

Lfd. Nr.	Hexa(hetero) —halo- cyclohexan-Isomeres	Schmp. °C	Konfiguration ⁷	Dipolmoment (D), ge- messen in Benzol bei 30°
1	α -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂	166	1e2e(Br)3e4e5a6a(Cl)*	1,84 ⁸
2	α -C ₆ H ₆ Cl ₆	159	1e2e3e4e5a6a(Cl)*	2,2 ⁹
3	α -C ₆ H ₆ Br ₆	221	1e2e3e4e5a6a(Br)*	2,0 ¹⁰
4	β -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂	285	1e2e(Br)3e4e5e6e(Cl)*	0,3 ⁸
5	β -C ₆ H ₆ Cl ₆	309	1e2e3e4e5e6e(Cl)	0 ⁹
6	β -C ₆ H ₆ Br ₆	254	1e2e3e4e5e6e(Br)	0,4 ¹⁰
7	γ -C ₆ H ₆ Cl ₄ Br ₂	123	1e2a(Br)3a4a5e6e(Cl)*	2,66 ⁸
8	γ -C ₆ H ₆ Cl ₆	113	1e2e3e4a5a6a(Cl)	2,8 ⁹

Tab. 2. Schmelzpunkte, Konfigurationen und Dipolmomente einiger 1.2.3.4.5.6-Hexa(hetero)halo-cyclohexane.

Der Abdampfdruckstand wurde mit Essigester verrieben (auf 100 g Substanz 150 ml Essigester in 4 oder 5 Portionen) und die Essigesterlösung von wenig Ungelöstem abgesaugt. Das Ungelöste wurde mit II vereinigt und der Essigester auf dem Wasserbad eingedampft: Rückstand (III). Aus I, II und III, die als Anreicherungen der Isomeren β , α und γ anzusehen sind, lassen sich die reinen Isomeren wie folgt isolieren:

β -C₆H₆Cl₄Br₂ aus I. I wurde mit wenig warmem Chloroform verrieben und scharf abgesaugt. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich II. Der Rückstand wurde durch Extraktion mit Trichloräthylen gereinigt (Sohxlet). Schon während der Extraktion schieden sich aus der siedenden Lösung Kristalle ab, die nach Beendigung der Extraktion von der heißen Mutterlauge abgetrennt wurden: β -C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 285°.

⁷ Die asymmetrischen Konfigurationen sind in dieser Tabelle mit einem Sternchen versehen.

⁸ I. Miyagawa, Y. Morino u. R. Riemschneider, Bull. chem. Soc. Japan 27, 177 [1954].

α -C₆H₆Cl₄Br₂ aus II. II wurde durch mehrfaches abwechselndes Umkristallisieren aus Trichloräthylen und Äthanol gereinigt, bis der Schmelzpunkt bei 166° lag. Präparate höheren Schmelzpunktes enthalten α -C₆H₆Cl₂Br₄.

γ -C₆H₆Cl₄Br₂ aus III. III wurde mit siedendem Methanol gelöst, mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert und zur Kristallisation gebracht. Nach dem Abtrennen der ersten Kristallfraktion läßt sich durch Einengen noch eine zweite gewinnen, die zusammen abermals wie oben mit Essigester verrieben, abgesaugt und eingedampft wurden. Durch mehrfaches Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton, das 5% Wasser enthält, und aus Petroläther erhielten wir γ -C₆H₆Cl₄Br₂ vom Schmp. 123°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Förderung der vorliegenden Arbeit bestens gedankt.

⁹ Y. Morino u. Mitarbb., Bot. Kag. 15, 181 [1950].

¹⁰ R. Riemschneider, B. Fernholst u. A. Heintz (unveröffentlicht).

Zur Bestimmung des Redoxpotentials reversibler organischer Systeme

Von TH. PLOETZ

Aus dem Institut für Biochemie des Bodens der Forschungsanstalt für Landwirtschaft,
Braunschweig-Völkenrode

(Z. Naturforsch. 9b, 753—755 [1954]; eingegangen am 22. Oktober 1954)

Die Lage des Gleichgewichts, das sich zwischen zwei Chinon-Hydrochinon-Systemen in ionenfreien organischen Lösungen einstellt, kann in vielen Fällen aus der Änderung der Extinktion gemessen werden, wenn eine Komponente des Systems *o*-chinoiden Charakter besitzt. Daraus resultiert die Möglichkeit, das Redoxpotential eines Chinon-Hydrochinon-Systems zu berechnen, wenn das Potential des anderen, an der Einstellung des Gleichgewichtes beteiligten Systems bekannt ist.

