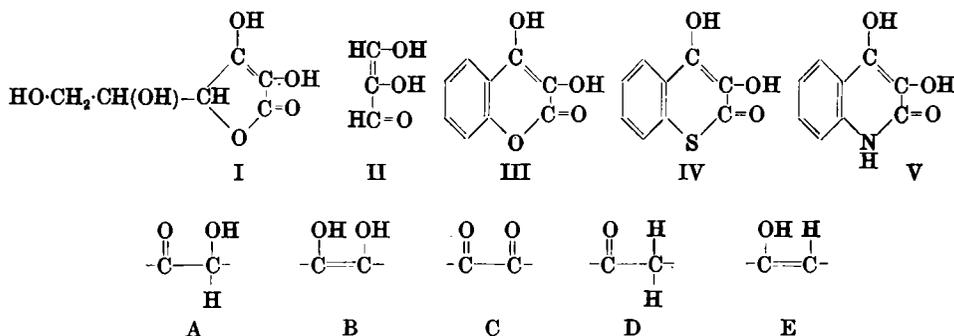


47. Fritz Arndt, Lotte Loewe und Ertugrul Ayça: Oxydationsgeschwindigkeiten von Endiolen

[Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Universität Istanbul
(Eingegangen am 27. November 1950)]

Die Geschwindigkeiten der Oxydation von Ascorbinsäure, Redukton, Cumarindiol, Thiacumarindiol und Carbostyrildiol durch Tillmans Reagens, Eisen(III)-Salz und Jod unter verschiedenen Bedingungen werden verglichen und die Kinetik dieser Reaktionen sowie ihr Zusammenhang mit der Konstitution der untersuchten Endiole erörtert.

Die vorliegende vergleichende Untersuchung wurde an folgenden Endiolen durchgeführt: Ascorbinsäure (I), Redukton (II), Cumarindiol (III), Thiacumarindiol (IV) und Carbostyrildiol (V).



Die Endiol-Gruppe¹⁾ B ist die Enol-Form der α -Oxy-keto- oder α -Oxy-aldehyd-Gruppe A. Sie unterscheidet sich von gewöhnlichen Enolen E, die nur an einem Ende der C=C-Doppelbindung eine Oxygruppe tragen, durch ausgesprochenere Acidität (Endiole, welche neben der Endiolgruppe noch eine Carbonylgruppe tragen, sind Säuren von der Stärke der Essigsäure) und durch leichte Oxydierbarkeit zur α -Dicarbonylgruppe C und daher eine charakteristische Reduktionswirkung, z. B. gegenüber Jod, Tillmans Reagens („TR“, Dichlorindophenol), dreiwertigem Eisen usw.

Die konstitutiven Bedingungen, unter denen die Gruppe A in die Endiolgruppe B übergeht, sind im wesentlichen die gleichen wie für die Enolisierung der Gruppe D zum gewöhnlichen Enol E: beide enolisieren nur, wenn dadurch ein im weiteren Sinne konjugiertes System zustande kommt und somit Resonanzenergie frei wird. Einfache Ketonen wie Oxyaceton und Dioxyaceton, oder einfache α -Oxy-aldehyde wie Glykolaldehyd, gehen nicht von selbst, d. h. unter Wanderung eines Protons vom Kohlenstoff an Sauerstoff und Leistung von prototroper Arbeit, in freie Endiole über. Nur in alkalischer Lösung kann, unter Fortnahme des Protons durch OH^\ominus -Ionen, ein Endiolat-Anion entstehen, welches dann in der alkalischen Lösung die typischen Reduktionswirkungen zeigt²⁾. Frei-

¹⁾ Eine vortreffliche Zusammenfassung des gegenwärtigen Standes der Endiolchemie findet sich in der Monographie von H. von Euler „Reduktone“, Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 50 (Stuttgart 1950).

²⁾ Siehe H. v. Euler „Reduktone“, S. 5-7.

willige Enolisierung zum „freien“ Endiol unter Leistung von prototroper Arbeit tritt dagegen ein, wenn neben der Gruppe A eine Carbonylgruppe steht, deren Doppelbindung als Konjugationspartner für die C=C-Doppelbindung der Endiolgruppe fungieren kann. Ein Carboxyl-Carbonyl, dessen elektromerer Effekt am geringsten ist, genügt in offener Kette nicht, um vollständige Enolisierung zu einem stabilen Endiol zu bewirken: Oxybrenztraubensäure enolisiert im freien Zustande nicht zu Dioxyacrylsäure³⁾; 2,3-Dioxy-crotonensäureester entsteht bei der Oxydation von Acetessigester mit Benzopersäure als instabiles Endiol, das ganz oder teilweise in Oxy-keto-acetessigester übergeht⁴⁾. In alicyclischen Ringen von nicht zu hoher Gliederzahl genügt dagegen die Nachbarschaft von Lacton-(d. h. Carboxyl-)Carbonyl, um vollständige Enolisierung zu einem stabilen Endiol zu bewirken: das Lacton der α -Keto-l-gulonsäure enolisiert vollständig zu dem Endiol Ascorbinsäure (I), und das gleiche gilt für Oxytetronsäure⁵⁾. Diese Verstärkung der Enolisierungstendenz durch bloßen cyclischen Bau als solchen, ohne irgendwelche cyclische Mesomerie, beruht auf dem Schwarzenbachschen „sterischen Effekt“⁶⁾, von B. Eistert „Mobilitäts-Faktor“ genannt: in offener Kette ist das Zustandekommen der enolischen C=C-Doppelbindung mit einer Verminderung der Mobilität der Molekelteile gegeneinander verbunden, und dies wirkt der Enolisierung entgegen; bei Ringen fällt dieser hemmende Faktor weg, weil der Ring ohnehin starr ist.

