

## Carboxylierung von Methylamin unter dem Einfluß von VUV-Licht und $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen\*

Von

W. Zich\*\* und N. Getoff

Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.,  
Institut für Chemie, Reaktorzentrum Seibersdorf, A-1082 Wien, Lenaugasse 10,  
und Institut für Radiumforschung und Kernphysik  
der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,  
A-1090 Wien, Boltzmannngasse 3

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1971)

### *Carboxylation of Methylamine under the Influence of v.u.v.-Light and $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Rays*

Comparative investigations for carboxylation of methylamine by formate or formic acid, resp., were carried out under the influence of v.u.v.-light (147 and 123.6 nm) and  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -rays. The formation of the main product, glycine, was studied as a function of dose, pH and of the concentration of both reaction partners. Using a 0.01M-methylamine-formate solution the following initial  $G$ -values for glycine were obtained: at 123.6 nm  $G_i^{ph} = 1.5$  at 147 nm  $G_i^{ph} = 1.07$  and by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -rays  $G_i = 0.4$ . Based on the absorbed energy (eV/ml) in the system the carboxylation process is more effective by v.u.v.-light than by  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -rays. Probable reaction mechanisms for the product formation are discussed.

Es wurden vergleichende Untersuchungen zur Carboxylierung von Methylamin mittels Formiat oder Ameisensäure in wäßr. Lösung unter dem Einfluß von VUV-Licht (147 und 123,6 nm) und  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung durchgeführt. Die Bildung des Hauptprodukts, Glycin, wurde als Funktion der Dosis, des pH-Wertes und der Konzentration der Reaktionspartner studiert. In 0,01m-Methylamin-Formiat-Lösung wurden folgende Anfangs- $G$ -Werte für das Glycin erhalten: bei 123.6 nm  $G_A^{ph} = 1,5$  bei 147 nm  $G_A^{ph} = 1,07$  und bei  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung  $G_A = 0,4$ . Bezogen auf die im System absorbierte Energie (eV/ml) ist das VUV-Licht viel effektiver beim Carboxylierungsprozeß als die  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung. Wahrscheinliche Reaktionsmechanismen zur Produktbildung werden diskutiert.

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

\*\* Derzeitige Adresse: Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf, A-5282 Braunau am Inn-Ranshofen.

## 1. Einleitung

Untersuchungen über die photochemische und strahlenchemische Bildung von Aminosäuren sind sowohl von strahlenbiologischem Interesse als auch im Hinblick auf die ursprüngliche Entstehung organischer Stoffe auf der Erde besonders interessant. In wässriger Lösung können Aminosäuren entweder durch Carboxylierung der entsprechenden Amine oder durch Aminierung von Carbonsäuren entstehen.

Die ersten Versuche zur Carboxylierung organischer Stoffe wurden schon im Jahre 1932 unter dem Einfluß von elektrischen Entladungen bzw. UV-Licht durchgeführt<sup>1</sup>. Später gelang es, Aminosäuren in wässriger Lösung durch Anwendung ionisierender Strahlung zu synthetisieren<sup>2, 3</sup>.

Weitere Arbeiten in dieser Hinsicht sind in einem Übersichtsartikel besprochen worden<sup>4</sup>.

Die strahlenchemische Carboxylierung von Methylamin mittels CO<sub>2</sub>-Gas in wässriger Lösung ist bereits untersucht worden<sup>5</sup>. Es wurde dabei festgestellt, daß die Ausbeute des Hauptprodukts, Glycin, einen Höchstwert  $G_A(\text{Gly}) = 0,80$  bei pH 9 besitzt.

In jüngster Zeit wurde auch die Reaktivität des Methylamins mit OH, H und  $e^{-aq}$  pulsradiolytisch bestimmt. Es sind:  $k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 0,05 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $k(\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}_2)^{6-8} = 7,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ;  $k(e^{-aq} + \text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 1,9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $k(e^{-aq} + \text{CH}_3\text{NH}_2)^7 = 0,9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und  $k(\text{H} + \text{CH}_3\text{NH}_3^+)^8 = 5,3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Außerdem wurde festgestellt, daß die protonierten Methylaminradikale ( $\text{CH}_2\text{NH}_3^+$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ ) ein Absorptionsmaximum bei 220 nm ( $\epsilon_{220} = 920 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und die nichtprotonierten ( $\text{CH}_2\text{NH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{NH}$ ) bei 225 nm ( $\epsilon_{225} = 1250 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) besitzen<sup>8</sup>.