Wenn man die Redoxpotentiale organischer Stoffe in ionenfreien organischen Lösungsmitteln messen will, so steht für diesen Zweck bisher nur ein von Hunter und Kvalnes¹ vorgeschlagenes Ver-

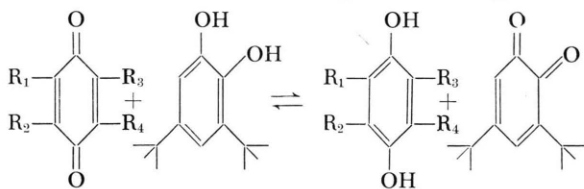
fahren zur Verfügung, bei welchem die Drehungsänderung des polarisierten Lichts als Meßgröße dient. Einer Lösung von *d*-Kampfer-10-sulfonyl- α -naphtholhydrochinon (oder einer ähnlichen Verbindung) wird die Lösung des zu messenden Chinons zugesetzt. Es stellt sich ein Gleichgewicht der Oxy-

¹ W. H. Hunter u. D. E. Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. 54, 2869 [1932].

dationsstufen ein, dessen Lage durch die Relation der Redoxpotentiale bestimmt wird. Da die spezifischen Drehungen des optisch aktiven Chinons und des zugehörigen Hydrochinons sich sehr stark unterscheiden, läßt sich aus der optischen Drehung der Gleichgewichtslösung das Mischungsverhältnis der Komponenten berechnen.

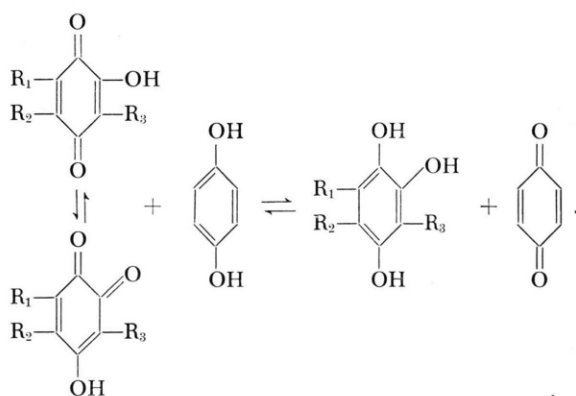
Viele *o*-Chinone besitzen ein spezifisches Absorptionsmaximum² im langwelligen UV. Wenn daher an einem Redoxsystem eine *o*-chinoide Konfiguration beteiligt ist, so ergibt sich unter der Voraussetzung, daß die Extinktion der übrigen, an der Einstellung des Redoxgleichgewichts beteiligten Reaktionspartner in diesem Absorptionsgebiet vernachlässigt werden kann gegenüber der des *o*-Chinons — ein Weg zur Messung der Lage des Gleichgewichts aus der Änderung der *o*-Chinon-Extinktion. Diese Voraussetzung ist für viele Chinon-Hydrochinon-Systeme, mit denen wir uns zunächst beschäftigt haben, gegeben. Wenn das Redoxpotential des einen Chinon-Hydrochinon-Systems, das an der Einstellung des Gleichgewichts beteiligt ist, bekannt ist, so kann das Potential des anderen Paares berechnet werden.