Aldehyd-Carbonyl, dessen elektromerer Effekt am größten ist, bewirkt auch in offener Kette vollständige Enolisierung der Gruppe A zur Endiolgruppe B. Dieser Fall liegt vor bei dem einfachsten Endiol, dem Triose-reduktion (II) von H. v. Euler und C. Martius⁷⁾.

Eine stärkere „elektromere Hilfe“ für die Endiolisierung als durch eine benachbarte Carbonylgruppe wird durch eine aromatische Mesomerie geleistet, welche unter Beteiligung der endiolischen C=C-Doppelbindung zustande kommt. Ebenso wie Cyclohexadienon vollständig zu Phenol enolisiert, tritt auch α -Oxy-cyclohexadienon ausschließlich als Brenzcatechin auf. Bei den heterocyclischen Verbindungen III, IV und V wirken also folgende Faktoren für die vollständige Endiolisierung zusammen: einmal die benachbarte Carbonylgruppe im Verein mit cyclischem Bau als solchem, zweitens die aromatische Mesomerie, die auch in solchen Systemen vorhanden ist⁸⁾, wenn sie auch geringer ist als die des Benzolringes im Brenzcatechin.

Oxydation der Endiolgruppe

Dieselbe Mesomerie-Beteiligung der Endiol-Doppelbindung, welche den Übergang von Gruppe A in B ermöglicht, wirkt nun aber der Oxydation von Gruppe B zu C, d. h. der Reduktionswirkung der Endiolgruppe, entgegen: denn bei dieser Oxydation wird ja das mesomerie-beteiligte Elektronenpaar fortgenommen. Besonders im Falle des Brenzcatechins wird hierdurch die reduzierende Wirkung stark herabgesetzt, weil bei der Oxydation zu *o*-Chinon der ausgesprochen aromatische Zustand des Benzolrings zerstört werden muß. Bereits v. Euler⁹⁾ hat festgestellt, daß Brenzcatechin Lösungen von TR aus dem genannten Grunde viel langsamer entfärbt als offene Endiole.

Da der aromatische Zustand in den Ringsystemen III, IV und V schwächer ist als im Brenzcatechin, so war theoretisch zu erwarten, daß bei ihnen der mesomere „Schutz“ gegen Oxydation erheblich geringer ist, aber in der Reihen-

³⁾ H. v. Euler, „Reduktone“, S. 8.

⁴⁾ P. Karrer, J. Kebrle u. R. M. Thakkar, *Helv. chim. Acta* **33**, 1711 [1950].

⁵⁾ F. Micheel u. F. Jung, *B.* **66**, 1291 [1933].

⁶⁾ G. Schwarzenbach u. E. Felder, *Helv. chim. Acta* **27**, 1706 [1944].

⁷⁾ *A.* **505**, 73 [1933].

⁸⁾ Siehe hierzu allgemein: F. Arndt, *Angew. Chem.* **61**, 397–400 [1949].

⁹⁾ H. v. Euler, „Reduktone“, S. 26, 41.

folge III, IV, V zunimmt, weil die Beteiligung eines Hetero-Ringatoms an aromatischer Mesomerie in der Reihenfolge O, S, N zunimmt.

In der Ascorbinsäure (I) andererseits besteht das konjugierte System nur aus der C=C-Doppelbindung und Carboxyl-Carbonyl. Daß dieser schwache Konjugationseffekt überhaupt zu vollständiger Endiolisierung genügt, liegt, wie oben erörtert, an dem Fehlen des Mobilitäts-Faktors. Da dies aber ein sterischer und kein elektronischer Effekt ist, so bewirkt er keinen Schutz gegen Oxydation. Es ist daher theoretisch zu erwarten, daß Ascorbinsäure (I) von den obigen fünf Endiolen am leichtesten oxydierbar ist.

Die unten angegebenen Messungen mit TR und Eisen(III)-Salz bestätigen diese Erwartungen für die Endiole I, III, IV und V; so sehr auch die zur vollständigen Reduktion erforderliche Zeit von der Gesamtkonzentration, dem Lösungsmittel und dem Verhältnis Endiol: Oxydationsmittel abhängt, so ordnen sich doch diese vier Endiole unter vergleichbaren Bedingungen stets in diese Reihenfolge ein.

Für Redukton (II) läßt sich theoretisch nicht abschätzen, wie sich die Resonanzenergie seines aus C=C-Doppelbindung und Aldehyd-Carbonyl bestehenden konjugierten Systems zu der Resonanzenergie der Ringe in III, IV und V verhält und wie sich daher II in die obige Reihe einordnen sollte. Aber jedenfalls läßt sich folgendes sagen: falls die Formel II die Feinstruktur des Reduktions vollständig und unabhängig vom Medium wiedergibt, so müßte sich II an eine bestimmte Stelle der Reihe einordnen und diese Einreihung müßte – *ceteris paribus* – unter allen Versuchsbedingungen die gleiche sein.

