

152. Oskar Baudisch: Magnetische Untersuchungen zum Oxydations-Mechanismus.

(Eingegangen am 16. März 1935.)

Welo und der Verf. haben schon vor langer Zeit durch magnetometrische Messungen festgestellt, daß Eisen in Verbindung mit NO bzw. mit Nitroso- oder die Gruppierung N:C-enthaltenden Verbindungen eine beträchtliche Erniedrigung der magnetischen Suszeptibilität erfährt. Ganz allgemein sind nach den Arbeiten von Ladenburg, Bose, Welo und Baudisch¹⁾ edelgas-ähnliche Ionen-Komplexe diamagnetisch. Für Ferrocyanalkium berechnet sich nach der von Sidgwick gegebenen Methode für $[\text{Fe}(\text{NC})_6]^{+}$ die Ordnungszahl des Kryptons = 36, nämlich $26 - 2 + 2 \times 6 = 36$. Differiert dagegen die berechnete Zahl um n Einheiten gegen die Ordnungszahl eines Edelgases, dann liegt ein paramagnetischer Komplex vor, welcher ein magnetisches Moment von n Bohr-Magnetonen besitzt. Für $[\text{Fe}(\text{NC})_6]^{+}$ wurden 10.2 Weiß-Magnetonen gefunden. Auch Ammoniak, Aquo- und Nitrito-Prussiverbindungen, die uns hier besonders interessieren, sind nach Welos²⁾ Messungen paramagnetisch, und die Zahl der Weiß-Magnetonen entspricht annähernd einem Bohr-Magneton. Die Prussoverbindungen und Nitroprussinatrium sind dagegen diamagnetisch.

Nach den ausführlichen Untersuchungen von Cambi und Szegö³⁾ erfolgt im Sinne von Bose bei der Bindung von NO mit Eisen ein Eintritt von Elektronen in das 3 d-Niveau. Man unterscheidet im allgemeinen 1) Komplexe, in welchen durch Eintritt der von den Liganden gelieferten Elektronen in das 3 d-Niveau die magnetische Suszeptibilität des Zentralatoms eine bedeutende Änderung erfährt, wie in den erwähnten Nitroso-Verbindungen und 2) Komplexe, in denen das Metallatom die gleiche Suszeptibilität aufweist wie das in gleichem Oxydationsgrad vorliegende Ion, wo also das 3 d-Niveau keinerlei Veränderung in der Zahl der Elektronen erfährt.

Ähnlich wie NO sollte sich nach unserer Ansicht molekularer Sauerstoff in Verbindung mit Eisen verhalten. Beide Gase sind paramagnetisch, und ähnlich wie beim NO, wo das eine Elektron sich außerhalb eines Systems von 10 Elektronen befindet und sich deshalb wie ein Valenz-Elektron verhält, verhalten sich überraschender Weise zwei äußere Elektronen im Sauerstoff-Molekül.

Das vor 10 Jahren begonnene Studium über die Bedeutung der paramagnetischen Eigenschaften von molekularem Sauerstoff bei seiner Bindung mit Eisen⁴⁾ und die Bedeutung von Sauerstoff bei der Reduktion von Nitraten mit Ferrohydraten⁴⁾ führte uns in das große Gebiet der Eisenoxyde und Eisenoxyhydrate. Damals war dieses auch für großtechnische katalytische Prozesse so wichtige Gebiet kristallographisch und magnetisch noch wenig erforscht. Unsere diesbezüglichen Arbeiten der vergangenen 10 Jahre und die einschlägigen Arbeiten anderer Forscher wurden von Welo und dem Verfasser in den „Chemical Reviews“⁴⁾ unter dem Titel „Active iron I u. II“ zusammenfassend besprochen.

Die Beziehungen zwischen der Bildung von magnetischen Eisenoxyden bestimmter Kristallstruktur im Zusammenhang mit ihrer Entstehung aus

1) Nature **116**, 606 [1925].

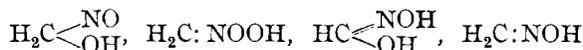
2) Phil. Mag. **6**, 481 [1928].

3) B. **66**, 656 [1933].

4) s. Literatur-Zusammenstellung in „Chemical Rev.“ Vol. **15**, No. 1, August 1934.

