

einmal unter denselben Bedingungen destilliert. Der nun bei 86–90° übergehende Anteil besteht aus ziemlich reinem Bis-diäthylamino-tetrasulfan. Ausb. 6g an gelborangem Öl, das nicht mehr so unangenehm riecht wie die entsprechende Methylverbindung. In ihrem sonstigen Verhalten schließt sie sich aber weitgehend dieser an.

$C_8H_{20}N_2S_4$ (272.5) Ber. S 47.0 Gef. S 46.2, 46.6 Mol.-Gew. 264

HORST DALIBOR

Über Reduktionsversuche mit anorganischen Redoxsystemen an Austauschersäulen

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Greifswald

(Eingegangen am 18. Juni 1958)

Die Haftfestigkeit anorganischer Redoxsysteme an Kationen- und Anionenaustauschern und das Reduktionsvermögen der beladenen Austauscher wurden untersucht.

Durch Kondensation von Hydrochinon mit Formaldehyd und durch Polymerisation von Vinylhydrochinon wurden von verschiedenen Autoren polymere Kunstharze erhalten¹⁾, welche zugleich Redoxsysteme darstellen. Die Oxydation und Reduktion an diesen polymeren Produkten erfolgt ganz analog der bekannten Reaktion des Redoxpaares Chinon/Hydrochinon unter Elektronen- und Protonenabgabe bzw. -aufnahme. Solche polymeren Redoxsysteme werden als Elektronenaustauscher oder besser als Redoxpermutoiden bezeichnet²⁾. Ein weiteres „Redoxpermutoid“ wurde auf der Grundlage von Polythiostyrol von amerikanischen Autoren dargestellt³⁾.

B. SANSONI⁴⁾ konnte stark saure Kationenaustauscher mit Methyleneblau/Leukomethyleneblau beladen. Ähnliche mit Farbstoffen beladene Austauscher erhielt N. GRUBHOFER⁵⁾ durch irreversible Adsorption der Indigosulfonate an Anionenaustauschern. Für die Austauscher vom Sansonischen und Grubhoferschen Typ kann man die Bezeichnung „Redox-Ionenaustauscher“⁴⁾ wählen, weil das Redoxsystem nach seiner Erschöpfung mit Natriumdithionit direkt am Harz regeneriert werden kann.

Anorganische Redoxsysteme wie $Fe^{2\oplus}/Fe^{3\oplus}$ und $Sn^{2\oplus}/Sn^{4\oplus}$ konnten ebenfalls an stark sauren Kationenaustauschern zur Adsorption gebracht werden⁴⁾. In der Absicht, Reduktionsmittel an Austauscherharzen unlöslich zu adsorbieren, um an der Grenzfläche die Reduktion löslicher Stoffe durchzuführen, wurde versucht,

1) DWP 6554 [1944]; H. G. CASSIDY, J. Amer. chem. Soc. **71**, 402 [1949]; G. MANECKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 189 [1953]; Angew. Chem. **67**, 613 [1955].

2) K. F. BONHOEFFER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 194 [1953].

3) H. P. GREGOR, D. DOLAR und G. K. HOESCHELE, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3675 [1955]; C. G. OVERBERGER und A. LEOVITS, ebenda **77**, 3675 [1955].

4) Naturwissenschaften **39**, 281 [1952]; Angew. Chem. **66**, 143 [1954].