Die Methylaminradikale verschwinden nach einer Reaktion zweiter Ordnung: die protonierten mit  $k = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und die nichtprotonierten mit  $k = 4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Ihr pK-Wert beträgt<sup>8</sup> 11,3. Für das gasförmige Methylamin sind im UV-Gebiet zwei Adsorptionsmaxima bekannt: bei 215 nm ( $\epsilon = 580 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und bei 175 nm ( $\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<sup>9</sup>. Dabei wird bei der Photolyse (bei 194 bis 234,5 nm) von Methylamin in der Gasphase hauptsächlich eine N—H-Bindung gespalten, wobei das Radikal  $\text{CH}_3\text{NH}$  ( $\Phi \leq 0,75$ ) entsteht. Die Ausbeute der übrigen Produkte wie  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  etc. ist viel geringer ( $\Phi = 0,05$ )<sup>10</sup>. Das erste Absorptionsmaximum der Ameisensäure liegt bei 215 nm ( $\epsilon = 8,2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei 228 nm)<sup>11</sup>. Die Ameisensäure-Photolyse (253,7 nm) in wässriger Lösung führt in erster Linie zur Bildung von HCO (bzw. H + CO) und OH neben geringeren Mengen von COOH, H, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub><sup>11</sup>.

In dieser Arbeit wurde die photochemische (bei 147 und 123,6 nm) und strahlenchemische Carboxylierung von Methylamin mittels Formiat in wässriger Lösung unter gleichen Bedingungen untersucht.

Auf Grund der Ergebnisse wird versucht, neue Erkenntnisse über die chemischen Reaktionen, die durch VUV-Licht und ionisierende Strahlung hervorgerufen sind, zu erhalten. Diese Gegenüberstellung liefert wertvolle biophysikalische Informationen.

## 2. Durchführung

### 2.1. Bestrahlungsquellen

Zur Bestrahlung der Lösungen mit VUV-Licht von 147 und 123,6 nm dienten Xenon- bzw. Krypton-Resonanzlampen<sup>12, 13</sup>. Ihre Eigenschaften, die Bestrahlungsapparatur und Aktinometrie (basierend auf:  $\Phi$  ( $[O_3]$ ) = 2,0) wurden bereits früher besprochen<sup>14, 15</sup>. Die verwendete <sup>60</sup>Co- $\gamma$ -Quelle („Gammacell 220“)\* hatte eine Dosisleistung:  $D_L = 500$  krad/Stde.

Zur Bestimmung der Strahlendosis wurde das Fricke-Dosimeter [ $G(Fe^{3+}) = 15,6$ ] verwendet.

### 2.2. Herstellung der Lösungen

Bei den VUV-Untersuchungen wurde das dreifach destill. Wasser vor Verwendung mit <sup>60</sup>Co- $\gamma$ -Strahlen (Dosis: 25 krad) zwecks Zerstörung von eventuell noch vorhandenen Spuren organischer Stoffe bestrahlt. Das dabei gebildete H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde mittels UV-Licht von 253,7 nm abgebaut. Für die strahlenchemischen Versuche wurde das dreifach destill. Wasser ohne weitere Behandlung verwendet. Zur Herstellung der Lösungen dienten jeweils p. a. Chemikalien (E. Merck AG., Darmstadt). Eine gesätt., wäbr. p. a. Methylaminlösung wurde unter vermindertem Druck destilliert, ihre Konzentration genau bestimmt; zum Gebrauch wurde entsprechend verdünnt. Der pH-Wert der jeweiligen Lösung wurde mittels Perchlorsäure bzw. Bariumhydroxyd eingestellt. Die Lösungen aus Methylamin und Formiat bzw. Ameisensäure (15 ml bei den VUV-Versuchen bzw. 60 ml bei der  $\gamma$ -Bestrahlung) wurden zwecks Entfernung des Sauerstoffs mit O<sub>2</sub>-freiem Argon etwa 1 Stde. gesättigt. Wenn nicht anders angegeben, wurde 0,01*m*-Methylamin und 0,01*m*-Formiat bzw. -Ameisensäure bestrahlt. Bei einigen Versuchsreihen wurde auch <sup>14</sup>C-Formiat (Gesamtaktivität der Amin-Formiatlösung: 20  $\mu$ Ci/ml) zwecks besserer Identifizierung der gebildeten Aminosäuren verwendet.

### 2.3. Analytische Methoden

Die bestrahlten Lösungen wurden zunächst auf ein bestimmtes Volumen stark eingengt und hierauf analysiert. Dabei wurden zwei Verfahren angewandt: Papier-Chromatographie (Papier: Whatman Nr. 3; Laufmittel: *n*-Butylalkohol : Eisessig : Wasser = 4 : 1 : 1, Dauer: 4–6 Stdn., Raumtemp.) und Hochspannungselektrophorese (Papier: Whatman Nr. 1, Elektrolyt : Wasser : Eisessig : Ameisensäure = 80 : 15 : 5, pH = 1,9 oder Wasser : Eisessig : Pyridin = 89 : 1 : 10, pH = 6,5; 40 cm Elektrodenabstand, 75–80 V/cm, 30 Min., Temperatur der Auflageplatte: 0 °C). Mit einem aliquoten Teil jeder bestrahlten Probe (0,1–0,3 ml) wurden gleichzeitig, aber getrennt, auch Eichlösungen aus den zu erwartenden Produkten auf dem Papier aufgetragen und auf gleiche Weise behandelt. Nach dem

\* Herrn Dr. G. B. Cook, Leiter des IAEA-Laboratoriums in Seibersdorf wird für die Benützungserlaubnis herzlich gedankt.

