

192. Derek Richter: Die Wirkung des Ferro-Eisens bei induzierten Reaktionen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. März 1931.)

Das Problem der Wirkung des Ferro-Eisens bei induzierten Reaktionen ist in den letzten Jahren von mehreren Seiten bearbeitet worden. Nach der „Zwischenverbindungs-Theorie“¹⁾ bildet das Eisen mit Oxydationsmitteln die unbeständigen Zwischenverbindungen Fe_2O_5 oder FeO_3 , welche Acceptoren wie arsenige Säure, Weinsäure u. a. m., die z. B. durch molekularen Sauerstoff allein nicht angegriffen werden, schnell oxydiciren.

Nach dieser Theorie kann der Induktions-Faktor, d. h. das Verhältnis der oxydierten Äquivalente Acceptor zu den oxydierten Äquivalenten Ferro-Eisen, die Werte 2 oder 3, den Oxyden Fe_2O_5 und FeO_3 entsprechend, nicht überschreiten. Durch die Messung des Induktions-Faktors bei verschiedenen Reaktionen haben Manchot¹⁾ und Hale²⁾ versucht, die Formeln des Zwischenoxyds zu bestimmen.

Kürzlich sind aber gewisse induzierte Reaktionen entdeckt worden, bei denen der Induktions-Faktor über diese Werte weit hinausgeht. Bei der induzierten Oxydation von unterphosphoriger Säure in Gegenwart von Ferro-Eisen z. B. ist der Induktions-Faktor unter gewissen Bedingungen 11.5³⁾. Auch bei der induzierten Oxydation von Acetaldehyd ist ein Induktions-Faktor von 20 beobachtet worden⁴⁾.

Bäckström hat gezeigt, daß die Autoxydation von Benzaldehyd, wie von Natriumsulfit in wäßriger Lösung eine „Ketten-Reaktion“ ist⁵⁾. Es scheint also möglich, die hohen Induktions-Faktoren bei diesen induzierten Oxydationen zu erklären, wenn man annimmt, daß diese induzierten Reaktionen auch Ketten-Reaktionen sind. Oberhauser und Schormüller⁶⁾ haben gezeigt, daß die photochemische Reaktion zwischen Oxalsäure und Quecksilberchlorid eine Ketten-Reaktion ist, und schließen, daß den durch Kaliumpermanganat, Peroxyde usw. induzierten thermischen Reaktionen auch ein Ketten-Mechanismus zugrunde liegt.

Wenn die durch Fe(II)-Eisen induzierten Reaktionen ebenfalls nach diesem Schema verlaufen, so müssen sie offenbar auch die allgemeinen Eigenschaften von Ketten-Reaktionen zeigen, und z. B. durch negative Katalysatoren gehemmt werden. Um diese Ansicht zu prüfen, ist die Wirkung von negativen Katalysatoren auf die induzierte Oxydation von unterphosphoriger Säure durch Sauerstoff in Gegenwart von Ferro-Eisen als einfaches Beispiel untersucht worden.

Eine *m*-Lösung von unterphosphoriger Säure, bei 25⁰ mit Luft geschüttelt, oxydiert sich, auch in Gegenwart von Ferri-Eisen, äußerst langsam. Dagegen findet in Gegenwart von Ferro-Eisen eine schnelle Sauerstoff-Aufnahme statt, wobei das Eisen und gleichzeitig ein Teil der unterphosphorigen Säure oxydiert werden.

¹⁾ Luther u. Schilow, Ztschr. physikal. Chem. **46**, 777 [1903]; Manchot, A. **325**, 93 [1902]; Bancroft, Journ. physical Chem. **33**, 1184 [1929].

²⁾ Journ. physical Chem. **33**, 1633 [1929].

³⁾ Wieland u. Franke, A. **464**, 186 [1928].

⁴⁾ Wieland u. Richter, im Druck.

⁵⁾ Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1460 [1927]; Aleya u. Bäckström, Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 90 [1929].