5) Naturwissenschaften **42**, 557 [1955].

weitere in der organischen Chemie gebräuchliche Reduktionsmittel wie $Ti^{3\oplus}$, $Cr^{2\oplus}$ und $S_2O_4^{2\ominus}$ an sauren oder basischen Austauschern ionogen zu binden⁶⁾. So adsorbierte z.B. der hellbraune H^{\oplus} KPS-Austauscher (VEB Farbenfabriken Wolfen) die dreiwertigen Titanionen einer Titan(III)-chloridlösung unter Violett-färbung. Die mit Titanionen beladenen Harze reduzierten in wäßriger Lösung z.B. Chinon zu Hydrochinon, wobei die dreiwertigen Titanionen zu vierwertigen oxidiert wurden und das Austauscherharz seine hellbraune Eigenfarbe zurückerhielt. Die am Harz gebundenen Titanionen wurden weder vor noch während des Redoxvorganges durch Wasser, Alkohol oder Aceton abgelöst. Eine Reduktion der vierwertigen Titanionen am Harz gelang jedoch nicht. Deshalb wurden diese Ionen durch $5n\ HCl$ oder $5n\ H_2SO_4$ zunächst vom Ionenaustauscher abgelöst und dann kathodisch reduziert. Alsdann konnte das neutral gewaschene Harz erneut mit den dreiwertigen Titanionen beladen und für weitere Reduktionen eingesetzt werden. Für Austauscher dieses Typs trifft die Bezeichnung „Redox-Ionenaustauscher“ streng genommen nicht zu, weil der Reduktionsvorgang an der Austauschersäule nicht mehr reversibel ist. Die geringe Löslichkeit des mit den anorganischen Ionen beladenen Austauschers ermöglichte an der Grenzfläche die Reduktion auch von solchen Stoffen, die nur in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Zum Beispiel konnten das 1.4-Benzochinon und das 1.4-Naphthochinon und die 1.2-Diketone Benzil und Fural, in Äthanol gelöst, ohne Schwierigkeiten zu ihren entsprechenden Hydrochinonen und α -Hydroxy-ketonen reduziert werden (s. Tab. 1).

Auch Azoverbindungen werden an diesem Austauscher reduziert, obwohl sich aus der äthanol. Lösung kein Reduktionsprodukt isolieren ließ. Offenbar werden die entstandenen basischen Hydrazoverbindungen am Harz adsorbiert. Wahrscheinlich sind trotz der Behandlung des Austauschers mit Titanionen an ihm noch Wasserstoffionen verblieben, welche durch Austausch mit den basischen Reduktionsprodukten deren Adsorption verursachen. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man die mit Titanionen beladenen Austauscher vor der Reduktion mit Natriumacetat behandelt. Es werden die noch vorhandenen Wasserstoffionen durch Natriumionen ersetzt, wodurch ein „neutraler“ Austauscher erhalten wird. An diesen präparierten Säulen gelang die Reduktion der Azoverbindungen in zufriedenstellender Weise. Ähnlich verhalten sich die Tetrazoliumsalze bei der Reduktion, weil auch hier die entstandenen basischen Formazane an dem mit $Ti^{3\oplus}$ (oder mit $Ti^{3\oplus} + Na^{\oplus}$) beladenen Kationenaustauscher adsorbiert wurden und durch organische Lösungsmittel nur teilweise eluiert werden konnten.

Deshalb wurde versucht, Anionenaustauscher für Reduktionszwecke einzusetzen. An dem vorher mit Natriumdithionit beladenen Anionenaustauscher $OH^{\ominus} - L_{150}$ gelang die Reduktion der in Wasser gelösten Tetrazoliumsalze zu den zugehörigen wasserunlöslichen Formazanen. Diese wurden dann mit Aceton aus der Harzsäule herausgelöst.

Die Reduktion von 1.2-Diketonen an den mit $Ti^{3\oplus}$ beladenen Kationenaustauschern führte stets zur Reduktionsstufe der α -Hydroxy-ketone. Erst bei Verwendung eines Reduktionsmittels mit einem negativeren Normalpotential war es möglich, die Stufe

⁶⁾ Vgl. auch Dissertat. H. DALIBOR, Univ. Greifswald 1957.

der Desoxyverbindungen zu erhalten. Es gelang, an dem mit $\text{Cr}^{2\oplus}$ beladenen KPS-Austauscher Benzil und Benzoin zum Desoxybenzoin zu reduzieren.

