. Die Flotationsdauer wurde nicht begrenzt, so daß die einfachen Beziehungen

$$\begin{aligned} M_P &= M_R + M_K \\ c_P V_P &= c_R V_R + c_K V_K \end{aligned} \quad (1)$$

gelten, wobei M_P, M_R und M_K die gesamte in der ursprünglichen Lösung, in der Restlösung und im Konzentrat gelöste Proteingehalt, c_P, c_R und c_K die betreffenden Konzentrationen und V_P, V_R und V_K die diesbezüglichen Volumen bedeuten.

Uns interessierte vor allem, bei welcher Verdünnung der Ausgangslösung und in welchem Konzentrationsbereich die Methode angewendet werden kann, und in welchem Maß der

| | Konz.-bereich (g/ml) | Konz.-grad Q = (c _K - c _P) / c _P | Ausb. (%) | pH |
|---|---|---|--------------|-----|
| ohne quart. Ammoniumbase | $0,06 \times 10^{-3}$ – $0,30 \times 10^{-3}$ | 0,10 – 4,86 | 38,7 – 96,8 | 8,4 |
| mit quart. Ammoniumbase (c = 10^{-4} g/ml) | 5×10^{-7} – $1,0 \times 10^{-4}$ | 0,96 – 10,3 | 79,0 – 97,7 | 8,6 |

Proteingehalt des Konzentrates höher ist als derjenige der ursprünglichen Lösung und welche Ausbeute erzielt werden kann. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angeführt. Wir nehmen an, daß die quartären Ammoniumbasen Komplexe mit Proteinen bilden.

Bei Anwendung einer doppelten Molmenge der aluminiumorganischen Verbindung zeigt sich ein charakteristischer Unterschied in der Reaktionsweise aliphatischer und aromatischer Sulfonsäurechloride: Beide Äthylaluminium-Verbindungen geben mit aromatischen Sulfonsäurechloriden im Molverhältnis 2:1 in exothermer Reaktion neben Äthylchlorid in über 75-proz. Ausbeute die entsprechenden Äthylsulfoxide und geringe Mengen Äthylsulfide. Bei aliphatischen Sulfonsäurechloriden hat ein zweites Mol der aluminiumorganischen Verbindung keinen Einfluß auf die Reaktion, es entstehen stets die entsprechenden Alkansulfinsäuren.

Für die Konzentrierung reiner Hämoglobinlösungen ohne Zusätze gelten die folgenden Beziehungen zwischen Konzentrationsvolumen und Konzentration der ursprünglichen Lösung:

$$V_K = k' (c_K - k), \quad (2)$$

und

$$V_K = V_P (c_P - c_K) / (c_K - c_R) \quad (3)$$

wobei k' und k Konstanten mit den Werten $15,67 \times 10^4$ (ml)²/g bzw. $3,3 \times 10^{-5}$ g/ml sind. [VB 3]