

Gewinnung von (+)-2.6-Dimethyl-octanal-(8): Das vorstehend beschriebene Derivat wurde noch einmal aus Alkohol umkristallisiert. Die Kopf-Fraktion (2.8 g) zeigte dann den Schmp. 132–134° (Sintern ab 125°) und  $[\alpha]_D^{20}$ : +75.3° (95-proz. Alkohol;  $c = 0.837$ ,  $l = 1$  dm). Sie wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in einer Mischung aus 10 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen erfolgte zweimaliges Ausäthern, Waschen mit verd. Natriumcarbonat-Lösung und Trocknen über Natriumsulfat. Die Destillation i. Vak. ergab 1.2 g (+)-2.6-Dimethyl-octanal-(8) von konst. Sdp.<sub>13</sub> 84° und  $\alpha_D^{20}$ : +6.19° (homogen;  $l = 1$  dm) oder (bei  $d$  0.827)  $[\alpha]_D^{20}$ : +7.48°. Ein durch katalyt. Hydrierung von Citronellal i. Ggw. von Pt-Schwarz gewonnener Aldehyd zeigte  $[\alpha]_D^{20}$ : +8.13<sup>011</sup>).

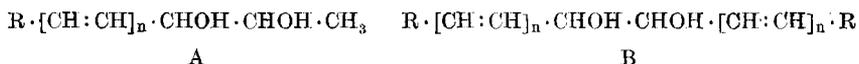
### 173. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, V. Mitteil.\*): Verbindungen mit isolierten chromophoren Systemen

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]

(Eingegangen am 24. Mai 1952)

Es werden eine Reihe von Verbindungen mit isolierten chromophoren Systemen dargestellt. Die Absorptionsmaxima zeigen, daß eine gewisse Wechselwirkung getrennter  $\pi$ -Elektronenwolken auch über ein oder zwei gesättigte C-Atome möglich ist.

Bei der Darstellung von Polyenglykolen vom Typ A und B wurde die zunächst überraschende Feststellung gemacht, daß sich die Lagen der Absorptionsmaxima bei gleichen Zahlen für  $n$  unterscheiden, obwohl die zweite ungesättigte Kette in den Verbindungen vom Typ B von der ersten durch zwei gesättigte C-Atome getrennt ist<sup>1)</sup>.



Bisher war eines der Grundprinzipien der empirischen Deutung von UV-Spektren, daß sich die Absorptionen von isolierten chromophoren Gruppen lediglich addieren, und daß keine Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -Elektronen-Systemen auftritt, wenn sie durch ein oder mehrere gesättigte C-Atome getrennt sind<sup>2)</sup>. L. Bateman und G. Jeffrey<sup>3)</sup> hatten allerdings festgestellt, daß die C–C-Einfachbindungs-Abstände bei Dibenzyl und ähnlichen Verbindungen gegenüber den normalen Werten verändert waren. Die Autoren deuteten diese Tatsache mit einer Elektronen-Wechselwirkung zwischen den ungesättigten Gruppen, und sie sprachen bereits die Vermutung aus, daß sich diese Erscheinung auch im Spektrum ausdrücken müßte. Doch wurde in den untersuchten Fällen kein Effekt festgestellt<sup>4)</sup>. Die Maxima der betreffenden

<sup>1)</sup> K. Suzuki, Chem. News **139**, 156 [1929] (C, 1929 II, 2551).

<sup>2)</sup> IV. Mitteil., F. Bohlmann, B. **84**, 860 [1951].

<sup>3)</sup> F. Bohlmann, B. **85**, 386 [1952].

<sup>4)</sup> L. N. Ferguson, Chem. Rev. **43**, 385 [1948].

<sup>5)</sup> Nature **152**, 446 [1943].

<sup>6)</sup> L. Bateman u. H. P. Koch, Journ. chem. Soc. London **1945**, 216.