⁶⁾ A. **470**, 126 [1929].

Der beobachtete Induktions-Faktor unter den angegebenen Versuchs-Bedingungen war 5.5. In Gegenwart von kleinen Mengen der typischen negativen Katalysatoren für Ketten-Reaktionen, nämlich Hydrochinon, Jod und Diphenylamin, war eine deutliche Hemmung zu beobachten (Fig. 1).

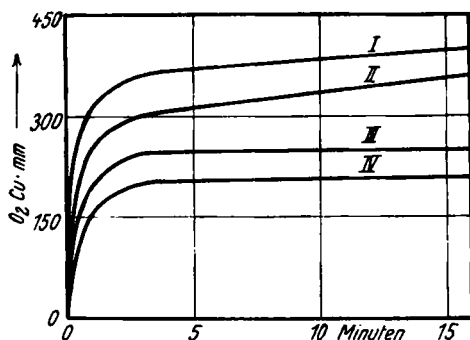


Fig. 1: Die induzierte Oxydation von *m*-unterphosphoriger Säure. Je 2 ccm 5-*m*.NaH₂PO₃, 5 ccm *n*/10-H₂SO₄, 1 ccm *m*/100-FeSO₄. Gesamtvolumen 10 ccm. I. Allein. II. 1 ccm *m*/100-Hydrochinon. III. 0.1 ccm *m*/20-alkohol. Diphenylamin. IV. 0.1 ccm *m*/200-Jod. Temp. = 25°. Eisen-Äquivalent = 56 cmm.

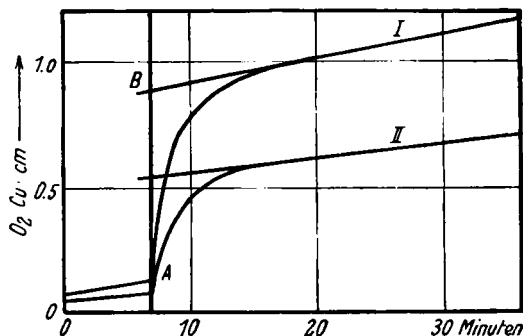


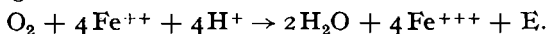
Fig. 2: Induzierte Oxydation von 0.6-*m*.Na₂SO₃. Je 1 ccm *m*/10-H₂SO₄. Erst 1 ccm *m*/1000-FeCl₂ und nach 7 Min. noch 2 ccm zugefügt. Gesamtvolumen 10 ccm. Von Benzylalkohol I. 0.027 g, II. 0.054 g. Temp. = 21°.

Tabelle I: Hemmung der induzierten Oxydation von unterphosphoriger Säure.

Negativ. Katalysator	O ₂ -Aufnahme cmm/10 ccm Lösung	Induktions-Faktor
Blindversuch	363, 358, 372, 358,	5.5, 5.4, 5.6, 5.4
<i>m</i> /2000-Diphenylamin ..	255, 258, 262, 264	3.6, 3.6, 3.7, 3.7
<i>m</i> /20000-Jod	229, 218	3.1, 2.9
<i>m</i> /2000-Jod	0	0
<i>m</i> /1000-Hydrochinon	308, 313	4.5, 4.6

In Gegenwart von *m*/2000-Jod wurde überhaupt kein Sauerstoff aufgenommen.

Nach der gegenwärtig bestehenden Theorie wird die Energie, die bei der Oxydation des Ferro-Eisens frei wird, auf Moleküle der Reaktions-Teilnehmer übertragen:



Diese Moleküle werden dadurch aktiviert und reagieren. Der erste Schritt besteht also in der Oxydation des Ferro-Eisens. Wird auch bei der induzierten Reaktion genügend Energie frei, so können weitere Moleküle aktiviert werden, und die Reaktion kann im Sinn einer Ketten-Reaktion nach Christiansen⁷⁾ ohne Beteiligung von Eisen weiter laufen.