Trennungsvorgang wurden die Chromatogramme im heißen Luftstrom getrocknet, mit 0,1proz. Ninhydrinreagens („Merek“) besprüht und 1 Stde. bei 100 °C (Trockenschrank) entwickelt. Zur Stabilisierung der Färbung wurden sie danach mit 1proz. Kupfernitratlösung in Methanol besprüht und getrocknet (etwa 15 Min.). Hierauf wurden die Zonen der einzelnen Produkte bzw. der Eichsubstanzen mit Methanol extrahiert (15 Min.) und spektrophotometrisch gemessen. Die quantitat. Auswertung geschah durch Vergleich der Extinktion der Probe mit der Extinktion der entsprechenden Eichsubstanz<sup>16</sup>.

Die <sup>14</sup>C-markierten Produkte (Glycin, Sarkosin) wurden auch durch Messung der Aktivität bzw. durch Autoradiographie ausgewertet.

### 3. Ergebnisse der Carboxylierung von Methylamin

#### 3.1. Photochemische Carboxylierung bei $\lambda = 147$ nm

Zunächst wurde die Carboxylierung von Methylamin durch Natriumformiat in wässriger Lösung unter dem Einfluß von VUV-Licht mit  $\lambda = 147$  nm ( $E = 8,4$  eV/hv) untersucht. Die Bildung des Hauptprodukts, Glycin, ist in Abb. 1 als Funktion der VUV-Dosis gezeigt.

Das dabei gebildete Oxalat wurde nicht näher untersucht. Die Anfangsquantenausbeute ( $\Phi_A$ )\* des Glycins beträgt 0,09. Zum besseren Vergleich der Ergebnisse wurde ein „photochemischer Anfangs-G-Wert“ ( $G_A^{ph}$ )\*\* berechnet. Für  $\lambda = 147$  nm wurde dieser Wert durch Multiplikation von  $\Phi_A$  mit  $100/8,4 = 11,94$  (bzw. bei 123,6 nm mit 10) erhalten (s. später Tab. 1).

Außerdem konnten sowohl bei 147 nm als auch bei 123,6 nm geringe Mengen von Dimethylamin (*DMÁ*), Diäthylamin (*DÁÁ*), Methylendiamin (*MDA*), Dimethylhydrazin (*DMH*) und bei längerer Bestrahlung ( $> 10^{20}$  eV/ml) auch noch  $\alpha$ -Alanin ( $\alpha$ -*Ala*),  $\beta$ -Alanin ( $\beta$ -*Ala*),  $\alpha$ -Aminobuttersäure ( $\alpha$ -*ABS*) und Asparaginsäure (*Asp*) nachgewiesen werden. Die höheren Aminosäuren sind Produkte von Sekundärreaktionen der primär entstandenen Verbindungen (Glycin, und der einzelnen Amine). Ihre Ausbeute wurde nicht bestimmt.

Interessant ist die Abhängigkeit der Glycinbildung vom pH-Wert der Lösung (s. Abb. 2).

Die Glycinbildung ( $\Phi_A$ - bzw.  $G_A^{ph}$ -Wert) wächst zunächst langsam an, um dann bei pH 9 rapid anzusteigen. Bei pH 6 wurde ein geringes Maximum beobachtet (isoelektrischer Punkt des Glycins ist 5,95). Die Bildung von Sarkosin konnte erst oberhalb pH 9 beobachtet werden. Unterhalb pH 4 konnten keine Untersuchungen vorgenommen werden, da das Fenstermaterial gegenüber sauren Lösungen nicht widerstandsfähig ist.

Ferner war es von Interesse, das Konzentrationsverhältnis von Methylamin und Formiat im Hinblick auf die Glycinbildung festzustellen. In Abb. 3 ist die Glycinbildung (s.  $\Phi_A$ - bzw.  $G_A^{ph}$ -Wert) als Funktion der Methylamin-Konzentration und in Abb. 4 ist diese in Abhängigkeit der Natriumformiat-Konzentration gezeigt. Dabei wurde die Konzentration des zweiten Partners (jeweils 0,01*m*) konstant gehalten.

\* Der  $\Phi_A$ -Wert wurde aus der im Nullpunkt angelegten Tangente der Ausbeute—Dosis-Kurve berechnet.

\*\*  $G$ -Wert = Anzahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbierter Energie.

In beiden Fällen ergibt sich für die optimale Glycinbildung ein Konzentrationsverhältnis von Methylamin : Natriumformiat = 2 : 1.