Nach dieser Reduktionsmethode gelangen also Reduktionen in Wasser und organischen Lösungsmitteln, ohne daß die Reduktionsmittel oder ihre Oxydationsprodukte in die Endprodukte gelangen. Dadurch wurden praktisch reine Lösungen der reduzierten Verbindungen erhalten.

Außerdem wurde geprüft, ob eine Abhängigkeit zwischen dem Aufnahmevermögen der Titanionen und dem Vernetzungsgrad der Harze besteht. Erwartungsgemäß zeigte sich, daß das Aufnahmevermögen für Titanionen bei 3-proz. vernetzten Austauscherharzen größer ist als bei den 6- und 8-proz. vernetzten Austauschern. Bei den ersteren wird durch den Einbau sperriger Moleküle (meist Divinylbenzol) eine Auflockerung und Porenvergrößerung der Harzstruktur erreicht, während bei weiterer Steigerung des Divinylzusatzes das Raumnetz verstraft, die Quellfähigkeit herabgesetzt und die Poren verengt werden (s. Tab. 2)⁷⁾.

Tab. 1. Übersicht über die zur Reduktion gelangten Verbindungen und ihre Reduktionsprodukte

Mit anorganischen Redoxsystemen beladene Austauscher	Reaktionskomponente	Reaktionsprodukt	Ausbeute in % d. Th.
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS	Chinon	Hydrochinon	88
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS	1.4-Naphthochinon	1.4-Naphthohydrochinon	89
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS	Benzil	Benzoin	97
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS	Furil	Furoin	85
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS	Azobenzol	Hydrazobenzol	65
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	2.2'-Azothiazol	2.2'-Hydrazothiazol	51
$\text{Ti}^{3\oplus}$ -KPS + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ $\text{S}_2\text{O}_4^{2\oplus}$ -L ₁₅₀	Triphenyltetrazoliumchlorid	Triphenylformazan	85
$\text{S}_2\text{O}_4^{2\oplus}$ -L ₁₅₀	C.N-Diphenyl-N'-[4.5-dimethylthiazolyl-(2)]-tetrazoliumbromid	C.N-Diphenyl-N'-[4.5-dimethylthiazolyl-(2)]-formazan	65
$\text{Cr}^{2\oplus}$ -KPS	Benzil	Desoxybenzoin	88
$\text{Cr}^{2\oplus}$ -KPS	Benzoin	Desoxybenzoin	91

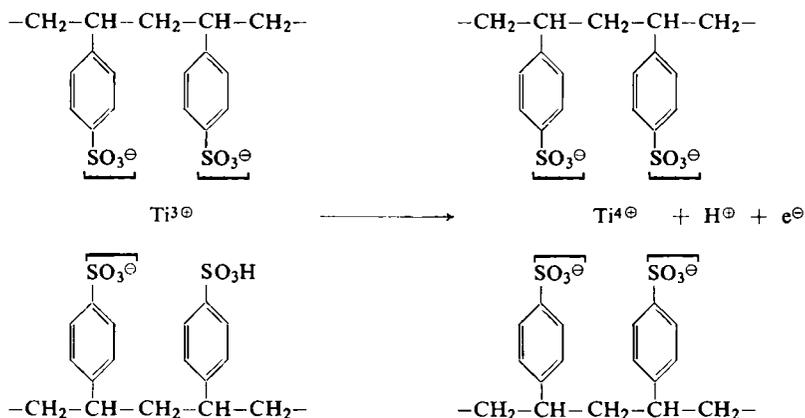
Tab. 2. $\text{Ti}^{3\oplus}$ -Kapazitäts- und Redoxkapazitätsbestimmungen der KPS-Austauscher

Austauscher	Kapazität in mg $\text{Ti}^{3\oplus}$ /g Harz	Redoxkapazität in mÄquiv. $\text{Ti}^{3\oplus}$ pro g Harz gef.	
KPS 3-proz. vernetzt	57 mg	1.19	1.18
KPS 6-proz. vernetzt	53 mg	1.106	1.03
KPS 8-proz. vernetzt	53 mg	1.106	1.04

