

Oszillographische Registrierung mittelschneller Reaktionen Die Hydrolyse von Bis(äthylenimino)benzochinonen

E. BAUER, H. BERG

*Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena,
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin*

Es wird über die oszillographische Registrierung einer mittelschnellen Hydrolysereaktion (Halbwertszeit 1,1 Sekunden) berichtet, deren Auswertung nur mit Hilfe der Filmtechnik möglich ist.

Die oszillographische Registrierung mittelschneller Reaktionen in der Lösung eröffnet ein neuartiges Arbeitsfeld. Dabei sind die zwei Startmöglichkeiten zu unterscheiden:

1. Anregung eines oder beider Reaktionspartner durch Energieeinstrahlung [1, 2].
2. Kurzfristige Mischung der Reaktanten im Fluß und Abstoppen des Reaktionsgemisches [3].

Die Registrierung erfolgt in Form von Stromzeitkurven bei konstantem Potential. Die resultierenden reaktionsbedingten Diffusionsstromzeitkurven ($i_{rd} - t$) [4, 5] ermöglichen die Bestimmung von Reaktionen mit Halbwertszeiten im Sekundenbereich.

Sofern die Polarisationszeit sehr viel kleiner ist als die Halbwertszeit der Reaktion und die Elektrodenoberfläche rasch erneuert wird, eignen sich auch Wechselstrommethoden für diese Aufgaben. Besonders vorteilhaft bei Folgereaktionen erschienen uns davon die oszillographischen $dE/dt = f(E)$ Kurven nach Heyrovský.

Wenn die Halbstufenpotentiale der Reaktanten um mehr als 0,15 V differieren, lassen sich die Einschnittflächen einzeln ausmessen und mit Hilfe eines Eichdiagrammes in Konzentrationszeitkurven umrechnen. Letzteres verursacht die größte Ungenauigkeit des Verfahrens.

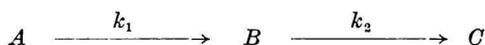
Gegenstand unserer reaktionskinetischen Untersuchungen ist die Hydrolyse von Äthyleniminoringen am Chinonkern des Cytostatikums Bayer E 39. Während wir bisher die Reaktion durch Einspritzen des Äthyleniminochinons in den sauren Puffer starteten und in Zeitabständen von einigen Sekunden fotografierten, bedienen wir uns nunmehr einer Strömungsmischapparatur mit Quecksilberstrahlelektrode und einer 35 mm Filmkamera Typ Cinephon (16 Bilder/s).

Mit dieser Apparatur ist es möglich, zwei Lösungen in etwa 1/100 Sekunde zu vermischen und dann, nachdem der Lösungsfluß abgestoppt worden ist, die Reaktion in der Meßzelle polarographisch zu verfolgen. Die Spritzen werden aus den Vorratsgefäßen mit der entlüfteten Lösung gefüllt und nach Drehen der Dreiweghähne mit einer Geschwindigkeit von 1,04 m/s in die Düsenmischzelle entleert. Die Zusammensetzung der Lösungen ist:

1. $2 \cdot 10^{-3}$ M Bayer E 39 in 10 % Methanol und 0,008 M Phosphatpuffer pH 7;
2. 0,4 M- H_2SO_4 und 0,8 M- Na_2SO_4 .

Auf dem Schirmbild des Polaroskops erhalten wir zeitlich nacheinander drei den Reaktanten $A \rightarrow B \rightarrow C$ entsprechende Einschnitte [6]. Die Auswertung des so erhaltenen Filmstreifens im Spektrenprojektor besteht im Nachzeichnen und Planimetrieren der Einschnittflächen.

Schema 1



Differentialgleichungen:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_2 B + k_1 A$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 B$$

Anfangsbedingungen:

$$A = A_0 \quad \text{für } t = 0$$

$$B = 0 \quad \text{für } t = 0$$

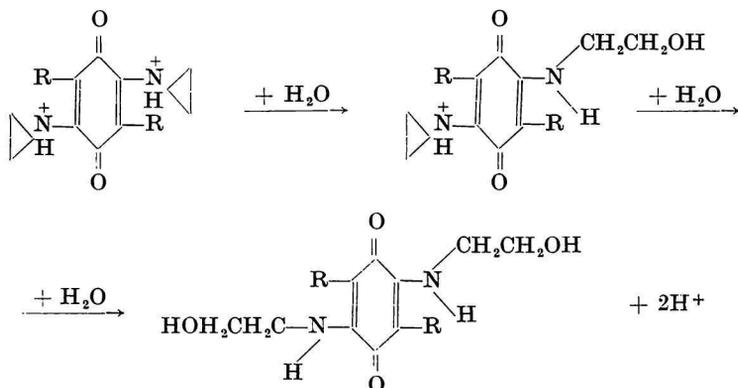
$$C = 0 \quad \text{für } t = 0$$

Die Substanzen A , B und C unterliegen einer Folgereaktion 1. Ordnung. Die zugehörigen reaktionskinetischen Gleichungen mit den entsprechenden Anfangsbedingungen (Schema 1) dienen als Programmierungsgrundlage des Analogrechners MN-7. Hierbei werden die eingehenden Rechengrößen als Spannungen und die Verknüpfungsgleichungen mit Hilfe entsprechender elektronischer Schaltelemente realisiert (Abb. 1). Die zu den zeitlichen Verläufen von A , B und C gehörenden Spannungen werden an Ausgangsbuchsen in der Schaltung abgegriffen und dem Oszillographen zugeführt. Am Rechen teil der Maschine können die Werte für k_1 und k_2 nach Vergleich der experimentellen mit den simulierten Kurven an den Einstellungen der Potentiometer entnommen werden.

Der Mechanismus dieser Hydrolyse steht in Einklang mit dem Schema 2.

Schema 2

Säurehydrolyse von Bis(äthylenimino)chinon



Das protonierte Molekül A ist labiler als das neutrale, was für seine größere Reaktionsbereitschaft im Tumorgewebe [7] von Bedeutung ist. Unter vorliegenden extremen Bedingungen von 0,2 M- H_2SO_4 beträgt für die erste Ringaufspaltung die Halbwertszeit nur 1,1 Sekunden. Bei Reaktionen in Lösung, die durch Mischung von zwei Komponenten gestartet werden, ist diese bisher die schnellste, mit Hilfe der Polarographie gemessene. Gerade die differenzierte Funktion der oszillographischen Polarographie mit Wech-

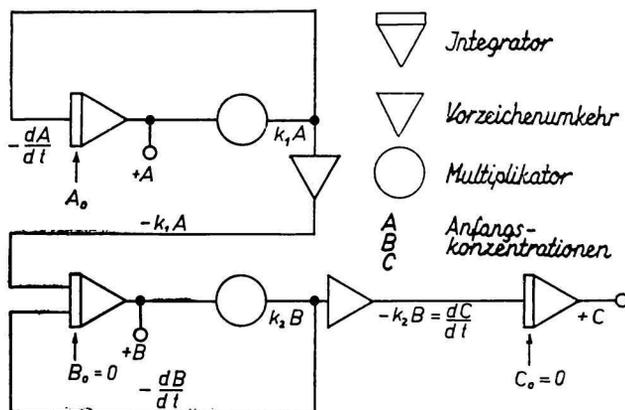


Abb. 1.

selstrom erweist sich für Folgereaktionen als besonders geeignet, da grundsätzlich jeder polarographisch aktive Reaktant getrennt ausgemessen werden kann.

Herrn M. Beyer danken wir für die Filmaufnahmen, Herrn Dr. H. E. Jacob für das Verlesen dieses Vortrages und den Herren K. Weller und H. Schütz für die Durchführung der Programmierungsarbeit.

OSCILOPOLAROGRAFICKÁ REGISTRÁCIA STREDNE RÝCHLYCH REAKCIÍ HYDROLÝZA BIS(ETYLÉNIMINO)BENZOCHINÓNOV

E. Bauer, H. Berg

Ústav mikrobiológie a experimentálnej terapie, Jena, Nemecká akadémia vied,
Berlín

Pomocou filmového záznamu a jeho vyhodnotením sa oscilopolarograficky sledovala hydrolytická reakcia s dobou polovičného zreagovania 1,1 sekundy.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ СРЕДНЕБЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗ БИС(ЭТИЛЕНИМИНО)БЕНЗОХИНОНОВ

Е. Бауер, Г. Берг

Институт микробиологии и экспериментальной терапии. Йена,
Германская академия наук. Берлин

С использованием киносъемки осциллополярографически исследовалась гидролитическая реакция с полупериодом 1,1 сек.

Preložil I. Smoleř

LITERATUR

1. Berg H., Schweiss H., *Nature* **191**, 1270 (1961).
2. Berg H., *Z. Chem.* **2**, 237 (1962).
3. Bauer E., Symposium: *Die Polarographie in der Chemotherapie, Biochemie und Biologie*, 411. Akademie-Verlag, Jena 1964.
4. Reinert K. E., Berg H., *Mber. DAW zu Berlin* **4**, 26 (1962).
5. Reinert K. E., *Z. Elektrochem.* **66**, 379 (1962).
6. Berg H., *Chem. zvesti* **16**, 342 (1962).
7. Berg H., Horn G., *Naturwiss.* **50**, 356 (1963).

Eingegangen am 16. September 1963