Für die Messung des Potentials von *p*-Chinonen benutzen wir als Bezugssystem das 3.5-Di-*tert*.butyl-*o*-chinon, das sich durch eine sehr gute Stabilität auszeichnet³. Die Einstellung des Gleichgewichts



wird am besten in zwei getrennten Ansätzen von beiden Seiten her vorgenommen. Man erkennt dadurch, ob der Gleichgewichtszustand tatsächlich erreicht ist, und bemerkt außerdem sofort, wenn irgendwelche störenden Nebenreaktionen auftreten. In letzterem Fall wird in den beiden Ansätzen nicht der gleiche Endzustand erreicht. Wenn man äquimolare Lösungen des *p*-Chinons und des 3.5-Di-*tert*.butyl-brenzkatechins vermischt und beim langwelligen Maximum des *o*-Chinon-Spektrums (392 mμ) mißt, so beobachtet man ein Ansteigen der Extinktion auf einen Wert, gegenüber dem der Anfangswert vernachlässigt werden kann. Der gleiche Endwert wird erreicht, wenn man von gleichkonzentrierten äquimolaren Lösungen des Hydrochinons und 3.5-Di-

tert.butyl-*o*-chinons ausgeht. Die hohe Anfangs-extinktion des *o*-Chinons nimmt in diesem Fall ab. Damit die Lage des Gleichgewichtes berechnet werden kann, muß die molare Extinktion des *o*-Chinons bekannt sein. Wenn das Redoxsystem, dessen relatives Potential bestimmt werden soll, *o*-chinoiden Charakter besitzt, so wählt man als Bezugssystem Benzo-chinon-Hydrochinon oder ein anderes *p*-Chinon-Hydrochinon-Paar, dessen Redoxpotential unter den Versuchsbedingungen bekannt ist, und das im charakteristischen Spektralbereich des *o*-chinoiden Systems eine gegenüber diesem vernachlässigbare Extinktion besitzt. Dabei ist zu beachten, daß der *o*-chinoide Charakter nicht nur den Brenzkatechin-*o*-Chinon-Paaren und den Systemen Pyrogallol-*o*-Oxy-*o*-chinon eigen ist, sondern auch den Oxy-*p*-chinonen, da letztere im Gleichgewicht mit der tautomeren *γ*-Oxy-*o*-chinon-Form stehen²:



Phenylchinon, Diphenylchinon und wahrscheinlich auch andere *p*-Chinone, deren System von konjugierten Doppelbindungen durch die Substituenten verstärkt wird, zeigen auch im langwelligen Teil des UV so hohe Extinktionen, daß die Gleichgewichtseinstellungen mit 3.5-Di-*tert*.butyl-*o*-chinon als Vergleichssubstanz nicht gemessen werden können. Statt dessen kann man hier mit Benzochinon-Hydrochinon als Gleichgewichtspartner arbeiten.

Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt in Abhängigkeit von der Relation der Potentiale, häufig von beiden Seiten verschieden rasch. Wenn sie zu lange Zeit in Anspruch nimmt, kann man die Einstellung durch Temperaturerhöhung beschleunigen. Man muß sich aber überzeugen, daß die Lösungen der reinen Komponenten unter den Versuchsbedingungen keine Veränderungen erleiden. Wir haben z. B. die Benzollösungen im zugeschmolzenen Rohr 24 oder 48 Std. bei 60 oder 70° gehalten und die Messung nach dem Abkühlen vorgenommen, ohne

² W. Flaig u. Th. Ploetz, noch unveröffentlicht.

³ W. Flaig, Th. Ploetz u. H. Biergans, noch unveröffentlicht.

eine Abweichung von den bei Zimmertemperatur eingestellten Gleichgewichten zu beobachten.

Im Interesse der Meßgenauigkeit sind die Konzentrationen so zu wählen, daß man sich weder im Anfangs- noch im Endzustand in den Grenzbereichen der Durchlässigkeit bewegt. Selbstverständlich muß auch vermieden werden, daß sich aus der Lösung einzelne der Komponenten etwa in Form von Chinhydrone abscheiden.

Die Konzentration des *o*-Chinons im Gleichgewicht ergibt sich (bei Vernachlässigung der Extinktionsbeiträge der anderen Komponenten) aus:

$$\log c = \log E_{\lambda} - \log \epsilon_{\lambda},$$

wobei E_{λ} der gemessene Extinktionswert im Gleichgewicht ist.