Über die Reduktion von TR zur Leukoverbindung liegt ein umfangreiches Schrifttum vor, und die Kinetik dieser Reaktion mit Endiolen ist klar: die zur vollständigen Entfärbung von TR erforderliche Zeit ist um so länger, je mehr die davon auf einmal zugesetzte Menge sich der dem Endiol äquivalenten Menge nähert. Beim Titrieren mit TR werden also die davon sukzessiv zugesetzten Mengen schrittweise langsamer reduziert, was der Kinetik einer dimolekularen Reaktion entspricht. Im übrigen ist die Reaktion zwischen Endiol und TR in Alkohol erheblich langsamer als in Wasser. Schwaches Ansäuern, das (in Wasser bei pH 6–5.5) die blaue Farbe des TR nach Rot umschlagen läßt, bewirkt in Alkohol für geringe Mengen von TR eine Verlangsamung, dagegen für größere, der Äquivalenz sich nähernde Mengen eine Beschleunigung der Reaktion; daher ist ein flottes Zuende-Titrieren in Alkohol nur bei schwachem Ansäuern möglich.

Für die Reaktion von Endiolen mit Eisen(III)-chlorid dagegen liegen bisher nur qualitative Angaben vor. Daher muß auf diese Reaktion zunächst näher eingegangen werden.

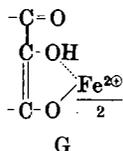
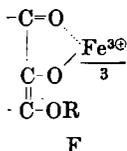
Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion der Endiole

Viele Endiole geben in alkoholischer, z. Tl. auch in wäßriger Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine intensive blaue bis grüne Farbe, die aber mehr oder weniger schnell verschwindet, indem das Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert, das Endiol zur Dicarbonylverbindung oxydiert wird. In dieser Hinsicht ist ein Mol.

Endiol zwei $\text{Fe}^{3\oplus}$ äquivalent; ist die Menge an $\text{Fe}^{3\oplus}$ geringer, so ist die Entfärbung dadurch gegeben, daß alles Eisen zu $\text{Fe}^{2\oplus}$ reduziert ist.

Zu erörtern sind zwei Fragen: 1.) Welches ist das gefärbte Gebilde? 2.) Welches ist die Kinetik der zum Verschwinden der Farbe führenden Redox-Reaktion?

1.) Es ist vermutet worden¹⁰⁾, daß das Auftreten der intensiven Farbe als solches bereits auf einem Redox-Prozeß, nämlich auf der Bildung eines merichioniden Chinhydron-Eisenkomplexes aus den Formen B und C beruhe. Für die tiefblauen bis grünen Färbungen der freien Endirole mit Eisen(III)-chlorid trifft dies aber nicht zu. Denn das in der vorstehenden Abhandlung¹¹⁾ beschriebene 3-Oxy-4-methoxy-cumarin gibt in Alkohol mit Eisen(III)-chlorid genau die gleiche tiefblaue Farbe wie das Cumarindiol (III) selbst, ebenso auch 3-Oxy-2-methoxy-chromon¹²⁾, wo die Färbung mehr grünblau ist; nur verschwinden diese Färbungen nicht, weil eben keine oxydierbare freie Endiolgruppe vorhanden ist. Dagegen gibt 4-Oxy-3-methoxy-cumarin, in welchem die freie Oxygruppe nicht der Carbonylgruppe benachbart ist, keine derartige Farbreaktion. Offenbar wird also



diese Farbreaktion, welche die gewöhnlicher Enole an Intensität übertrifft, von einer enolischen Oxygruppe gegeben, die in α -Stellung zu einer Carbonyl- oder einer zweiten Oxygruppe steht. Man kann annehmen, daß es sich um Bildung eines Komplexes aus $\text{Fe}^{3\oplus}$ und drei Enol-Anionen nach dem Koordinationsprinzip F handelt. Da der Monomethyläther des Reduk-

tions, dessen Konstitution von v. Euler¹³⁾ bisher offengelassen wurde, die typische tiefblaue Farbe gibt, so ist anzunehmen, daß er die Methoxygruppe am endständigen Kohlenstoff trägt, ebenso wie der Monomethyläther der Reduktinsäure¹⁴⁾.

Alkoholische Endiol-Lösungen, die durch Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch gemacht worden sind, geben mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv violette Färbung, die längere Zeit beständig ist¹⁰⁾. Da die gleiche Erscheinung auch eintritt, wenn an Stelle von Ammoniak sehr verdünnte Natronlauge verwendet wird, so kann es sich nicht um Enamin-Bildung¹⁰⁾ handeln. Im übrigen bildet sich hier keine Lösung, sondern ein tiefgefärbter Niederschlag, der nur manchmal z.Tl. kolloidal gelöst bleibt. Die oben erwähnten Oxymethoxy-Verbindungen geben dagegen in schwach alkalischer alkoholischer Lösung nur einen braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd oder basischem Salz, ebenso wie gewöhnliche Enole; die Farberscheinung in schwach alkalischer alkoholischer Lösung ist also an das Vorhandensein einer freien, oxydierbaren Endiolgruppe gebunden, und man kann daher annehmen, daß es sich hier tatsächlich um Bildung merichionider Eisensalze handelt¹⁵⁾, etwa vergleichbar dem violetten Bariumsalz des Alloxanthins.

