

(2*S*, 4'*R*, 8'*R*)- α -Tocopherylacetat (V): Aus 1,10 g *R*-(-)-I und 4,83 g (3*R*, 7*R*)-II 0,80 g (42,5%) (2*S*, 4'*R*, 8'*R*)-III, und daraus 0,80 g (2*S*, 4'*R*, 8'*R*)-V. Mit den Spektren von authentischem, total-racemischem V identische UV-, IR.- und NMR.-Spektren.

$K_3Fe(CN)_6$ -Oxydationsprodukt: $[\alpha]_D = -24,7^\circ$ ($c = 1,12$, Isooctan).

p-Phenylazobenzoat: Smp. 75–76,5°, $[\alpha]_{600} = -7,65^\circ$ ($c = 3,57$, $CHCl_3$).

SUMMARY

(2*R*, 4'*R*, 8'*R*)- and (2*S*, 4'*R*, 8'*R*)- α -tocopherol have been synthesized by WITTIG reaction of the two enantiomeric *S*-(+)- and *R*-(-)-6-acetoxy-2-formyl-2, 5, 7, 8-tetramethyl-chromans (I) with (3*R*, 7*R*)-hexahydrofarnesyl-triphenylphosphonium bromide (II), followed by hydrogenation and hydrolysis. (2*R*, 4'*R*, 8'*R*)- α -tocopherol proved to be identical in every respect with natural so called *d*- α -tocopherol. Resolution of the chroman component was achieved *via* the diastereomeric quinine salts of 2-carboxyethynyl-6-hydroxy-2, 5, 7, 8-tetramethyl-chroman (XVIII), followed by transformation of the enantiomers into *S*-(+)- and *R*-(-)-I, respectively.

Chemische Forschungsabteilung der
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel

68. Das Mischpotential und seine Berücksichtigung bei der Konstruktion von elektrometrischen Flächen

von B. Mili'evič

(18. I. 63)

1. Bei der dreidimensionalen Darstellung von voltammetrischen¹⁾ bzw. chrono-elektrometrischen²⁾ Vorgängen wurde bis jetzt das sog. Mischpotential^{3–6)} in der Diskussion nicht explizit berücksichtigt. Das Mischpotential wird aber bei vielen elektrometrischen Untersuchungen eigentlich gemessen, und im folgenden sollen anhand von zwei einfachen Beispielen seine Eigenschaften besprochen, sowie die sich daraus ergebende Methode – die stromlose Chronopotentiometrie – kurz beschrieben werden.

2. Das Mischpotential bildet sich bekanntlich an einer mehrfachen Elektrode⁶⁾, d.h. einer Elektrode, an welcher simultan mehrere Elektrodenreaktionen ablaufen, aus⁵⁾. Es soll zuerst der Grenzfall betrachtet werden, bei welchem sich das System nicht im Gleichgewicht befindet, und zwar an einem ganz vereinfachten Redoxvorgang.

An einer durch die Bestandteile des Systems unangreifbaren Elektrode finden folgende Elektrodenreaktionen:



¹⁾ C. N. REILLEY, W. D. COOKE & N. H. FURMAN, *Analyt. Chemistry* 23, 1226 (1951).

²⁾ W. H. REINMUTH, *Analyt. Chemistry* 32, 1509 (1960).

³⁾ C. WAGNER & W. TRAUD, *Z. Elektrochem.* 44, 391 (1938).

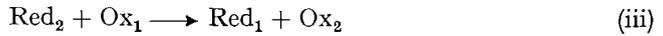
⁴⁾ I. M. KOLTHOFF & C. S. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2171 (1940).

⁵⁾ Vgl. K. J. VETTER, *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.

und



statt. Obwohl die Affinität für den Vorgang



zwischen den beiden Elektronenaustauscher-Paaren⁷⁾ einen von Null verschiedenen Wert hat, soll angenommen werden, dass, wegen der vernachlässigbar kleinen Reaktionsgeschwindigkeit in der Lösung, deswegen keine Änderung der Zusammensetzung auftritt.

Die beiden Strom-Spannungs-Gleichungen für die Elektrodenreaktionen (i) und (ii) sind demnach mit

$$X_1 = \frac{i_{k1} - i_1}{i_1 - i_{a1}} \quad (1)$$

und

$$X_2 = \frac{i_{k2} - i_2}{i_2 - i_{a2}} \quad (2)$$

gegeben, wobei

$$X = \exp \left[\frac{nF}{RT} (\varepsilon - {}^0E_{1/2}) \right] \quad (3)$$

und

$${}^0E_{1/2} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}} K_{\text{Red}}}{f_{\text{Red}} K_{\text{Ox}}}$$

bedeuten (Fig. 1).

