

anderen Aminosäuren, nämlich *l*-Alanin, *l*-Tyrosin, *l*-Leucin, *l*-Asparaginsäure, sowie *d,l*-Ornithin und Kreatin, zeigten, daß die letztgenannten Aminosäuren in keiner Konzentration eine aktivierende Wirkung auf das Ferment ausübten. Das Ornithin hatte ähnlich wie das ihm homologe Lysin bei einer Konzentration von $3 \cdot 10^{-2}$ -molar eine Hemmwirkung gegenüber der Enzymaktivität.

Es scheint also, daß der beschriebene Effekt unter den Aminosäuren nur den Hexonbasen zukommt. Dies erscheint uns deshalb bemerkenswert, weil es bekannt ist, daß im Zellkern in größeren Mengen vorkommende Proteine, die Histone, besonders reich an Hexonbasen sind. Es wäre nun vorstellbar, daß diesem Aktivierungsmechanismus eine Bedeutung für Vorgänge im Zellkern zukommt.

Über die elektrolytische Chlorierung von Sulfitablauge.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Schwabe¹.

(Eingelangt am 14. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

Während der oxydative Abbau der Ligninsulfosäure sowie ihre Hydrierung von den verschiedensten Seiten eingehend untersucht wurde², liegen bisher nicht viele Arbeiten über die Einwirkung von Halogenen auf die Ligninsulfosäure oder ihre Salze vor. Neben einer älteren Arbeit von *Hilpert*³ und einer Anzahl von Patenten⁴, die vor allem die Gewinnung von Gerbstoffen und anderen technisch verwertbaren Verbindungen durch Chlorieren von Sulfitablauge anstreben, ist in neuerer Zeit eine größere Arbeit von *Karanteev*⁵ über die Chlorierungsprodukte von Ligninsulfosäure bekannt geworden. In der jüngsten Zeit haben *K. Kratzl*⁶ und Mitarbeiter die Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modellssubstanzen eingehend untersucht und dabei auch verschiedene Bromierungsprodukte isoliert.

¹ Adresse: Meinsberg (Sachsen) über (10) Waldheim (Sa.).

² Vgl. z. B. *Hägglund*, Holzchemie, S. 126f. Leipzig. 1939. — *K. Freudenberg*, Lignin, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **2** (1939). — *K. Freudenberg*, Tannin, Cellulose, Lignin. Berlin. 1933.

³ *Hilpert*, Papierfabrikant **24**, 145 (1926); Biochem. Z. **166**, 89 (1925).

⁴ D. R. P. 397 604, 400 255, 401 871, 402 997; Franz. P. 543 027, 547 359.

⁵ *Karanteev*, J. Chim. appl. **13**, 751 (1940) (russisch).

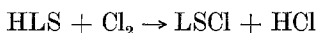
⁶ *K. Kratzl* und *Ch. Bleckmann*, Mh. Chem. **76**, 185 (1946). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948). — *K. Kratzl*, *Ch. Heck-Bleckmann* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 271 (1949). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **80**, 437 (1949).

Die bei der Einwirkung von Chlorgas von *Karanteev* erhaltenen wasserlöslichen Produkte hatten einen geringeren Chlorgehalt und höheren Schwefelanteil als die wasserunlöslichen. Auch die Unterschiede im Methoxylgehalt lassen darauf schließen, daß die verschiedenen Fraktionen der Ligninsulfosäure bei der Chlorierung zu Produkten verschiedener Löslichkeit führen, im einzelnen wurden diese allerdings nicht untersucht. Alle Angaben stimmen darin überein, daß die Reaktion von Sulfitablauge mit Chlor sehr lebhaft verläuft und maximal etwa 30 bis 35% Chlor, bezogen auf organische Substanz, aufgenommen werden. Da die Versuche fast immer mit Chlorgas in wäßriger Lösung durchgeführt wurden, lag wegen der starken HCl-Abspaltung ein salzsaures Medium vor. Bei Zusatz von Alkali wird ein Teil des aufgenommenen Chlors nach *Hilpert* (l. c.) unter Substitution durch Hydroxyl wieder abgespalten. Es kann entweder an die Stelle von Wasserstoff oder einer Methoxylgruppe in der ursprünglichen Ligninsulfosäure getreten sein.