2.) Die zum Verschwinden der Farbe führende Redox-Reaktion verläuft, ebenso wie die mit TR, in wäßriger Lösung erheblich schneller als in alkoholischer; daher lassen sich Zeitmessungen bei langsam reduzierenden Endiolen wie V am besten in wäßriger, bei schneller reduzierenden wie II und III am besten in alkoholischer Lösung durchführen. Bei Ascorbinsäure (I) verläuft die Redox-Reaktion in allen Fällen so schnell, daß überhaupt keine Farbe sichtbar wird. Die Kinetik der Redox-Reaktion mit Eisen(III)-Salz ist völlig

¹⁰⁾ B. Eistert, Arkiv för Kemi 2, Nr. 6, 131 [1949].

¹¹⁾ B. 84, 329 [1951].

¹²⁾ B. 84, 327 [1951].

¹³⁾ H. v. Euler u. C. Martius, A. 505, 85 [1933]; „Reduktone“, S. 12.

¹⁴⁾ T. Reichstein u. R. Oppenauer, Helv. chim. Acta 17, 391 [1934].

¹⁵⁾ Vergl. L. Michaelis u. S. Granick, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 624 [1948]; R. Criegee u. K. Klonk, A. 564, 4 [1949].

anders als mit TR. Die zum Verschwinden der Farbe (in einer Stickstoff-Atmosphäre) erforderliche Zeit nimmt mit der Menge des auf einmal zugesetzten Eisen(III)-Salzes nicht zu, sondern im Gegenteil sehr stark ab. Vermischt man z. B. eine $m/1000$ Endiol-Lösung in getrennten Gläsern mit $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und 1 Äquiv. Eisen(III)-chlorid, so vergeht in jedem Glase eine bestimmte, gut reproduzierbare Zeit bis zum Verschwinden der Färbung, und diese wird in der angegebenen Reihenfolge der Gläser in großen Sprüngen kürzer. Setzt man dagegen z. B. zunächst $\frac{1}{4}$ Äquiv. zu, wartet das Verschwinden der Färbung ab und gibt erst dann das zweite Viertel an Äquiv. Eisen zu, so ist nun die Zeit bis zum Verschwinden der Farbe nicht nur sehr viel kürzer als für das erste Viertel Äquiv., sondern auch als die für ein auf einmal zugegebenes halbes Äquivalent. Die Gesamtheit dieser Erscheinungen zeigt, daß das zuerst entstehende zweiwertige Eisen katalytisch wirkt und die weitere Oxydation von Endiol durch noch vorhandenes dreiwertiges Eisen beschleunigt. Es überlagern sich hier also mehrere Zeitfunktionen: je größer die Anfangskonzentration an Eisen(III) ist, desto mehr Eisen(II) wird sich nach dem Massenwirkungsgesetz im ersten Zeitintervall bilden, desto stärker wird also der weitere Verlauf katalytisch beschleunigt. Es ist daher klar, daß die Reaktionen der verschiedenen Endiole mit Eisen(III)-Salz nur verglichen werden können, wenn die Gesamtkonzentrationen und die relativen Mengen von Eisen(III) genau dosiert sind. Zutritt von Luftsauerstoff dagegen spielt nach unseren Erfahrungen dabei keine merkbare Rolle.

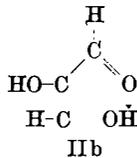
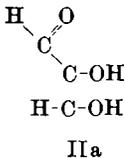
Vergleich der Endiole I–V

Die im Versuchsteil angegebenen Messungen der Zeit, die unter den verschiedensten Bedingungen und relativen Konzentrationen zur Entfärbung von TR bzw. zum Verschwinden der Eisen(III)-Färbung erforderlich ist, zeigen, daß diese Zeiten für die Endiole I, III, IV und V unter gleichen Bedingungen stets in dieser Reihenfolge zunehmen, mit steigender Konzentration an Endiol abnehmen und gegenüber Eisen(III) stets in etwa gleicher Weise der obigen selbstkatalytischen Kinetik folgen. Ausgenommen ist nur die Reaktion von III und IV mit TR in sehr verdünnter wäßriger Lösung; hierüber siehe am Schluß der Abhandlung.

Eine Sonderstellung dagegen nimmt Redukton (II) ein. Gegenüber TR in sehr verdünnter wäßr. und alkohol. Lösung steht es ganz oder nahezu am Ende der Reihe, d. h. es reduziert von allen fünf Endiolen am langsamsten; in $n/10$ alkohol. Lösung dagegen nähert es sich dem Cumarindiol (III). Wird zu der $m/1000$ alkohol. Lösung ein Tropfen Eisessig zugesetzt, was die Reihenfolge der anderen Endiole nicht ändert, so steht Redukton nunmehr zwischen III und IV (Thiacumarindiol), d. h. es reduziert TR immer noch langsamer als I und III, aber schneller als IV und V (Carbostyryldiol). Das Verschwinden der Eisen(III)-Färbung erfolgt bei Redukton in verd. wäßriger Lösung praktisch ebenso schnell wie bei I, d. h. die Färbung tritt gar nicht auf, während sie bei III immerhin einen Augenblick sichtbar ist; hier steht also Redukton ganz oder nahezu am Anfang der Reihe. In alkohol. Lösung hängt die Reaktion mit Eisen(III) weitgehend von der Konzentration ab: in $m/1000$ Lösung

bei Verwendung von nur $\frac{1}{4}$ Äquiv. Eisen(III) reduziert Redukton etwa ebenso schnell wie Cumarindiol, dagegen in $m/_{100}$ Lösung erheblich schneller als dieses¹⁶⁾; setzt man dagegen ein ganzes Äquiv. Eisen(III) zu, so reduziert Redukton dieses in $m/_{1000}$ Lösung beträchtlich langsamer als Cumarindiol, und auch in $m/_{100}$ Lösung noch merklich langsamer.