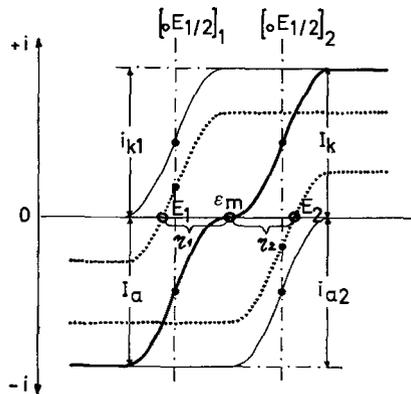


Fig. 1. Graphische Ermittlung des Mischpotentials ε_m

Nach WAGNER & TRAUD⁸⁾ gilt für die Gesamtstromspannungskurve

$$I = i_1 + i_2, \quad (4)$$

und entsprechend ebenfalls

$$I_k = i_{k1} + i_{k2} \quad (5)$$

⁶⁾ Vgl. E. LANGE & H. GÖHR, Thermodynamische Elektrochemie, Dr. A. Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg 1962.

⁷⁾ Vgl. H. H. BÜHLER & B. MILICEVIĆ, *Helv.* 45, 1807 (1962).

bzw.

$$I_a = i_{a1} + i_{a2}. \quad (6)$$

Um die Rechnung zu vereinfachen, wird der Fall diskutiert, wo

$$i_{k1} = -i_{a2} \quad (7)$$

ist. Aus den Gleichungen (1), (2), (4), (5), (6) und (7) folgt nun unmittelbar

$$I = \frac{I_k}{X_2 + 1} + \frac{I_a X_1}{X_1 + 1} \quad (8)$$

oder, da bezugnehmend auf (7)

$$I_k = -I_a \quad (7a)$$

gelten muss, auch

$$I = I_a \left(\frac{X_1}{X_1 + 1} - \frac{1}{X_2 + 1} \right). \quad (8a)$$

Für den stromlosen Zustand, also für $I = 0$, bekommt man aus (8a)

$$X_1 X_2 = 1. \quad (9)$$

Diese Bedingung (9) gilt aber auch für den Gleichgewichtszustand der Reaktion (iii), wo

$$E_1 = E_2 = \varepsilon_m \quad (10)$$

geschrieben werden kann, wenn mit ε_m das Mischpotential bezeichnet wird. Wenn, wie angenommen, die Reaktion (iii) den Gleichgewichtszustand nicht erreicht hat, treten trotz der Stromlosigkeit zwei Überspannungen η auf⁸⁾, und es gilt

$$\varepsilon_1 - \eta_1 = \varepsilon_2 - \eta_2 = \varepsilon_m, \quad (10a)$$

sodass das ε_m bei gegebenen Ausgangsmengen der Reaktionspartner *unabhängig vom augenblicklichen Affinitätswert der Reaktion (iii)* ist.

Für den betrachteten einfachen Fall bekommt man für den Wert des Mischpotentials aus (3), (9) und (10):

$$\varepsilon_m = \frac{({}_0E_{1/2})_1 + ({}_0E_{1/2})_2}{2},$$

wie in Fig. 1 auch graphisch dargestellt ist.

Für allgemeinere Betrachtungen kann sich die Algebra erheblich komplizieren⁸⁾, wobei für manche Zwecke die viel einfachere graphische Ermittlung des Mischpotentialwertes entsprechend Fig. 1 angewendet werden kann.

3. Wenn das in 2. abgeleitete Resultat auf eine elektrometrische Titration übertragen wird, erhält man eine elektrometrische Fläche (Fig. 2), welche unabhängig vom augenblicklichen Zustand der Reaktion (iii) ist.

Diese Eigenschaft der elektrometrischen Fläche wurde von KOLTHOFF & MILLER⁴⁾ für die elektrometrische Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff mit Sulfid-Ionen ausgenutzt.

⁸⁾ Vgl. P. J. GELLINGS, Z. Elektrochem. 66, 477, 481 (1962); K. E. REINERT, *ibid.* 66, 379 (1962); W. H. REINMUTH, Analyt. Chemistry 34, 1446 (1962).

Von besonderem Interesse ist die chronoelektrometrische Fläche für ein System mit z.B. gegebenen Anfangskonzentrationen des Elektronenaustauscher-Paares 1 und einer Substanz S, welche nach



zerfällt. Wie aus Fig. 3 zu entnehmen ist, kann dann im stromlosen Bereich aus der Transitionszeit τ bei bekannter Reaktionsordnung leicht auf die übliche Weise die Reaktionsgeschwindigkeit von (iv) berechnet werden, wiederum unabhängig vom Verlauf der Reaktion (iii). Zum Unterschied gegenüber der Chronopotentiometrie im allgemeinen würde dieser Methode die Bezeichnung «stromlose Chronopotentiometrie» zukommen.