### 3.2. Photochemische Carboxylierung bei $\lambda = 123,6$ nm

Die Carboxylierung von Methylamin ( $0,01m\text{-CH}_3\text{NH}_2$  in Gegenwart von  $0,01m\text{-HCOONa}$ , gesättigt mit Argon, pH 11) unter dem Einfluß von

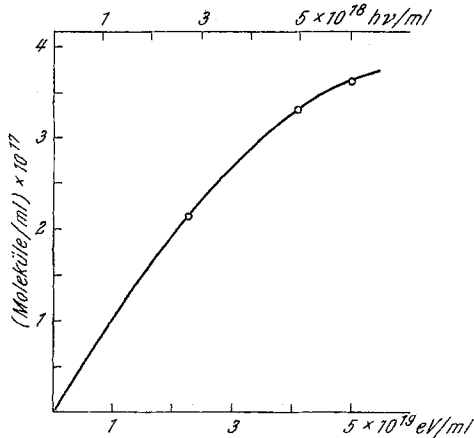


Abb. 1. Glycinbildung als Funktion der absorbierten VUV-Dosis ( $\lambda = 147$  nm)

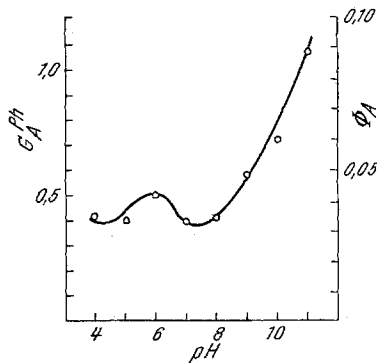


Abb. 2. Abhängigkeit des  $G_A^{pH}$  (bzw.  $\Phi_A$ )-Wertes der Glycinbildung vom pH der Lösung

VUV-Licht mit  $\lambda = 123,6$  nm (bzw.  $10$  eV/hv) ergab ähnliche Ergebnisse, wie bei  $147$  nm (s. später Tab. 1). Die Quantenausbeute für Glycin war jedoch höher, und zwar  $\Phi_A$  (Glycin)  $\approx 0,15$  (bzw.  $G_A^{pH} = 1,5$ ).

### 3.3. Strahlenchemische Carboxylierung

Bei der  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Bestrahlung des Methylamin-Formiat-Systems (beide  $0,01m$ ; gesätt. mit Argon, pH 11) wurde ebenfalls Glycin als Hauptprodukt

erhalten. Seine Bildung als Funktion der Dosis ist in Abb. 5 gezeigt. Die Kurve verläuft nur am Beginn linear. Bei höheren Dosen tritt eine Radiolyse des bereits gebildeten Glycins auf. Die  $G_A$ -Werte für Glycin und Sarkosin sind zusammen mit den  $G_A^{ph}$ -Werten zum Vergleich in Tab. 1 wiedergegeben.

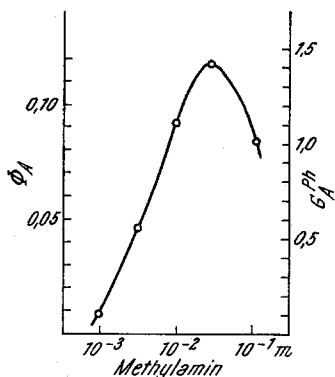


Abb. 3

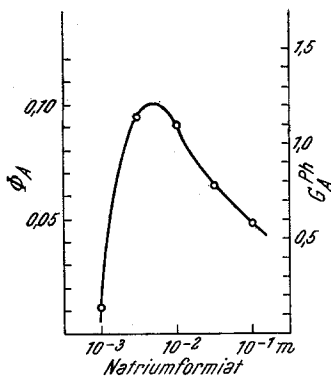


Abb. 4

Abb. 3. Abhängigkeit des  $\Phi_A$  (bzw.  $G_A^{ph}$ )-Wertes der Glycinbildung von der Methylamin-Konzentration; ( $10^{-2}m$ -Natriumformiat)

Abb. 4. Abhängigkeit des  $\Phi_A$  (bzw.  $G_A^{ph}$ )-Wertes der Glycinbildung von der Natriumformiat-Konzentration ( $10^{-2}m$ -Methylamin)

Tabelle 1. Ausbeuten ( $\Phi_A$ ,  $G^{ph}$  und  $G_A$ ) an Glycin und Sarkosin, erhalten bei der photochemischen und strahlenchemischen Carboxylierung von Methylamin (Lösung:  $0,01m$ -Methylamin,  $0,01m$ -Formiat, gesätt. mit Argon; pH 11)

Strahlung	Ausbeute	Produkt	
		Glycin	Sarkosin
VUV-Licht	$\Phi_A$	0,09	0,02
$\lambda = 147 \text{ nm}$	$G_A^{ph}$	1,07	0,22
VUV-Licht	$\Phi_A$	0,15	0,04
$\lambda = 123,6 \text{ nm}$	$G_A^{ph}$	1,5	0,4
$^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen	$G_A$	0,4	0,1

Wie ersichtlich, sind sie viel geringer als die entsprechenden  $G_A^{ph}$ -Werte. Die Abhängigkeit der Glycinbildung vom pH der Lösung ist in Abb. 6 graphisch dargestellt.