Das Redukton (II) muß also gegenüber Oxydation einen „Schutz“ besitzen, der gegenüber TR durch Vergrößerung der Konzentration oder durch schwache Säurewirkung vermindert wird, während er gegenüber Eisen(III) in wäßriger Lösung ganz versagt, in alkoholischer Lösung bei großer Verdünnung noch ziemlich wirksam ist, bei steigender Konzentration dagegen zurücktritt. Außerdem ist die durch das zuerst entstehende Eisen(II) bewirkte Katalysierung der weiteren Oxydation beim Redukton zwar vorhanden, aber geringer als bei den anderen untersuchten Endiolen.



Diese Sonderstellung des Reduktions wird verständlich, wenn man in Betracht zieht, daß von den fünf Endiolen I–V nur Redukton (II) eine offene Kette besitzt und daher die beiden Oxygruppen in *cis*- und *trans*-Stellung zueinander tragen kann;

es sind also zwei stereomere Formen möglich, IIa und IIb, von denen IIb chelatisiert sein kann.

Auf die Möglichkeit der Chelat-Form IIb ist von dem einen von uns schon früher hingewiesen worden¹⁷⁾. Nimmt man an, daß in Chelatringen über das Brückenproton hinweg ein elektronischer Ausgleich stattfinden kann, so würde in IIb kein Unterschied mehr zwischen den beiden endständigen Kohlenstoffatomen bestehen.

Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß die Chelat-Form IIb nur unter gewissen Bedingungen im Gleichgewicht mit der *cis*-Form IIa und der nicht-chelatisierten *trans*-Form auftreten kann, wobei die Bezeichnungen *cis* und *trans* die Stellung der beiden OH-Gruppen zueinander bezeichnen. Das feste Redukton als solches kann keinen Chelatingring enthalten, da die freie mittelständige Oxygruppe in IIb, die auch noch ausgeprägt sauer ist, von Molekel zu Molekel die Chelatbrücke wieder aufbrechen würde¹⁸⁾. In hinreichend verdünnter Lösung dagegen, d. h. mit wachsendem mittleren Abstand zwischen den Reduktonmolekeln, könnte sich im Gleichgewicht mit den anderen Formen mehr oder weniger Chelat-Form IIb bilden, und da diese ein „quasi-aromatisches“ System darstellt, so ließe sich der „Schutz“ gegenüber TR und dessen Verminderung durch Säurewirkung verstehen, da ja fremde Säure ebenfalls den Chelatingring öffnet. Mit Fe^{3+} könnte die Chelat-Form IIb keinen farbigen Komplex nach F bilden, da das Carbonyl-Sauerstoffatom im Chelatingring fest-

¹⁶⁾ Da dies die Bedingungen sind, die bei dem üblichen Testversuch mit Eisen(III)-chlorid obwalten, so wurde früher (Bull. Fac. Méd. Istanbul 12, 33 [1949]) angegeben, daß beim Redukton die Eisen(III)-Färbung schneller verschwinde als bei Cumarindiol.

¹⁷⁾ Siehe H. v. Euler „Reduktone“, S. 11 und B. Eistert, Arkiv för Kemi 2 Nr. 6, 132 [1949].

¹⁸⁾ Wäre Redukton als solches die Chelat-Form IIb, so würde es von Diazomethan zuerst an der freien, mittelständigen Oxygruppe methyliert werden, was, wie im Text gezeigt, nicht der Fall ist.

gelegt wäre; es leuchtet daher ein, daß $\text{Fe}^{3\ominus}$ -Ionen entchelatisierend wirken zugunsten der Bildung des farbigen Komplexes nach F. In Wasser, welches seinerseits ebenfalls entchelatisierend wirkt, versagt daher der durch Chelatisierung bewirkte Schutz gegen Oxydation durch $\text{Fe}^{3\ominus}$ vollkommen, in Alkohol ist er bei großer Verdünnung noch wirksam, nimmt aber mit steigender Konzentration, d. h. stärkerer gegenseitiger Einwirkung der Reduktonmolekeln, ab. Die Tatsache, daß die durch $\text{Fe}^{2\ominus}$ bewirkte katalytische Beschleunigung der Oxydation beim Redukton in alkoholischer Lösung geringer ist als bei den cyclischen Endiolen, läßt sich in diesen Zusammenhang wie folgt einordnen: Die Bildung eines Komplexes nach G ist von II b aus ebenfalls nicht möglich; andererseits ist die Neigung zur Komplexbildung bei Eisen(III) größer als bei Eisen(II), daher wird der entchelatisierte Anteil des Reduktions von dem $\text{Fe}^{3\ominus}$ nach F beansprucht und die Wirkung des $\text{Fe}^{2\ominus}$ nach G zurückgedrängt.