Die stromlose Chronopotentiometrie kann z.B. für die Untersuchung von Verküpfungsvorgängen⁹⁾ angewendet werden, wo allerdings die Zusammenhänge recht

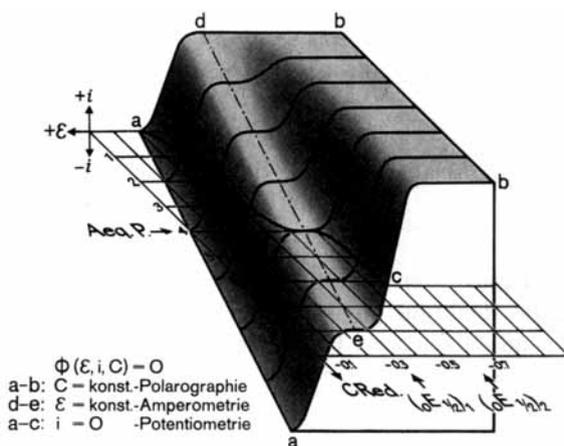


Fig. 2. Elektrometrische Fläche für zwei Elektronenaustauscher-Paare

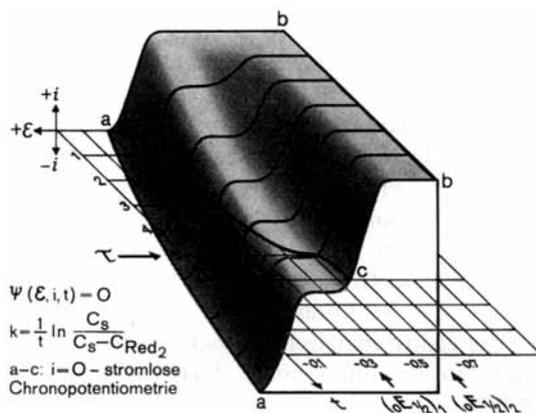


Fig. 3. Chronoelektrometrische Fläche für zwei Elektronenaustauscher-Paare ($S \rightarrow \text{Red}_2$)

⁹⁾ H. H. BÜHLER, B. MILIĆEVIĆ & F. KERN, *Helv.* 45, 1811 (1962).

kompliziert sein können, da man einerseits mit der meist sehr wenig löslichen oxydierten Form der Verbindung und andererseits bei gewissen Reduktionsmitteln¹⁰⁾ neben Vorgängen der Art (iv) auch mit unumkehrbaren Reaktionen rechnen muss. Eine weitere Möglichkeit zur Anwendung dieser Methode ist die neulich von EIGENMANN¹¹⁾ und von SURASH & HERCULES¹²⁾ angewendete redoxmetrische Verfolgung von Photoreduktionen.

SUMMARY

For two simple examples the mixed potential is discussed and the three-dimensional models of the voltametric and chrono-electrometric processes with two electron-exchanger pairs are given. The potential possibility of the «zero-current chronopotentiometry» is outlined.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel
Zentrale für Applikationstechnik

¹⁰⁾ B. MLIČEVIĆ & G. EIGENMANN, *Helv.* **46**, 192 (1963).

¹¹⁾ G. EIGENMANN, IFATCC-Tagung, Noordwijk (Holland), 25.–27. April 1962; *Helv.* **46**, 298 (1963).

¹²⁾ J. J. SURASH & D. M. HERCULES, *J. physic. Chemistry* **66**, 1602 (1962).

69. Weitere Beiträge zur Neurochemie: Die Inkorporation von [1-¹⁴C]-Propionat in die Fettsäuren der Gehirn-Cerebroside

von W. Pedersen, L. Hausheer und Karl Bernhard

(24. I. 63)

Kürzliche Untersuchungen¹⁾ über Inkorporation von [¹⁴C]-Acetat in die Cerebroside des Rattenhirns führten zu der Feststellung, dass die Palmitinsäure etwa 6 Stunden nach der Einführung des Acetates eine maximale Aktivität aufwies. Erst später fand man bei den übrigen nichtsubstituierten und den Hydroxy-Fettsäuren ähnliche bzw. höhere Werte. Wir schlossen daraus, erstere würden in der Hauptsache durch Kettenverlängerung aus der Palmitinsäure aufgebaut. Von den ungeradzahligen Säuren zeigten die C₂₃-Verbindungen anfänglich keine, später aber eine bemerkenswerte Aktivität.

Die Entstehung verzweigter und ungeradzahliger Fettsäuren dürfte unter Beteiligung von Propionyl-Coenzym-A erfolgen. Es schien interessant, nach Injektion von [1-¹⁴C]-Propionat die Aktivität der Cerebroside-Fettsäuren zu bestimmen. Wir fanden, wie aus der Tabelle I hervorgeht, für die C₂₃-Säuren hohe, für alle übrigen mit Ausnahme der Stearinsäure nur geringe Aktivitäten. Die spezifische Aktivität der Tricosansäure war bedeutend höher als diejenige der Hydroxytricosansäure.

Aus der Tabelle 2 sind die Aktivitäten der weiteren Lipidfraktionen des Gehirns und ihrer normalen und Hydroxy-Fettsäuren und aus Tabelle 3 diejenigen einzelner Fettsäuren ersichtlich.

¹⁾ K. BERNHARD, A. HANY, L. HAUSHEER & W. PEDERSEN, *Helv.* **45**, 1786 (1962).