ϵ_{λ} ist der molare Extinktionskoeffizient des reinen *o*-Chinons (oder Oxy-*p*-chinons) beim Maximum λ

$$\left(\epsilon_{\lambda} = \frac{m_{\lambda}}{c}; \quad m_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{d} \right).$$

Das Redoxpotential ergibt sich aus der Gleichung:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log K \left[\frac{RT}{nF} = 0,02956 \text{ für } n = 2 \text{ (Ladungsäquivalente) und } 25^{\circ}\text{C} \right]$$

⁴ D. E. Kvalnes, J. Amer. chem. Soc. **56**, 667, 670, 2478, 2487 [1934].

Die Gleichgewichts-Konstante K ist definiert als

$$K = \frac{\beta^2}{(1-\beta)^2}.$$

Wenn man von äquimolaren Lösungen beider Komponenten ausgeht und die Konzentration einer dieser Komponenten = 1 setzt, so findet sich nach Gleichgewichts-Einstellung jeder Stoff auf der einen Gleichungsseite in der Konzentration β , auf der anderen Gleichungsseite in der Konzentration $1-\beta$ vor. Setzt man die (tatsächliche oder hypothetische) Ausgangskonzentration des Chinons mit dem höheren Oxydationspotential = 1 und die Konzentration desselben Chinons im Gleichgewicht = β , so liefert der Ausdruck $0,02956 \cdot \log K$ die Anzahl mV, die vom Potential E_0 des Chinons mit dem höheren Potential abziehen sind, um das Potential E des anderen Chinons zu erhalten. (Natürlich kann auch das Chinon mit dem niedrigeren Potential als Bezugssystem gewählt werden.)

Wir haben von einer Anzahl von Chinonen bzw. Hydrochinonen nach diesem Verfahren das Redoxpotential bestimmt, wobei wir als Bezugspotential das des Benzochinons willkürlich mit 711 mV ansetzten. Es ergab sich ausgezeichnete Übereinstimmung mit den von Kvalnes⁴ angegebenen Werten. Für 3.5-Di-tert.butyl-*o*-chinon in Benzol erhielten wir als Potential 760 mV.

Über das Verhalten der Vitamine der B₁₂-Gruppe gegenüber Phenolen*

VON W. FRIEDRICH UND K. BERNHAUER

Aus dem Biochemischen Forschungslaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G., Stockstadt a. M.

(Z. Naturforschg. **9b**, 755—761 [1954]; eingegangen am 8. Oktober 1954)

Die Phenol-Löslichkeit der Vitamine der B₁₂-Gruppe ist in gesetzmäßiger Weise von der Art der Substitution der Phenole und von der Art der B₁₂-Vitamine abhängig; sie kann zu deren Charakterisierung dienen. Wäßrige Lösungen der B₁₂-Vitamine geben mit sehr geringen Mengen an Phenolen ölige, wasser-unlösliche Vitamin B₁₂-Phenol-Komplexe, die mit Vorteil zur Isolierung der B₁₂-Vitamine dienen können. Die Vitamine der B₁₂-Gruppe werden aus phenol-haltigen organischen Lösungsmitteln durch sauerstoff-haltige polare Stoffe in die wäßrige Phase verdrängt, wodurch die Reinigung der Vitamine der B₁₂-Gruppe wesentlich erleichtert wird.

I. Phenole als „Lösungsmittel“ von Vitaminen der B₁₂-Gruppe

Zur Extraktion und Reinigung von Naturprodukten benutzt man seit längerer Zeit Phenol bzw. dessen Lösungen in Wasser oder organischen Solventien. Als Beispiele

* Über die hier mitgeteilten Ergebnisse wurde von einem von uns (K.B.) am 10. 5. 1954 vor dem Medizinisch-Naturhistorischen Verein, Tübingen, berichtet.

mögen hier dienen: Extraktion von Hormonen aus tierischen Organen, von Proteinen, Glycoproteiden und Antigenen aus Bakterien¹, von Streptomycin^{1a} und von

¹ J. W. Palmer u. T. G. Gerlough, Science [New York] **92**, 155 [1940]; W. T. J. Morgan u. S. M. Patridge, Biochem. J. **35**, 1140 [1941]; O. Westphal, O. Lüderitz u. F. Bister, Z. Naturforschg. **7b**, 148 [1952].

^{1a} S. Yabuta u. H. Ikeda (Scientific Research Inst., Ltd.), Jap. Pat. 4496 (31. 10. 1952).