Die Kurve weist zwei Maxima (bei pH 3 und 6) auf und steigt oberhalb pH 7 schnell an. In dieser Versuchsserie konnte Sarkosin ebenfalls erst oberhalb pH 9 nachgewiesen werden. Bei der strahlenchemischen Carboxylierung

von Methylamin mit Formiat wurde auch die optimale Glycinbildung als Funktion der Konzentration beider Reaktionspartner untersucht. In Abb. 7 ist  $G_A$  (Glycin)-Wert in Abhängigkeit von der Methylamin- und in Abb. 8 von der Formiat-Konzentration wiedergegeben.

Auch hier wurde die höchste Glycinausbeute bei dem Konzentrationsverhältnis von Methylamin : Natriumformiat = 2 : 1 erhalten.

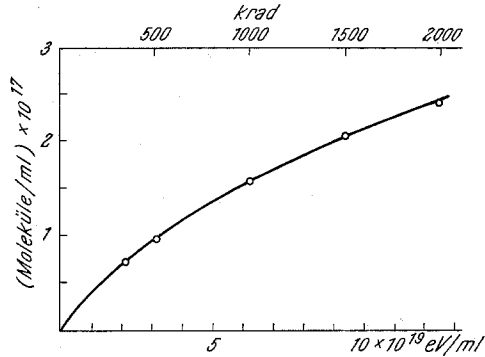


Abb. 5. Abhängigkeit der Glycinbildung von der Dosis ( $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen)

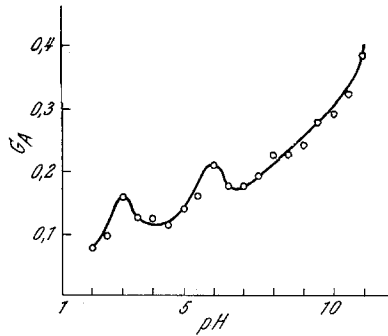


Abb. 6. Abhängigkeit des  $G_A$ -Wertes der Glycinbildung vom pH der Lösung ( $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen)

Es wurden auch einige orientierende Versuche mit 0,01*m*-Methylamin und 0,01*m*-Formiat, pH 11, gesätt. mit  $\text{N}_2\text{O}$ -Gas (als „Fänger“ für die  $e^-_{\text{aq}}$ ) durchgeführt. In diesem Fall wurden die  $e^-_{\text{aq}}$  in OH umgewandelt ( $\text{N}_2\text{O} + e^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH} + \text{OH}^-$ ). Die Glycinausbeute stieg daher an und erreichte  $G = 1,35$ . Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

#### 4. Diskussion

##### 4.1. Untersuchungen im VUV-Gebiet

Bei der photochemischen Carboxylierung verd. Methylamin-Lösungen spielen die Primärprodukte der Wasserphotolyse eine entscheidende Rolle. Die Bruttoreaktion der Wasserphotolyse ist:



bei  $\lambda = 147 \text{ nm}$  ist  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 0,72$  (Lit. <sup>13, 14, 17</sup>) bzw. bei  $\lambda = 123 \text{ nm}$  ist  $\Phi(\text{H}, \text{OH}) = 1,03$  (Lit. <sup>13, 15</sup>).

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wird auch ein geringer Bruchteil des VUV-Lichtes vom Methylamin und Formiat direkt absorbiert. Als Primärprodukte entstehen dabei sehr wahrscheinlich die

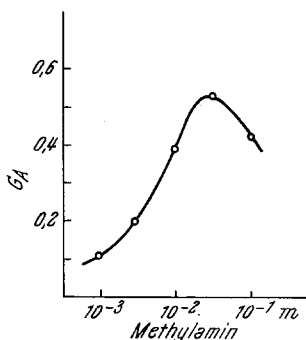


Abb. 7

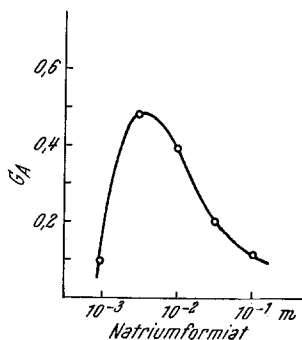
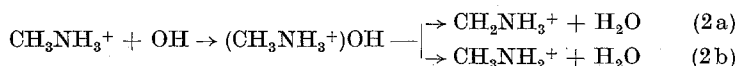


Abb. 8

Abb. 7.  $G_A$  (Glycin) als Funktion der Methylamin-Konzentration; ( $10^{-2}m$ -Natriumformiat)

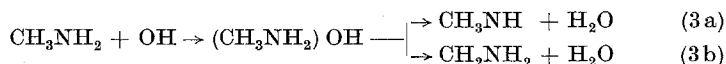
Abb. 8.  $G_A$  (Glycin) als Funktion der Natriumformiat-Konzentration ( $10^{-2}m$ -Methylamin)

gleichen Radikale wie bei dem Angriff von H und OH auf Methylamin und Formiat, nämlich:



$k_2 = 0,05 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Lit. <sup>6-8</sup>).