Weiterhin wurde versucht, die Redoxkapazität zu prüfen. Als theoretisch mögliche Redoxkapazität wurde die Anzahl der Milliäquivalente $\text{Ti}^{3\oplus}$ bezeichnet, die von

⁷⁾ R. GRIESSBACH und A. RICHTER, Kolloid-Z. 146, 107 [1956].

einem Gramm Austauscher adsorbiert wurden. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, daß man auf frisch hergestellte $Ti^{3\oplus}$ -Austauscherharze verschiedenen Vernetzungsgrades einen Überschuß an Chinon aufgab, wodurch ein Teil des Chinons zum Hydrochinon reduziert wurde. Aus der Menge des gebildeten Hydrochinons konnte dann die gefundene Redoxkapazität als $Ti^{3\oplus}/g$ Austauscher berechnet werden (s. Tab. 2).



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Vorbehandlung der KPS-Austauscher:* Die verwendeten Kationenaustauscher (KPS 3-proz., KPS 6-proz. und KPS 8-proz. vernetzt, Korngröße 0.3–0.5 mm) wurden mit dem doppelten Volumen 5 n HCl 12 Stdn. stehengelassen, dekantiert, mehrmals mit 5 n HCl erneut aufgefüllt und zuletzt mit Wasser auf einer Glasfritte gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral war.

2. *$Ti^{3\oplus}$ -KPS-Austauscher:* 100 g KPS, 6-proz. vernetzt, ließ man in Wasser quellen und führte sie in eine 60 cm lange und 2.5 cm breite, mit einem Höppler-Thermostaten und einem Mantelrohr heizbare Ionenaustauschersäule über, welche das Arbeiten unter Stickstoff erlaubte. Das Harz wurde dann mit dreiwertigen Titanionen beladen. Zu diesem Zweck verwendete man mehrmals ein Gemisch, bestehend aus 90 ccm Wasser*) und 20 ccm einer 15-proz. käuflichen Titan(III)-chloridlösung (Durchflußgeschwindigkeit 1 Tropfen pro Sek.), wobei mit fortschreitender Adsorption der Titanionen das hellbraune Harz dunkelviolett gefärbt wurde. Nach vollständiger Sättigung wusch man das überschüss. Titan(III)-chlorid und die Chlorionen mit Wasser aus der Säule heraus.

0.5 g Chinon wurden in 100 ccm Wasser gelöst und durch eine heizbare Säule bei 60° mit einer Durchflußgeschw. von 1 Tropfen pro Sek. durch das Austauscherharz geschickt. Mit fortschreitender Reduktion erhielt der Austauscher durch die am Harz gebildeten vierwertigen Titanionen seine hellbraune Eigenfarbe zurück. Das entstandene Hydrochinon verdrängte man mit Wasser aus der Säule in eine mit Stickstoff durchspülte Vorlage. Die wäßr. Lösung schüttelte man mehrmals mit Äther aus, trocknete den Ätherauszug mit geglühtem Natriumsulfat und verdampfte ihn. Es blieben 460 mg (90% d. Th.) Hydrochinon vom Schmp. und Misch-Schmp. 169° zurück.

*) Hier und im folgenden wurde stets ausgekochtes Wasser benutzt.

Zur Durchführung von Reduktionsversuchen in Äthanol wurde das Wasser in der Säule zuvor durch Äthanol ersetzt. In der vorher beschriebenen Weise reduzierte man bei 60° Säulentemp. nacheinander 0.5 g *1.4-Naphthochinon* zu *1.4-Naphthohydrochinon*, 0.5 g *Chinon* zu *Hydrochinon* und 0.5 g *Benzil* zu *Benzoin* bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen in 3 Sek. und 0.5 g *Furil* zu *Furoin* bei einer Durchflußgeschw. von 2–3 Tropfen pro Sek. Die äthanol. Lösungen wurden unter Stickstoffzufuhr i. Vak. eingeengt und die zurückgebliebenen Produkte durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