Bei gewissen induzierten Reaktionen ist es wahrscheinlich, daß das Ferro-Eisen an den Acceptor komplex gebunden ist, die Energie-Übertragung

⁷⁾ Journ. physical Chem. 28, 145 [1924].

also innerhalb eines komplexen Moleküls stattfindet; z. B. kann man den ersten Schritt bei der induzierten Oxydation von unterphosphoriger Säure als die Oxydation eines Ferro-Eisen-Hypophosphit-Komplexes, $\text{Fe(II)}_x(\text{H}_3\text{PO}_2)_y$, auffassen. Während viele induzierte Reaktionen sich gut nach der Lutherschen Zwischenverbindungs-Theorie erklären lassen, scheinen sich andere induzierte Reaktionen, besonders diejenigen, die durch Ferro-Eisen induziert werden und hohe Induktions-Faktoren zeigen, besser mit Hilfe der Energie-Übertragung erklären zu lassen.

Um diese Ansichten weiter zu prüfen, ist die induzierte Oxydation von Natriumsulfit in Gegenwart von Ferro-Eisen untersucht worden. Titoff⁸⁾ beobachtete, daß die Oxydation von Natriumsulfit durch Sauerstoff von Ferro-Eisen induziert wird. Alyea und Bäckström (l. c.) haben gezeigt, daß die einfache Autoxydation einer Natriumsulfit-Lösung eine Ketten-Reaktion ist, und haben den Einfluß verschiedener negativer Katalysatoren bei verschiedenen Konzentrationen auf die Länge der Ketten gemessen. Verschiedene Alkohole kamen als negative Katalysatoren zur Verwendung, und die Autoren zeigten, daß ein Molekül Aldehyd oder Keton gebildet wird, und zwar für jede Kette, die durch ein Alkohol-Molekül zerstört worden ist. Aus der gebildeten Menge Aldehyd oder Keton haben sie die Kettenzahl und die Kettenlänge berechnet. Die so erhaltenen Werte stimmten mit den durch photochemische Messungen berechneten Werten überein.

Ich habe die induzierte Oxydation von Natriumsulfit in Gegenwart negativer Katalysatoren unter den Bedingungen wie Alyea und Bäckström sie gewählt haben, untersucht. Es hat sich gezeigt, daß die induzierte Reaktion auch gegen negative Katalysatoren empfindlich ist, und daß Induktions-Faktor und Kettenlänge von derselben Größen-Ordnung sind. Es besteht ein deutlicher Parallelismus zwischen dem Induktions-Faktor und der Kettenlänge. Daraus muß man schließen, daß die durch Ferro-Eisen induzierte Reaktion auch eine Ketten-Reaktion ist.

Als negative Katalysatoren kamen Benzylalkohol und Isopropylalkohol in 0.6-m. Natriumsulfit zur Verwendung. Die Sauerstoff-Aufnahme, die durch $m/5000$ -Ferrochlorid verursacht war, wurde gemessen (Fig. 2). Die verwendete Eisenmenge war so gering, daß ein merklicher Einfluß auf die Kettenlänge nicht zustande kommen konnte; denn die Neigung des geradlinigen Teils der Kurven blieb vor und nach dem Zusatz des Eisens konstant, was nicht der Fall wäre, wenn die Kettenlänge geändert würde. Die Kettenlängen sind aus den Ergebnissen von Alyea und Bäckström auf Moleküle Sauerstoff berechnet. Da die Induktions-Faktoren sich als bedeutend kleiner als die Kettenlängen ergaben, muß man annehmen, daß durch Oxydation nicht jedes Ferro-Ion, sondern nur ein Teil der Ferro-Ionen imstande ist, eine Kette anzufangen.

Tabelle 2: Verhältnis zwischen Induktions-Faktor und Kettenlänge in Gegenwart von Benzylalkohol.