Die um die  $-\text{NH}_3^+$ -Gruppe angeordnete Solvathülle dürfte eine Schutzwirkung gegenüber dem OH-Angriff auf die Aminogruppe ausüben <sup>8, 18</sup>. Es werden daher vorzugsweise die  $\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ -Radikale gebildet, obwohl die Bindungsenergie der Bindung N—H 84,3 kcal/Mol und C—H 90,5 kcal/Mol beträgt<sup>19</sup>. Bei  $\text{pH} > 12,5$  (100%  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) wird die  $-\text{NH}_2$ -Gruppe stärker als die  $\text{CH}_3$ -Gruppe angegriffen:



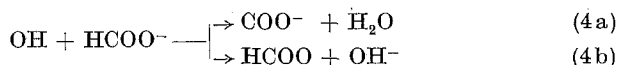
$k_3 = 7,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Lit. <sup>6-8</sup>).

Wie bereits erwähnt, reagieren die H-Atome nur sehr langsam mit Methylamin. Diese Reaktion wird daher nicht näher diskutiert. Die Entstehung des kurzlebigen Zwischenprodukts  $(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)\text{OH}$  bzw.

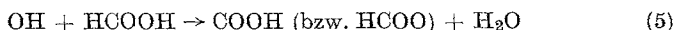


$(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{OH}$  wurde zwecks besserer Erklärung der Produkte angenommen. Es konnte bis jetzt pulsradiolytisch (Pulsdauer: 1  $\mu\text{s}$ ) nicht einwandfrei nachgewiesen werden<sup>8</sup>, seine Existenz ist jedoch sehr wahrscheinlich.

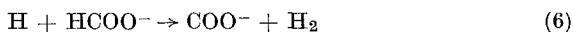
Gleichzeitig reagiert das Formiat bzw. die Ameisensäure mit den H- und OH-Radikalen:



$$k_4 = 2,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Lit. }^{20}\text{)}$$



$$k_5 = 1,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Lit. }^{20}\text{)}$$



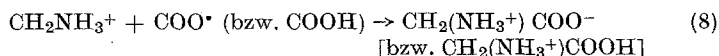
$$k_6 = 2,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Lit. }^{21}\text{)}$$



$$k_7 = 1,1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Lit. }^{22}\text{)}$$

Dabei verläuft vorzugsweise die Reaktion (4a).

Die Glycinbildung läßt sich hierauf wie folgt erklären:



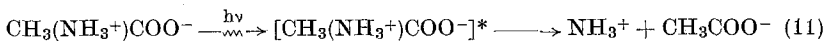
und



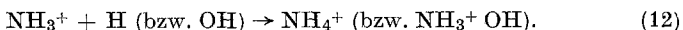
Die Entstehung von Sarkosin dürfte nach folgenden Reaktionen verlaufen:



Das  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ -Radikalanion wird sehr wahrscheinlich durch Photolyse des bereits gebildeten Glycins entstehen (s. auch Abb. 1):

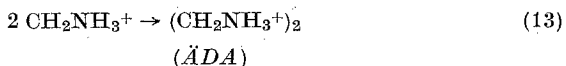


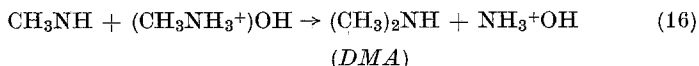
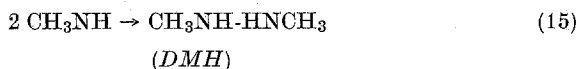
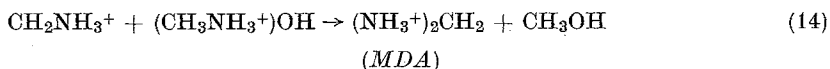
und



Die Ammoniakbildung wurde bereits bei der Glycinradiolyse beobachtet<sup>23</sup>.

Die  $\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ - (bzw.  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) und  $\text{CH}_3\text{NH}$  (bzw.  $\text{CH}_3\text{NH}_2^+$ )-Radikale können sich auch bei anderen Reaktionen beteiligen:





Durch die von uns angewandten analytischen Methoden konnte weder Methanol noch Hydroxylamin nachgewiesen werden.

Abgesehen von Reaktion (10) kann die Sarkosinbildung zusätzlich wie folgt vor sich gehen:



Wie bereits erwähnt, läßt sich die Bildung von kleinen Mengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alanin sowie von  $\alpha$ -Aminobuttersäure und Asparaginsäure durch Auftreten von Sekundärreaktionen erklären. Diese werden hier nicht näher diskutiert.