Titrationen von Cumarindiol (III), Thiacumarindiol (IV) und Carbostyrildiold (V)

III und IV sind in wäßriger Lösung bei 0° mit Jod ebenso titrierbar wie Ascorbinsäure (I). Titration mit TR ist in $m/100$ Lösung nicht durchführbar, da tiefgefärbte Niederschläge auftreten; in $m/100$ alkohol. Lösung lassen sich beide ebenso titrieren wie Ascorbinsäure. In $m/1000$ wäßriger Lösung verbrauchen III und IV nicht ein, sondern zwei Äquiv. TR-Lösung. Vermutlich tritt nach Oxydation der Endiolgruppe Ringöffnung und entcarboxylierende Oxydation zur *o*-Oxy-phenyl-glyoxylsäure ein. Der Mehrverbrauch von TR hat zur Folge, daß z. B. $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{4}$ Äquiv. TR hier noch weit vom Endpunkt entfernt sind und daher viel schneller entfärbt werden als von Ascorbinsäure. V verbraucht in allen Fällen die letzten Anteile der äquiv. Menge so langsam, daß man nicht mehr von Titration sprechen kann.

Beschreibung der Versuche

A) Ausgangsstoffe

Eine Probe von reinem Redukton (II) wurde von Hrn. Prof. von Euler freundlich zur Verfügung gestellt. Cumarindiol (III) und Thiacumarindiol (IV) sind in den voranstehenden Abhandlungen beschrieben¹⁹⁾.

Carbostyrildiold (V) wurde nach A. v. Baeyer und B. Homolka²⁰⁾ dargestellt; aus Eisessig farblose glänzende Kriställchen. Die Lösung in verd. Lauge zeigt die von den Autoren angegebene blaue Farbe nur i. Ggw. von Eisenspuren; andernfalls ist die Lauge gelb, ebenso wie die von III und IV. Über die Tautomerie-Verhältnisse des Carbostyrildiols sowie des 4-Oxy-carbostyrils wird später berichtet²¹⁾. Obschon 4-Oxy-carbostyril häufig als 2.4-Dioxy-chinolin, Carbostyrildiold (V) häufig als 2.3.4-Trioxy-chinolin bezeichnet wird, liegen doch für das Auftreten solcher Lactim-Formen keine Anzeichen vor. Trotzdem ist der Chinolonring in ihnen aromatisch⁸⁾.

Für die wäßr. Lösungen wurde ausgekochtes und in Stickstoff erkaltetes dest. Wasser benutzt, für die alkohol. Lösungen ebenso vorbehandelter reiner absol. Alkohol (Merck). Bei Benutzung von Handels-Alkohol können u. U. erhebliche Inhibitor-Wirkungen auftreten.

B) Redox-Zeiten mit Eisen(III)-chlorid

1.) Alkoholische Lösungen, Versuchstemp. 20–21°

2 ccm $m/1000$ ($n/500$) Endiol-Lösung unter Stickstoff schnell vermischt mit 0.05 ccm $n/50$ FeCl_3 -Lösung = $\frac{1}{4}$ Äquiv., 0.1 ccm = $\frac{1}{2}$ Äquiv., 0.15 ccm = $\frac{3}{4}$ Äquiv. und 0.20 ccm = 1 Äquiv.

¹⁹⁾ B. 84, 319, 329 [1951].

²⁰⁾ B. 16, 2218 [1883].

²¹⁾ Kurze vorläufige Mitteil. s. Chemistry and Industry 1950, 465.

Eine Färbung ist bei Ascorbinsäure (I) niemals sichtbar; bei Redukton (II) und Cumarindiol (III) ist sie hellblau, bei Carbostyrildiol (V) tiefblau, bei Thiacumarindiol (IV) dunkelgrün. Zeit bis zum Übergang dieser Färbungen in Farblos oder Schmutzig-Gelb:

	¼ Äquiv.	½ Äquiv.	¾ Äquiv.	1 Äquiv.
II	8 Min.	4 Min.	1–2 Min.	22–25 Sek.
III	10 Min.	2½ Min.	11–12 Sek.	4 Sek.
IV	bleibt stehen	50 Min.	6 Min.	etwa 1 Min.
V	bleibt stehen	bleibt stehen	etwa 20 Min.	etwa 4 Min.

2 ccm $m/1000$ Lösung von III mit ¼ Äquiv. FeCl_3 : wie oben in 10 Min. farblos, nach weiterem Stehen schwach violett.

Bei Wiederholung des Versuchs und Zugabe von ¼ Äquiv. zu der entfärbten Lösung: keine Blaufärbung, sofort schwache Violettärbung.

2 ccm $m/1000$ Lösung von III mit ½ Äquiv. FeCl_3 : wie oben blaue Färbung nach 2½ Min. verschwunden; sofort ¼ Äquiv. FeCl_3 zugegeben: ohne Blaufärbung sofort schwach violett.

2 ccm $m/1000$ Lösung von II mit ¼ Äquiv. FeCl_3 : wie oben blau und nach 8 Min. hellgelb.

Mit ½ Äquiv. FeCl_3 wie oben nach 4 Min. hellgelb; dann noch ¼ Äquiv. FeCl_3 zugesetzt: blaue Färbung nach 2 Sek. verschwunden (gegenüber 1–2 Min. bei sofortigem Zusatz von ¾ Äquiv.).

2 ccm $1/750$ m Lösung von II, d.h. 1½ Äquiv. Redukton: mit ½ Äquiv. FeCl_3 blau, in 7½ Min. entfärbt.

Diese Lösung enthielt nunmehr 1 Äquiv. Redukton und ½ Äquiv. $\text{Fe}^{2\oplus}$; dazu ¼ Äquiv. FeCl_3 : blaue Färbung, diese nach 7 Sek. verschwunden, gegenüber 8 Min. ohne $\text{Fe}^{2\oplus}$.