Wir hielten es für zweckmäßig, die Chlorierung in alkalischem, neutralem oder saurem Medium elektrolytisch durchzuführen, wobei der Chlordruck durch Wahl des Elektrodenmaterials und -potentials in weiten Grenzen variiert werden konnte. Die im Jahre 1946 begonnenen Versuche konnten aus äußeren Gründen bisher nicht abgeschlossen werden, sind aber jetzt wieder aufgenommen worden. Die bisherigen Experimente haben zusammengefaßt folgende Ergebnisse geliefert:

1. Potentialmessungen an Platin- und Graphitanoden in Salzsäure sowie in neutraler und alkalischer NaCl- bzw. KCl-Lösung ergaben, daß die Ligninsulfosäure in jedem Falle stark depolarisierend wirkt. Eine über Kationenaustauscher bis zur Kalkfreiheit gereinigte Sulfitablauge mit einem Aschengehalt von 0,155%, bezogen auf Trockensubstanz, 11,17% Methoxyl und 6,74% S, bezogen auf organische Substanz, führte in n/l NaCl-Lösung schon bei einem Anodenpotential (Pt-Blech) von $\sim + 500$ mV (gemessen gegen die gesättigte Kalomel-elektrode) zu einem steilen Anstieg der Stromstärke, der in reiner NaCl-Lösung erst bei etwa $+ 750$ mV eintrat. In 2 n HCl wird das Anodenpotential ebenfalls um ~ 250 mV durch die Ablauge erniedrigt. In alkalischer Lösung war die depolarisierende Wirkung noch wesentlich stärker, z. B. stieg in Lösungen, die 1 n an KOH und 2 n an KCl waren, bei Zusatz solcher Sulfitablauge die Stromstärke direkt vom Ruhepotential aus steil an, die Depolarisation betrug beinahe 1000 mV. Eine Hypochloritbildung wurde auch bei hohen Stromdichten nicht beobachtet, weil offenbar das Chlor sofort mit der Ablauge reagiert. Die depolarisierende Wirkung nimmt mit der Konzentration zu. Wenn die Lösungen sauer sind, überzieht sich die Anode mit einem braunen, dicht haftenden Überzug, der eine starke Widerstandserhöhung hervorruft. Bei Verwendung von Graphitelektroden als Anoden wird grundsätzlich die gleiche

Depolarisationswirkung beobachtet, in saurer Lösung ist die depolarisierende Wirkung etwas stärker, in alkalischer schwächer als am Platin. Es ergibt sich aus diesen Messungen, daß die Ligninsulfosäure (HLS) *außerordentlich begierig Chlor aufnimmt* und infolgedessen die Entladung der Cl⁻-Ionen sehr erleichtert. Aus der Depolarisationsspannung in saurer Lösung läßt sich für die Reaktion



eine Gleichgewichtskonstante von $1,4 \times 10^4$ abschätzen. Dafür, daß die depolarisierende Wirkung wirklich auf die Ligninsulfosäure zurückzuführen ist, spricht der Befund, daß der Zusatz von propiogaajacon- α -sulfonsaurem Natrium, das uns freundlicherweise von Herrn Prof. A. Wacek zur Verfügung gestellt wurde, zu NaCl-Lösung den gleichen Depolarisationseffekt ergab.