Es sei noch bemerkt, daß die  $\Phi$  (H, OH)-Werte bei 123,6 nm und 147 nm in direkter Beziehung zu den entsprechenden  $\Phi$  (Gly)-Werten stehen, nämlich:

$$\frac{\Phi (\text{H,OH}) (123,6)}{\Phi (\text{H,OH}) (147)} = \frac{1,03}{0,72} = 1,43 \quad (19)$$

und

$$\frac{\Phi (\text{Gly}) (123,6)}{\Phi (\text{Gly}) (147)} = \frac{0,15}{0,09} = 1,67 \quad (20)$$

Diese Tatsache zeigt, daß die Glycinbildung vorwiegend auf die Reaktion von H- und OH-Radikalen mit Methylamin und Formiat erfolgt.

Für die maximale Glycinbildung gemäß Abb. 3 und 4 ergibt sich ein (Methylamin/Formiat)-Verhältnis von 2 : 1. Dieser Wert ist hauptsächlich durch die Reaktivität der OH-Radikale einerseits mit Methylamin (MA) und andererseits mit dem Formiat bedingt [s. Reaktionen (2), (3) und (4)]. Aus den angeführten  $k$ -Werten für die Reaktionen (2) und (3) läßt sich für pH 11 (70%  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und 30%  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) ein Mittelwert,  $k_m (\text{OH} + \text{MA}) = 5,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  errechnen. Demgegenüber steht  $k_A = 2,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Lit. 20). Das Maximum in Abb. 3 (bzw. Abb. 4) ist nur dann möglich, wenn die Konzentration der glycinbildenden Radikale gleich ist:

$$[\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{CH}_2\text{NH}_2] = [\text{COO}^-]. \quad (21)$$

Dies würde bedeuten, daß die Wahrscheinlichkeit ( $W$ ) des Ablaufs der Reaktionen (2) und (3) gleich ist jener der Reaktion (4) und (6) (der Mittelwert von  $k_4$  und  $k_6$  ist:  $k_m' = 1,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Das ist jedoch nicht der Fall, nämlich:

$$\frac{W_{2,3}}{W_{4,6}} = \frac{k_m \cdot [MA]}{k_m' \cdot [\text{HCOO}^-]} = \frac{5,2 \cdot 10^9 \cdot 2 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^9 \cdot 10^{-2}} = 7,5 \quad (22)$$

Das gleiche Verhältnis wurde auch für das Maximum in Abb. 4 erhalten. Dies würde besagen, daß bei pH 11 von den insgesamt gebildeten  $MA$ -Radikalen nur 13,5% mit  $\text{COO}^-$  unter Bildung von Glycin [s. Reaktion (8) und (9)] zu reagieren vermögen. Da bei 147 nm  $\Phi(\text{H} + \text{OH}) = 1,4$  ist, wäre in diesem Fall theoretisch  $\Phi(\text{Glycin}) = 0,7$  zu erwarten. Das Verhältnis der  $\Phi$ -Werte (s. Tab. 1) beträgt:  $0,7/0,09 = 7,8$ , was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert von 7,5 [Gl. (22)] steht.

In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß die in alkalischer Lösung vorzugsweise entstandenen  $\text{CH}_3\text{NH}$ -Radikale mit Methylamin unter Bildung von  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Radikalen reagieren können:



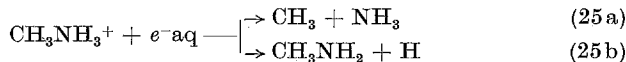
Diese Reaktion konnte durch ESR-Untersuchungen beobachtet werden<sup>24, 25</sup>. Die  $\text{CH}_2\text{NH}_2$ -Radikale führen hierauf nach Reaktion (9) zur Glycinbildung. Dieser Sachverhalt erklärt den Kurvenverlauf bei pH  $> 7$  in Abb. 2 (vgl. auch Abb. 6).

Es ist noch erwähnenswert, daß in alkalischer Lösung ein Bruchteil (etwa 1%) der H-Atome mit  $\text{OH}^-$ -aq reagiert:



$$k_{24} = 2,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ (Lit. }^{26}\text{)}.$$

Die so gebildeten  $e^-$ -aq, zusammen mit jener geringen Menge an  $e^-$ -aq, die direkt bei der Wasserphotolyse entstehen<sup>13</sup> [bei 147 nm  $\Phi(e^- \text{aq}) \simeq 0,055$ , bei 123,6 nm  $\Phi(e^- \text{aq}) \simeq 0,1$ ] können mit dem Methylamin wie folgt reagieren (Lit. <sup>27</sup>):



#### 4.2. Strahlenchemische Untersuchungen

Der Verlauf der Kurven der strahlenchemischen Glycinbildung ist dem bereits besprochenen photochemischen Prozeß sehr ähnlich. Der Unterschied besteht darin, daß die  $G_A^{ph}$ -Werte höher sind als die entsprechenden  $G_A$ -Werte. Dies ist hauptsächlich auf die höheren Werte von H und OH zurückzuführen, nämlich:  $G_A^{ph}(\text{H} + \text{OH}) = 17,2$  bei  $\lambda = 147 \text{ nm}$  und  $G_A^{ph}(\text{H} + \text{OH}) = 20,6$  bei  $\lambda = 123,6 \text{ nm}$  verglichen