Wernerschen Komplexen, führte uns dazu, auch Metallkomplexverbindungen magnetometrisch zu untersuchen. Welo⁵⁾ hat eine große Reihe solcher sorgfältig gereinigter und analysierter Komplexverbindungen gemessen und neue Beobachtungen bei den Eisencyaniden und Eisennitrosoverbindungen gemacht, die uns hier besonders interessieren. Es war unser Bestreben, die Beziehungen zwischen dem magnetischen Verhalten und der inneren Elektronen-Struktur des Eisens auf chemische Reaktionen zu übertragen. Es ergab sich z. B., daß die diamagnetischen Pentacyaneisensalze für Eisen größere positive Residual-Susceptibilitäten als die Ferrocyanide gaben, und daß sie auch eine bedeutend größere chemische Reaktionsfähigkeit aufweisen als diese. Nitroprussnatrium liefert eine negative Susceptibilität für das zentrale Eisenatom, eine überraschende Ausnahme von allen anderen Eisen-(III)-cyaniden, die, wie erwähnt, durchweg paramagnetisch sind.

Am meisten interessieren uns im Zusammenhang mit licht-chemischen Vorgängen und Oxydations-Reaktionen die Eisen-Stickstoff-Verbindungen, vor allem die Nitrosokörper und die Cyanide. Wir legten dabei unser Hauptaugenmerk auf die von Angeli⁶⁾ beschriebene Stickstoffsäure, NOH, die wir durch Licht-Energie aus NO in Gegenwart von Formaldehyd in Form der Hydroxamsäure⁷⁾ gewonnen hatten. Wir erhielten die labile Stickstoffsäure sowohl bei der Reduktion von Nitraten und Nitriten, als auch bei der Oxydation von Ammoniak in Gegenwart von Formaldehyd oder Methylalkohol. Die photochemisch synthetisierten stickstoff-kohlenstoffhaltigen Verbindungen:



besitzen alle eine große Affinität zum Eisen, worauf schon K. A. Hofmann⁸⁾ aufmerksam gemacht hat. Gleichzeitig bilden sich durch weitere Licht-Umlagerungen Imino-Verbindungen und Cyanide, wodurch wir zu Atom-Konfigurationen der folgenden Art gelangen:



Sie zeichnen sich durch ihr besonderes komplexbildendes Vermögen mit Eisen und durch ihren starken Paramagnetismus aus⁹⁾.

Wie bereits erwähnt, ist die besondere Affinität von stickstoffhaltigen Verbindungen für Eisen schon beim Stickoxyd, NO, ausgeprägt. Cambi¹⁰⁾ hat diesbezüglich folgendes Reaktionsschema aufgestellt:



In diesem Zusammenhang ist besonders zu erwähnen, daß, wie wir gefunden haben, z. B. komplexe Eisen(II)- α , α' -dipyridylsalze, in denen das Eisen zweifellos an den Stickstoff gebunden ist, diamagnetisch sind, während Nitroso-phenyl-hydroxylamin-Eisen (Cupferron-Eisen) den Paramagnetismus des gewöhnlichen Ferri-Ions zeigt. In den Nitroso-hydroxyl-

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Angeli-Arndt, Samml. Chem. u. Chem.-techn. Vortr. 1908, XIII.

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. 26, 612 [1913].

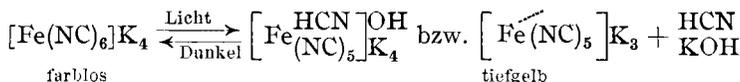
⁸⁾ A. 312, 1 [1900]; B. 46, 1459 [1913].

⁹⁾ Pascal, Rev. gén. Science July 1923.

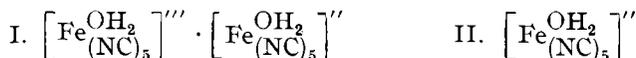
¹⁰⁾ L. Cambi u. A. Cagnasso, Atti Linc. Rend. [6] 11, 133 [1930].

aminen ist das Eisen an Sauerstoff gebunden, was wir durch eingehende Versuche mit Sicherheit festgestellt haben¹¹⁾. Im Dimethyl-glyoxim-Eisen sind dagegen die Stickstoffatome direkt an Eisen gebunden, diese Verbindung ist diamagnetisch¹²⁾.

Im Zusammenhang mit der magnetischen Bindungsart der CN-, NO- und NOH-Gruppen an Eisen steht auch ihre Licht-Absorption, worüber Cambi und Szegö¹²⁾ berichtet haben. Am besten läßt sich dieses Verhalten beim Ferrocyankalium demonstrieren¹³⁾, wo ebenfalls der Stickstoff der NC-Gruppe am Eisen sitzt, und wo es gelingt, die homöopolare Bindung einer NC-Gruppe unter dem Einfluß von Licht-Energie zu lösen, d. h. das NC abzu dissoziieren. Dieser im luft-freien System stattfindende Vorgang ist mit einer starken Änderung der Licht-Absorption verbunden, die der Bildung von Ferro-Aquosalz zuzuschreiben ist. In Formelbildern ergibt sich folgendes Schema:

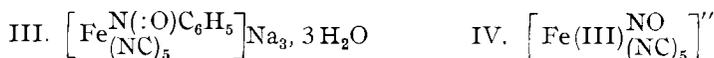


Im luft-haltigen System tritt die vorübergehende Bildung einer gelbgefärbten Peroxo-Verbindung auf; HCN wird zu HCNO oxydiert, und ebenso oxydiert sich das Eisen im Komplex. So wird ein Doppelsalz der Konstitution I gebildet, das, zum Unterschied von dem tief violett gefärbten Ferri-Aquosalz II, nur gelbbraun gefärbt ist. Wir sehen hier einen eklatanten Fall,



wie eine Änderung des normalen Zustandes der Elektronen-Bewegung im Eisenatom des Ferrocyanids mit der Änderung der Licht-Absorption des Moleküls verbunden ist. Damit in Zusammenhang steht der magnetische Zustand des Zentralatoms; je nachdem ob sich neue Elektronen-Paare im Komplex magnetisch koppeln oder ob ungepaarte Elektronen entstehen, ändert sich das magnetische Verhalten der Verbindung. Es wird vermindert, wenn komplex-gebundene Liganden die freien Elektronen magnetisch kompensieren, wodurch die Anzahl der Elektronen vermindert wird. Wegen der vermutlichen besonderen Rolle des Stickstoffs, die bei der Bindung mit Eisen im Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum diesem zufällt, wird auf die Arbeiten von Szegö und Ostinelli¹⁴⁾ verwiesen.

Die Veränderung der Licht-Absorption, Vertiefung der Farbe, ist besonders bei den komplexen Eisen-Cyan-Nitrosoverbindungen auffallend. So ist z. B. die vom Verf. zuerst hergestellte Verbindung III¹⁵⁾ tief violett-blau



gefärbt. In die gleiche Gruppe von Eisen-Nitrosoverbindungen gehören die besonders von Cambi¹⁶⁾ studierten rot bis rotviolett und blau gefärbten

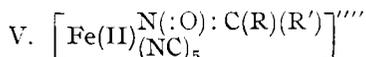
¹¹⁾ Chem. Rev., l. c. ¹²⁾ Haurowitz u. Kittel, B. **66**, 1046 [1933].

¹³⁾ Atti Linc. Rend. [6] **5**, I 636; Gazz. chim. Ital. **58**, 64 [1928].

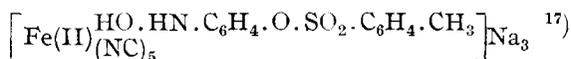
¹⁴⁾ Gazz. chim. Ital. **60**, 946 [1930]. ¹⁵⁾ B. **54**, 413 [1921].

¹⁶⁾ Gazz. chim. Ital. **61**, I 3 [1931].

Verbindungen, die bei der Einwirkung von Nitroprussinatium mit allen Stoffen eintritt, die die Gruppe $>CH_2$ mit beweglichen Wasserstoffatomen enthalten. Cambi und seinen Mitarbeitern gelang es, eine Anzahl der stark gefärbten Verbindungen zu isolieren und deren Natur aufzuklären. Nach Cambi bilden sich aus den betreffenden organischen Stoffen und IV tiefrote Komplexe der allgemeinen Formel V.



Das ersterwähnte Problem der Bindung eines Sauerstoff-Moleküls an 2-wertiges Eisen durch Elektronen-Paarung magnetischer Natur haben wir in einer früheren Arbeit behandelt, und in diesem Zusammenhang wird dort auch die Frage nach dem Mechanismus der durch Pentacyan-Eisenverbindungen katalysierten Oxydationen organischer Stoffe angeschnitten. Wir wiesen darauf hin, daß eine Eisen-Peroxo-Oxydation jener Art den Amin- bzw. Imino-Oxydationen gleichen dürften, wie sie mit Caroscher Säure seit langem bekannt sind, und die beim Anilin über Anilin-oxyd bzw. Phenyl-hydroxylamin zum Nitroso-benzol führten. Es wurde auf Grund unserer Kenntnisse über die Konstitution der tiefgefärbten stabilen Komplexe von Pentacyan-Eisen(II)-Salzen mit Nitrosoverbindungen vermutet, daß jene sowohl bei der Oxydation von offenen Amino- und Iminogruppen als auch bei der Oxydation von Ringstickstoffverbindungen (Pyrimidine und Hydantoine) auftretenden, intensiv scharlachroten und violetten Färbungen der Bildung von Nitrosogruppen enthaltenden Zwischenstufen zuzuschreiben sind, die zweifellos den Grad der Oxydation und die Selektivität ausschlaggebend beeinflussen können. Wir haben dort gezeigt, daß die Oxydation von *p*-Toluol-sulfonsäure-*m*-amino-phenyl-ester mit einem autoxydierten Ferro-Aquo-Salz zu einer faßbaren, tiefscharlachroten Zwischenverbindung von der folgenden Konstitution:



führt. Durch Einwirkung von Luft und Licht kann daraus die entsprechende freie Nitrosoverbindung gewonnen werden.