2. In einer etwa 1,5 l fassenden Elektrolysezelle mit Diaphragma wurden an Graphitanoden präparative Versuche über die Chlorierung von mit (NH₄)₂CO₃ entkalkten Sulfitablaugen (S: 8,01%, OCH₃: 9,10%, NH₃: 4,29%, Asche: 0,84%, bezogen auf Trockensubstanz) durchgeführt, wobei das Anodenpotential stets unter dem der Chlorentladung gehalten wurde. Bei alkalischem Elektrolyten (1 n KOH, 2 n KCl) wurde ebenso wie von Karanteev ein wasserunlöslicher, aber alkalilöslicher Anteil mit 5,1% Cl₂, 6,4% S und 10,4% OCH₃ sowie ein wasserlöslicher Anteil mit 28,5% Cl₂, 7,3% S und 4,88% OCH₃ erhalten. Auf Grund der Gesamtchloraufnahme, der Strommenge und der Tatsache, daß kein Chlor entwickelt wurde oder als Hypochlorit vorhanden war, ist zu schließen, daß zunächst angelagertes Chlor durch das Alkali wieder abgespalten wurde. Das wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß die Chlorierungsprodukte schon beim trockenen Lagern Chlor (wahrscheinlich als HCl) wieder abspalten. Bei einem wasserunlöslichen Produkt, das durch eine längere Chlorierungsdauer auf einen Cl₂-Gehalt von 11,22% gebracht worden war, zeigte sich nach 8tägiger Lagerung nur noch 9,53% Cl und nach weiteren 4 Tagen 7,57%.

Wurde die Elektrolyse in Salzsäure durchgeführt, so konnte aus dem Anolyten durch Destillation in Mengen von 1 bis 2 g auf 100 g Ablagensubstanz *Acetaldehyd* sowie *Chlor- und Dichloracetaldehyd* isoliert werden. Das als Destillationsrückstand verbleibende Chlorierungsprodukt enthält 11,3% Cl, 9,41% S und auffallend wenig OCH₃ (1,78%). Auf eine Sulfogruppe kommt etwa 1 Cl. Der Rückstand enthielt außerdem kleine Mengen einer Säure vom Schmp. 96° und Äquivalentgewicht 61,7 (potentiometrisch ermittelt), was annähernd auf Glutarsäure stimmt; sie lieferte auch ein schwer lösliches Pb- und Ca-Salz.

Da auch bei einer Reihe weiterer Versuche in Salzsäure der Methoxylgehalt der Chlorierungsprodukte außerordentlich niedrig lag (maximal

3,76%), kann an einer Abspaltung von Methoxyl bei der Chlorierung nicht gezweifelt werden. Daß ein tiefgreifender Abbau stattfindet, ergibt sich auch daraus, daß nach der Chlorierung Dichloressigsäure in merklichem Umfang nachgewiesen werden konnte. Die quantitative Durchführung der Versuche stößt wegen Abwanderung nach dem Kathodenraum usw. auf große Schwierigkeiten, soll aber doch in Angriff genommen werden.

Über die Ergebnisse wird zu gegebener Zeit ausführlich berichtet werden.

Über α, α' -Dichlordimethyläther.

(Physikalische Konstanten und Entmischungspunkte mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und H. Krischaj.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. April 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 27. April 1950.)

Nach unseren systematischen Untersuchungen mit β, β' -Dichlor-diäthyläther (*Chlorex*) war es von besonderem Interesse, Eigenschaften und Mischungsverhalten von α, α' -Dichlordimethyläther (Methylchlorex, kurz: *M-Chlorex*), dem ersten Glied der symmetrischen endständig chlorierten Äther, kennenzulernen.

M-Chlorex wurde aus Paraformaldehyd und Phosphortrichlorid dargestellt¹. Das Rohprodukt wurde im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert. Als Reinheitskriterium wurde der ausgeprägte horizontale Ast der Abkühlungskurve angesehen. Die endgültige Menge Reinstoff genügte zur Ermittlung der wichtigsten physikalischen Konstanten bzw. Entmischungspunkte.

M-Chlorex ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die Augen und Schleimhäute angreift. In der Literatur liegen fast keine Angaben der physikalischen Konstanten von *reinstem M-Chlorex* vor; die von uns bestimmten Werte geben wir in Tabelle I im Vergleich mit denjenigen von *reinstem Chlorex* wieder.

Die großen Unterschiede in der DK (bzw. *P*) und der Viskosität sind für aufeinanderfolgende Glieder einer homologen Reihe besonders auffallend. Wenn auch der niedrige *P*-Wert von *M-Chlorex* stark für eine besonders wirksam kompensierende Assoziation der Einzeldipol-

¹ J. Houben, Methoden der organischen Chemie, Bd. III, S. 170. Leipzig, 1930.