2 ccm $m/750$ Lösung von II mit ¾ Äquiv. FeCl_3 : blaue Färbung in 4 Min. verschwunden; dazu ¼ Äquiv. FeCl_3 : keine Blaufärbung.

2 ccm $m/100$ (also zehnmal stärkere) Lösung mit 0.05 ccm $n/5$ FeCl_3 -Lösung = ¼ Äquiv., 0.1 ccm = ½ Äquiv., 0.15 ccm = ¾ Äquiv., 0.2 ccm = 1 Äquiv., Zeit bis zum Verschwinden der indigoblauen Färbung:

	¼ Äquiv.	½ Äquiv.	¾ Äquiv.	1 Äquiv.
II	30 Sek.	28 Sek.	10–12 Sek.	5 Sek.
III	10 Min.	2 Min.	12–14 Sek.	1–2 Sek.

Alle angegebenen Versuche zeigen, daß die Katalyse durch das zuerst entstehende $\text{Fe}^{2\oplus}$ beim Redukton (II) schwächer ist als bei den anderen Endiolen. Die letzte Zusammenstellung zeigt, daß in der weniger verd. alkohol. Lösung Redukton (II) an sich schneller reduziert als Cumarindiol (III), dies aber bei Verwendung eines ganzen Äquiv. FeCl_3 durch die stärkere Katalyse bei III überkompensiert wird.

2.) Wäßrige Lösungen, Versuchstemp. 22°

2 ccm $m/1000$ Lösung von II mit ¼, ½, ¾ und 1 Äquiv. FeCl_3 : in keinem Falle blaue Färbung.

Gleiche Versuchsansätze mit III: bei ¼ Äquiv. FeCl_3 blaue Färbung einen Augenblick sichtbar, mit mehr FeCl_3 keine blaue Färbung.

Gleiche Versuchsansätze mit IV: in allen Fällen tiefgrüner Niederschlag, der z.Tl. kolloidal gelöst blieb, z.Tl. ausflockte.

Gleiche Versuchsansätze mit V: mit ¼ Äquiv. FeCl_3 blaue Farbe nach 4 Stdn. verschwunden, mit ½ Äquiv. nach 4 Min., mit ¾ Äquiv. nach 1 Min., mit 1 Äquiv. nach ½ Min.

Der Versuch wird mit ½ Äquiv. FeCl_3 wiederholt und nach Verschwinden der blauen Färbung (wieder nach 4 Min.) noch ¼ Äquiv. FeCl_3 zugegeben: blaue Färbung nach 5 Sek. verschwunden, während bei sofortigem Zusatz von ¾ Äquiv. FeCl_3 1 Min. erforderlich war.

C) Redox-Zeiten mit Tillmans Reagens (TR)

1.) $m/_{1000}$ Alkoholische Lösungen, Versuchstemp. 23°

2 ccm einer $m/_{1000}$ ($n/_{500}$) Lösung von Endiol wurden schnell vermischt mit 1 ccm einer $m/_{2000}$ TR-Lösung = $\frac{1}{4}$ Äquiv. und 1 ccm einer $m/_{1000}$ TR-Lösung = $\frac{1}{2}$ Äquiv. Nach dem Vermischen war also die molare Konzentration an Endiol bei allen Versuchen die gleiche. Die Färbung war dann mit $\frac{1}{4}$ Äquiv. TR bei Carbstyryldiol (V) blau, bei Redukton (II) und Cumarindiol (III) violett, bei Ascorbinsäure (I) und Thiucarumarindiol (IV) tiefrosa, mit $\frac{1}{2}$ Äquiv. TR bei III und V blau, bei II violett, bei IV blautichig rot, bei I rot. Thiucarumarindiol (IV) ist also saurer als Cumarindiol (III).

In der folgenden Zusammenstellung sind die Zeiten in Sek. bis zum Verschwinden der Färbungen bei der Versuchstemp. 23° angegeben. Um festzustellen, ob bei den Unterschieden dieser Zeiten nicht die Unterschiede der Säurestufe eine Rolle spielen, wurde bei den Versuchen der zweiten Spalten vor dem Vermischen ein Tropfen Eisessig zu 25 ccm der TR-Lösung zugesetzt, so daß nunmehr die Anfangsfarbe in allen Lösungen rot war.

	$\frac{1}{4}$ Äquiv. TR		$\frac{1}{2}$ Äquiv. TR	
I	4 Sek.	12 Sek.	6 Sek.	17 Sek.
	4 "	12 "	6 "	20 "
II	70 Sek.	195 Sek.	120 Sek.	250 Sek.
	64 (25°)	195 "	112 "	250 "
III	8 Sek.	36 Sek.	17 Sek.	52 Sek.
	8 "	37 "		58 "
IV	60 Sek.	240 Sek.	61 Sek.	270 Sek.
		240 "		271 "
V	71 Sek.	493 Sek.	100 Sek.	497 Sek.
	74 "	505 "	104 "	

Wie man sieht, wirkt der Zusatz von Eisessig bei nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Äquiv. TR in allen Fällen verlangsamend, ändert aber die Reihenfolge von I, III, IV und V nicht, wohl aber die Einreihung von II.

2.) $n/_{10}$ Alkoholische Lösungen, Versuchstemp. 22°

	$\frac{1}{4}$ Äquiv.	$\frac{1}{2}$ Äquiv.	$\frac{4}{5}$ Äquiv.
I	sofort	< 1 Sek.	5 Sek.
II	2 Sek.	4 Sek.	8 Sek.
III	sofort	< 1 Sek.	6 Sek.