(z. B. bei pH 7) mit  $G_A(e^{-aq} + H + OH) = 6,2^{28}$  bei Bestrahlung mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlen. Dies ergibt einen Faktor von 2,8 bei 147 nm und 3,35 bei 123,6 nm für die Ausbeute der Primärprodukte der Wasserphotolyse. Diese Ergebnisse stimmen für die Glycinbildung relativ gut überein. Die geringen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß die Konzentration der angeregten Wassermoleküle bei der VUV-Photolyse in der dem Fenster unmittelbar benachbarten Schicht stark erhöht ist, während bei den strahlenchemischen Versuchen die angeregten Wassermoleküle sich über die ganze Lösung relativ gleichmäßig verteilen. Dazu kommt noch, daß durch das VUV-Licht eine viel spezifischere Anregung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle erreicht wird, als bei der  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung.

Für das fördernde Interesse an dieser Arbeit möchten wir Frau Prof. Dr. B. Karlik herzlich danken. Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gebührt besonderer Dank für wertvolle Diskussionen. Herrn Dr. H. Bildstein danken wir für das erwiesene Entgegenkommen bei der Durchführung der strahlenchemischen Untersuchungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> Röhms & Haas AG., Darmstadt, D. Pat. 553 179, Kl. 120, Gr. 21 (1932).
- <sup>2</sup> K. Dose und B. Rajewsky, *Biochim. Biophys. Acta* **25**, 225 (1957).
- <sup>3</sup> T. Hasselstrom, M. C. Henry und B. Murr, *Science* **125**, 350 (1957).
- <sup>4</sup> F. Güllbauer und N. Getoff, *Österr. Chem. Ztg.* **67**, 373 (1966).
- <sup>5</sup> L. R. De La Paz und N. Getoff, *Radiation Res.* **28**, 567 (1966).
- <sup>6</sup> A. Wigger, W. Grünbein, A. Henglein und E. J. Land, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 1962 (1969).
- <sup>7</sup> N. Getoff und F. Schwörer, *Internat. J. Radiat. Phys. Chem.* **2**, 81 (1970).
- <sup>8</sup> N. Getoff und F. Schwörer, *Internat. J. Radiat. Phys. Chem.* **3**, 429 (1971).
- <sup>9</sup> E. Tannenbaum, E. M. Coffin und A. J. Harrison, *J. Chem. Physics* **21**, 311 (1953).
- <sup>10</sup> J. V. Michael und W. A. Noyes, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1228 (1963).
- <sup>11</sup> J. G. Calvert und J. N. Pitts, Jr., *Photochemistry*. New York: Wiley, 1967.
- <sup>12</sup> N. Getoff, in: *Radiation Chemistry and its Application*, S. 172. IAEA Techn. Rep. Ser. Nr. 84, Wien (1968).
- <sup>13</sup> N. Getoff und G. O. Schenck, *Photochem. Photobiol.* **8**, 167 (1968).
- <sup>14</sup> W. Zich und N. Getoff, *Mh. Chem.* **100**, 1745 (1969).
- <sup>15</sup> W. Zich und N. Getoff, *Mh. Chem.* **101**, 1583 (1970).
- <sup>16</sup> F. Cramer, *Papierchromatographie*. Verlag Chemie, 1962.
- <sup>17</sup> U. Sokolov und G. Stein, *J. Chem. Physics* **44**, 2189 (1966).
- <sup>18</sup> N. Getoff, *Proceed. 1st. Europ. Biophys. Congress in Baden bei Wien*, Bd. 2, S. 33 (1971).
- <sup>19</sup> T. L. Cottrell, *The Strength of Chemical Bonds*. London-New York: Academic Press, 1954.
- <sup>20</sup> J. K. Thomas, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 702 (1965).

- <sup>21</sup> *J. Rabani* und *G. Stein*, *J. Chem. Physics* **37**, 1865 (1962).
- <sup>22</sup> *J. Rabani*, *J. Chem. Physics* **66**, 361 (1962).
- <sup>23</sup> *W. M. Garrison*, *H. R. Haymond*, *W. Bennett* und *S. Cole*, *Radiation Res.* **10**, 273 (1959).
- <sup>24</sup> *G. V. Pukhalskaya*, *A. G. Kotov* und *S. Y. Pshezhetskii*, *Dokl. Akad. Nauk UdSSR* **171**, 1380 (1966).
- <sup>25</sup> *P. Neta* und *R. W. Fessenden*, *J. Physic. Chem.* **75**, 738 (1971).
- <sup>26</sup> *M. S. Matheson*, *Radiat. Res. Supp.* **4**, 1 (1964).
- <sup>27</sup> *W. M. Garrison*, *Radiat. Res. Supp.* **4**, 158 (1964).
- <sup>28</sup> *M. Haissinsky*, in: *Actions Chimiques et Biologiques des Radiations*, S. 131 (*M. Haissinsky*, Hrsg.). Paris: Masson. 1967.