Damit war zum erstenmal demonstriert worden, daß die Oxydation der NH_2 -Gruppe in Gegenwart von Pentacyan-Eisen(II)-Verbindungen über Amin-oxyd- bzw. Hydroxylamin-Zwischenstufen führt. Ein zweiter ähnlicher Fall einer katalysierten Oxydation einer $-NH_2$ bzw. $=NH$ -Gruppe mittels autoxydierter Ferro-Aquo-Lösung ist die Bildung von Diuracil-pyridazin (Urindiazin) aus 5-Amino-uracil¹⁸⁾. Auch hier entsteht eine intensiv scharlachrot gefärbte Zwischenverbindung, die im Laufe der Oxydation und der Verdrängung des oxydablen Liganden aus dem Komplex einen Pyridazinring (VI) bildet. Das Diuracil-pyridazin zeichnet sich durch seine prachtvoll orange-farbene Fluoreszenz in alkalischer Lösung aus und gleicht in mancher Hinsicht den natürlichen gelben Pigmenten. Zur weiteren Aufklärung der intermediären Einlagerungs-Verbindungen des erwähnten Oxydationsprozesses verwandten

¹⁷⁾ B. **62**, 2699 [1929].

¹⁸⁾ Journ. biol. Chem. **71**, 497 [1927].

Ring am Kohlenstoffatom 5 ein Wasserstoffatom durch die Gruppen Phenyl, H, CH₃, Benzyl substituiert und nunmehr die katalytische Oxydation der verschiedenen Verbindungen quantitativ bestimmt. Es ergab sich in der Tat, daß mit zunehmender Elektronegativität der Gruppen, d. h. mit der Zunahme ihres metallischen Charakters, die katalytische Oxydations-Wirkung, d. h. die Aufnahme von molekularem Sauerstoff, entsprechend vermindert wurde²⁰). Durch die benachbarten Gruppen wird das reaktionsfähige Stickstoffatom anti-reaktiv beeinflußt und die Anlagerung des Stickstoffs an das zentrale Eisenatom gehemmt. Ein derartiger Hemmungsprozeß läßt sich durch Farbenreaktionen mit Pyridin und α -Picolin augenscheinlich demonstrieren²¹). Wir haben auch bei einem biologischen Prozeß den hemmenden Einfluß der elektronegativen CH₃-Gruppen auf benachbarte Stickstoffatome zeigen können²²). Wir haben bisher nicht versucht, das Zwischenprodukt der Oxydation von Hydantoin mit autoxydierter Ferro-Aquo-Lösung zu fassen. Wir vermuten, daß das oxydierte Hydantoin (XVII) dem Porphyrin-oxid (XVI) ähnlich konstruiert ist²³).



Aus den erwähnten Beispielen ist zu ersehen, daß ähnlich der Imino-gruppe auch ringförmige Stickstoff-Verbindungen mittels Ferro-Aquo-Salz und Luft katalytisch oxydiert werden, vorausgesetzt, daß wenigstens ein Stickstoff Affinität zum zentralen Eisenatom besitzt. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß weder Glycyl-glycin-anhydrid, noch Glycyl-glycin mit autoxydierter Ferro-Aquo-Lösung Farbenreaktionen geben oder sonstige oxydativ verändert werden²⁴).

Durch alle diese Versuche wird unsere Ansicht gestützt, daß bei der katalytischen Oxydation von stickstoff-haltigen Stoffen mit Pentacyan-Eisen(II)-Verbindungen die intermediär auftretenden, intensiv gefärbten, labilen Zwischen-Verbindungen Nitroso-Eisenverbindungen sind, die einen tiefgehenden Einfluß auf den magnetischen Zustand des Zentralatoms ausüben und auch im Oxydations-Mechanismus eine Rolle spielen. Von der weiteren magnetometrischen Verfolgung der Oxydations-Prozesse im allgemeinen und der biologischen im speziellen dürfte manches Neue zu erwarten sein.

Stockholm, Biochem. Institut d. Universität.

²⁰) Journ. biol. Chem. **75**, 247 [1927]; s. dort die Kurven.

²¹) B. **54**, 413 [1921].

²²) Biochem. Ztschr. **83**, 6 [1917]; Dermatol. Wochenschr. **68**, 49 [1919].

²³) Piloty, B. **36**, 1283 [1903]. ²⁴) Journ. biol. Chem. **75**, 247 [1927].