3. Mit Natriumacetat behandelter $Ti^{3\oplus}$ -KPS-Austauscher: Darstellung wie unter 2. Bei Behandlung des $Ti^{3\oplus}$ -KPS-Austauschers mit einer 5-proz. wäßrigen Natriumacetatlösung färbte sich das Harz von Violett nach Schwarz. Überschüss. Natriumacetat, das einen kleinen Teil der adsorbierten Titanionen vom Harz löste, wusch man mit Wasser aus der Säule heraus, bis die Spüllösung frei von Titanionen war.

0.5 g in 250 ccm heißem Äthanol gelöstes *2.2'-Azothiazol* ließ man durch das zuvor mit Natriumacetat und mit Äthanol behandelte Austauscherharz tropfen (Tropfgeschw. 2–3 Tropfen pro Sek.). Es wurde wie unter 2. verfahren. Die äthanol. Lösung des gebildeten *2.2'-Hydrazothiazols* engte man nach Zugabe von wenig verd. Salzsäure unter Stickstoff ein, filtrierte und trocknete das entstandene Dihydrochlorid. Ausb. 350 mg (51% d. Th.). Zur Identifizierung überführte man die Verbindung mit Acetanhydrid in das bekannte Diacetat⁸⁾ vom Schmp. 185°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe zeigte keine Depression.

0.5 g *Azobenzol*, in 80 ccm Äthanol gelöst, konnten bei Raumtemp. durch mehrmaliges Aufgeben über eine frisch hergestellte Säule gleicher Füllung bei einer Durchflußgeschw. von 1 Tropfen in 8–10 Sek. wie unter 2. zu *Hydrazobenzol* reduziert werden.

4. $S_2O_4^{2\ominus}$ - L_{150} -Austauscher: 100 g L_{150} -Austauscher (Korngröße 0.3–0.5 mm) wurden nach 12 stdg. Stehenlassen mit dem doppelten Volumen 2 n NaOH dekantiert, mehrmals mit 2 n NaOH erneut aufgefüllt und zuletzt mit Wasser neutral gewaschen. Das so behandelte Harz sättigte man mit einer 5-proz. Natriumdithionitlösung und wusch dann das überschüss. Reduktionsmittel mit Wasser aus der Säule heraus.

Durch den mit Dithionit beladenen Anionenaustauscher wurden zur Reduktion 0.5 g in 40 ccm Wasser gelöstes *Triphenyltetrazolumchlorid* geschickt (Tropfgeschw. 1 Tropfen in 3–5 Sek.). Es wurde mit 100 ccm Wasser nachgespült und das in der Säule ausgefallene rote *Triphenylformazan* mit 100 ccm siedendem Aceton herausgelöst. Nach Einengen der acetonischen Lösung sowie Filtrieren und Trocknen der Substanz betrug die Ausb. 380 mg (85% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 175°.

In gleicher Weise ließen sich 0.5 g *C.N-Diphenyl-N'-(4.5-dimethyl-thiazolyl-(2))-tetrazolumbromid* zum entsprechenden Formazan reduzieren und mit Aceton aus der Austauschersäule herauslösen⁹⁾.

5. $Cr^{2\oplus}$ -KPS-Austauscher: 100 g KPS, 6-proz. vernetzt, ließ man in Wasser quellen und belud sie analog 2. mit $Cr^{2\oplus}$ -Ionen durch mehrmaliges Aufgeben eines Gemisches aus 80 ccm Wasser und 20 ccm einer etwa 15-proz. Chrom(II)-sulfatlösung, wobei sich das Harz von Hellbraun nach Hellgrün färbte. Das überschüss. Reduktionsmittel entfernte man mit Wasser und spülte dann den Austauscher sulfatfrei.