Benzylalkohol-Konzentrat.	O ₂ -Aufnahme cmm/10 ccm	Induktions-Faktor	Kettenlänge
0.1-m.	258, 256, 255	22, 22, 22	57
0.075-m.	287, 278, 280	25, 24, 24	68
0.05-m.	397, 478, 477	35, 42, 42	103
0.025-m.	756, 677, 743	67, 59, 65	225

⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 45, 641 [1903].

Tabelle 3: Isopropylalkohol.

Alkohol-Konzentrat.	O ₂ -Aufnahme cmm/10 ccm	Induktions- Faktor	Kettenlänge
1.5-m.	520, 516	45, 46	53
1.0-m.	647, 602	57, 53	61
0.5-m.	870, 900	77, 79	147
0.375-m.	1350, 1160	120, 103	211

Beschreibung der Versuche.

Alle Substanzen, die zur Verwendung kamen, waren reinste Präparate von Kahlbaum. Das Natriumsulfit wurde aus doppelt destilliertem Wasser umkrystallisiert. Alle Lösungen wurden mit doppelt destilliertem Wasser bereitet. Die Alkohole wurden vor dem Versuch destilliert.

Die Sauerstoff-Aufnahme wurde in einem Barcroftschen Apparat manometrisch bei 21.0° mit Brodiescher Lösung gemessen⁹⁾. Nach den Beobachtungen Bäckströms ist die Autoxydation vom Sauerstoff-Druck fast unabhängig. Die Gefäße waren mit Kippansatz versehen, so daß man die Eisen-Lösungen zu bestimmter Zeit zum Natriumsulfit und den Alkohol-Lösungen zufügen konnte. Vor jedem Versuch wurden die Gefäße mit einem heißen Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure gereinigt. Die Schüttelgeschwindigkeit war 2 Touren-Sekunden in jeder Richtung. Bei jedem Versuch wurden im ganzen 3 ccm *m*/1000-FeCl₂ zu 7 ccm Sulfit-Lösung verwendet. Um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde 1 ccm der Eisen-Lösung vor der Messung zugefügt und die Sauerstoff-Aufnahme nur für die zweiten 2 ccm FeCl₂ gemessen.

Um den Umsatz bei der induzierten Reaktion zu messen, wurde der geradlinige Teil der Kurve (Fig. 2) auf die Zeit, bei der das Eisen zugefügt wurde, extrapoliert; z. B. war der Umsatz bei der induzierten Reaktion mit 2 ccm *m*/1000-FeCl₂ in 10 ccm 0.6-m. Na₂SO₃ in Gegenwart von 0.025-m. Benzylalkohol 756 cmm Sauerstoff: A B Fig. 2.

Blindversuche zeigten, daß die direkte indizierte Oxydation der Alkohole in Abwesenheit von Natriumsulfit bei pH = 8.0 mit Borat-Puffer nicht bedeutend ist.

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Wieland, sowie Hrn. Priv.-Doz. Dr. G. M. Schwab möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse an dieser Arbeit bestens danken.

**193. Richard Kuhn und Max Hoffer:
Die Konstitution der Citryliden-malonsäure¹⁾.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 12. Januar 1931.)

Die Citryliden-malonsäure wurde von A. Verley²⁾ aus Citral und Malonsäure in Pyridin, von E. Knoevenagel³⁾ aus den gleichen Ausgangsprodukten mit Piperidin als Katalysator dargestellt. W. Grünhagen⁴⁾ gewann sie durch Verseifen des Citryliden-malonesters (I)

⁹⁾ Warburg, Biochem. Ztschr. 142, 325 [1923].

¹⁾ Diese Untersuchung ist im Anschluß an frühere Versuche über die Kondensation ungesättigter Aldehyde mit Malonsäure entstanden. R. Kuhn u. M. Hoffer, Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren, B. 63, 2164 [1930].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 21, 414 [1899].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 156560.

⁴⁾ Dissertation, Univ. Heidelberg 1898.