3.) $m/_{1000}$ Wäßrige Lösungen, Versuchstemp. 20°

	$\frac{1}{4}$ Äquiv.	$\frac{1}{2}$ Äquiv.	$\frac{4}{5}$ Äquiv.
I	sofort	1–2 Sek.	30 Sek., 34 Sek.
II	8 Sek.	28 Sek.	64 Sek.
	8 Sek.	31 Sek.	67 Sek.
III	sofort	sofort	2 Sek.
IV	sofort	2 Sek.	6 Sek.
V	schnell	3 Sek.	nicht entfärbt

Die schnelle Entfärbung durch III und IV, namentlich von einem ganzen Äquiv. TR, liegt hier daran, daß beide in verd. wäßr. Lösung zwei Äquiv. TR verbrauchen, die zugesetzten Mengen also noch weit vom Endpunkt entfernt sind.

Nach v. Euler²²⁾ entfärbt Redukton (II) in $n/_{100}$ wäßr. Lösung bei 20° $\frac{4}{5}$ Äquiv. TR in 57 Sek.

²²⁾ H. v. Euler, „Reduktone“, S. 4.

Brenzcatechin reduziert in alkohol. Lösung TR auch in langer Zeit nicht, ebenso wenig in $m/_{1000}$ wäBr. Lösung, während Pyrogallol in dieser Lösung bei $22^{\circ} \frac{1}{4}$ Äquiv. TR in 56 Sek. entfärbt. H. von Euler und H. Hasselquist²³⁾ fanden, daß eine Lösung von 0.1 g Brenzcatechin in 2 ccm Wasser 1 ccm einer $n/_{100}$ -Lösung TR bei 37° in 17 Min. entfärbt; wir beobachteten bei 37° eine Zeitdauer von 10 Min., bei 20° 3 Stdn. Pyrogallol entfärbt bei dieser großen Konzentration sofort. Jedenfalls ist also bei Brenzcatechin der „Schutz“ gegen Oxydation weit stärker als bei den Endiolen I—V.

Titrationen von Cumarindiol, Thiacumarindiol und Carbstoyrildiol

Titrationen mit TR in Alkohol

Cumarindiol (III) läßt sich in $n/_{100}$ alkohol. Lösung ebenso mit TR titrieren wie Ascorbinsäure (I). In beiden Fällen werden die zweiten Hälften der äquiv. Menge TR-Lösung immer langsamer entfärbt, so daß man nur zu Ende titrieren kann, wenn man durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig die Lösung immer rot hält. Bei erheblich mehr als $\frac{1}{2}$ Äquiv. TR wirkt in Alkohol also schwaches Ansäuern nicht verlangsamend, sondern beschleunigend.

Einstellung der TR-Lösung gegen reine Ascorbinsäure: Je 10.0 ccm frischbereitete $n/_{100}$ alkohol. Lösung von Ascorbinsäure verbrauchten 11.9, 11.9, 11.9 ccm der alkohol. TR-Lösung.

Je 10.0 ccm $n/_{100}$ alkohol. Lösung von Cumarindiol (III) verbrauchten von der gleichen TR-Lösung: 12.0 ccm, 11.9 ccm.

Thiacumarindiol (IV) und Carbstoyrildiol (V) reagierten auch unter den angegebenen Bedingungen zu langsam.

Titrationen mit TR in wäßriger Lösung

Titrationen von Cumarindiol (III) und Thiacumarindiol (IV) bei den üblichen Konzentrationen, z. B. $n/_{100}$, ließen sich nicht durchführen, da tiefgefärbte Niederschläge auftraten. Eine Titration von III und IV in $m/_{1000}$ Lösung verbrauchte 2 Äquiv. TR.

20.0 ccm frisch bereitete $m/_{1000}$ Lösung von Ascorbinsäure (I) verbrauchten bei 20° 23.0 ccm der TR-Lösung. 20.0 ccm $m/_{1000}$ wäBr. Lösung von III verbrauchten 48.0 ccm der gleichen TR-Lösung, 20.0 ccm von IV verbrauchten 46.0 ccm (alles unter Stickstoff). 20.0 ccm einer $m/_{1000}$ Lösung von Carbstoyrildiol (V) verbrauchten nur 16.0 ccm, dann blieb die Färbung bestehen.

Titration mit Jod in wäBr. Lösung

0.0279 g reine Ascorbinsäure (I) verbrauchten bei 0° 31.9 ccm Jod-Lösung. 0.0575 g Cumarindiol (III) verbrauchten bei 0° 65.5 ccm der gleichen Jod-Lösung; ber. 65.2 ccm. 0.0395 g III verbrauchten bei 0° 44.3 ccm Jod; ber. 44.7 ccm.

0.0176 g Ascorbinsäure = $\frac{1}{10000}$ Mol verbrauchten bei 0° 20.1 ccm Jod-Lösung. 0.0194 g Thiacumarindiol = $\frac{1}{10000}$ Mol verbrauchten bei 0° 20.1 ccm der gleichen Jod-Lösung. Bei 20° war der Jodverbrauch höher.

0.0177 g = $\frac{1}{10000}$ Mol Carbstoyrildiol (V) verbrauchten nur 17.4 ccm der Jod-Lösung, bei Zusatz von NaHCO_3 nur 12.0 ccm.

²³⁾ Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, Bd. 26 A, Nr. 25, S. 14 [1949].