Die Lösung von 0.5 g *Benzoin* in 40 ccm Äthanol ließ man wie unter 2. durch den Austauscher tropfen (Tropfgeschw. 1 Tropfen in 5 Sek., Säulentemp. 60°) und engte dann weitgehend ein. Nach Zugabe von Wasser begann in der Kälte die Kristallisation des *Desoxy-*

⁸⁾ H. BEYER, Chem. Ber. 82, 146 [1949].

⁹⁾ H. BEYER und TH. PYL, Chem. Ber. 87, 1505 [1954].

benzoin, das nach Trocknung über P_2O_5 den Schmp. und Misch-Schmp. 59° zeigte. Ausb. 420 mg (91 % d. Th.).

In gleicher Weise konnten 0.5 g Benzil zu Desoxybenzoin reduziert werden.

6. Regenerierung der Austauscher

a) Nach Erschöpfung der Reduktionsfähigkeit des mit Titanionen beladenen Austauschers wurden die anorganischen Ionen durch 1000 ccm 5 n HCl vom Austauscher verdrängt, die salzsaure Lösung auf 100 ccm eingeeengt, von den entstandenen Hydrolyseprodukten auf einer Glasfritte abgesaugt und die Lösung in einen Tonzylinder gegeben. Der Anodenraum, in dem sich 2 Kohle-Anoden und 1 Ableitungsrohr für das bei der Elektrolyse sich entwickelnde Chlor befanden, wurde mit konz. Salzsäure bis zur gleichen Höhe gefüllt. Dann elektrolysierte man unter Kühlung des Gefäßes mit Eis/Kochsalz-Mischung zuerst 1 Stde. bei 8 Volt und einer Stromdichte von 4 Amp./10 cm² Platinoberfläche und 2 weitere Stdn. bei 6 Volt. Der Austauscher wurde dann nach dem Neutralwaschen mit Wasser wie unter 2. mit dem entstandenen Titan(III)-chlorid beladen.

b) Der mit Cr^{2+} beladene Austauscher wurde nach jedem Reduktionsvorgang mit heißer 5 n HCl behandelt, wodurch die Chromionen vom Austauscher abgelöst wurden. Nach dem Neutralwaschen des Harzes mit Wasser erfolgte die erneute Adsorption von Chromionen wie unter 5.

c) Der mit Dithionit gesättigte Anionenaustauscher wurde nach jedem Reduktionsversuch wie unter 4. regeneriert.

7. Kapazitätsbestimmungen: 1 g lufttrockenes, 6-proz. vernetztes KPS-Harz ließ man in Wasser quellen und belud es nach dem Einfüllen in eine Säule von 30 cm Länge und 0.5 cm Breite mit dreiwertigen Titanionen. Zu diesem Zweck verwendete man ein Gemisch aus 18 ccm Wasser und 2 ccm einer Titan(III)-chloridlösung (Tropfgeschw. 1 Tropfen in 2 Sek.). Die nicht an das Harz gebundenen Titanionen wurden mit Wasser aus der Säule herausgespült, mit Ammoniak gefällt, abfiltriert, ammoniakfrei gewaschen, bei 800° zu Titandioxyd verglüht und als Titan bestimmt. Die Differenz des eingesetzten und wieder zurückgewonnenen Titans ergab die Menge, welche von 1 g Harz gebunden worden war.

8. Redoxkapazitätsbestimmungen: Herstellung des Harzes wie unter 7. Eine Lösung von 80 mg Chinon in 30 ccm Wasser wurde mit einer Tropfgeschw. von 1 Tropfen in 2 Sek. durch das Harz geschickt. Das gebildete Hydrochinon verdrängte man mit Wasser aus der Säule und titrierte nach Zugabe von 5 ccm einer 10-proz. Natriumacetatlösung und Stärkelösung mit einer 0.1 n Jodlösung¹⁰⁾.

¹⁰⁾ H. WIELAND, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 712 [1910]; W. PREISS, Z. Unters. Lebensmittel 67, 144 [1934].