Verbindungen lagen alle um oder unter 200  $\mu$ , so daß wegen der Schwierigkeiten, die sich in diesem Gebiete für genaue Messungen ergeben, eine Entscheidung nicht leicht war. Von E. A. Braude<sup>5)</sup> wurden dann beim Diphenylmethan und Dibenzyl sowie ihren Derivaten ein gewisser Effekt beobachtet. Eine genaue Ausmessung der Spektren bis 200  $\mu$  ergab eine deutliche Verschiebung des Spektrums von Diphenylmethan bzw. Dibenzyl gegenüber dem von Toluol. H. P. Koch<sup>6)</sup> fand ebenfalls Unterschiede beim Diccinnamyl gegenüber Propenylbenzol.

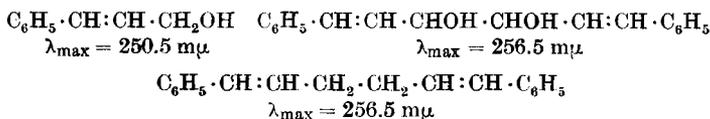
Auch bei den Dibromalkanen wurde eine Beeinflussung der beiden chromophoren Gruppen über eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe hinweg beobachtet<sup>7)</sup>. M. Pestemer und H. Duftschmidt<sup>8)</sup> betrachten allerdings die C-Br-Bindung als Chromophor, so daß hier ein Konjugationseffekt vorliegen würde. Weitere Verbindungen wurden bisher nicht untersucht, da praktisch keine entsprechenden Substanzen mit längeren chromophoren Systemen bekannt waren.

Es erschien daher lohnend, einmal eine Reihe derartiger Verbindungen darzustellen, um den Effekt genauer prüfen zu können. Einigermaßen leicht zugänglich sind hier Carbinole und Glykole vom Typus



und vom erwärmten Typ B.

Diese Verbindungen waren für die Untersuchung des oben diskutierten Effektes gut brauchbar; sie wurden daher den nur sehr schwer zugänglichen entsprechenden Kohlenwasserstoffen vorgezogen, nachdem an Hand einiger Beispiele festgestellt worden war, daß die Oxygruppen auf den zu beobachtenden Effekt ohne Einfluß waren, wie folgendes Beispiel zeigt:



Die untersuchten Carbinole und Glykole wurden alle aus den entsprechenden Polyenketonen oder -aldehyden bzw. -diketonen durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Hierbei ist zu beachten, daß bei der Hydrolyse der Reaktionsprodukte keine Säure verwendet wird, da die Verbindungen z. Tl. sehr leicht einer Allylumlagerung unterliegen, wodurch kaum trennbare Isomerengemische entstehen.

Beim Zersetzen mit Ammoniumchlorid-Lösung wurden keine Umlagerungen beobachtet.

Das noch nicht bekannte Bis-[nonatetraenyl]-keton wurde durch Kondensation von Octatrienal mit Aceton erhalten:



Das Keton sowie auch das mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltene Carbinol XV sind sehr schwer lösliche, über 300° schmelzende Verbindungen. Die bereits bekannten

<sup>5)</sup> Journ. chem. Soc. London 1949, 1902.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1948, 1123.

<sup>7)</sup> H. Fromherz u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. [B] 37, 30 [1937]; Ztschr. Elektrochem. 43, 791 [1937]. <sup>8)</sup> Monatsh. Chem. 73, 254 [1941].

Substanzen wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt. Im folgenden sind die untersuchten Verbindungen zusammengestellt:



- I: R = H, n = 0  
 II: R = H, n = 1  
 III: R = CH<sub>3</sub>, n = 2  
 IV: R =  $\dot{\text{C}}\text{HOH} \cdot \text{CH}_3$ , n = 3  
 V: R = H, n = 4



- VII: n = n' = 0  
 VIII: n = n' = 1  
 IX: n = n' = 2  
 X: n = n' = 3
- XI: n = 2, n' = 1  
 XII: n = 1, n' = 0<sup>9)</sup>  
 XIII: n = 2, n' = 0  
 XIV: n = 4, n' = 0



VI



XV



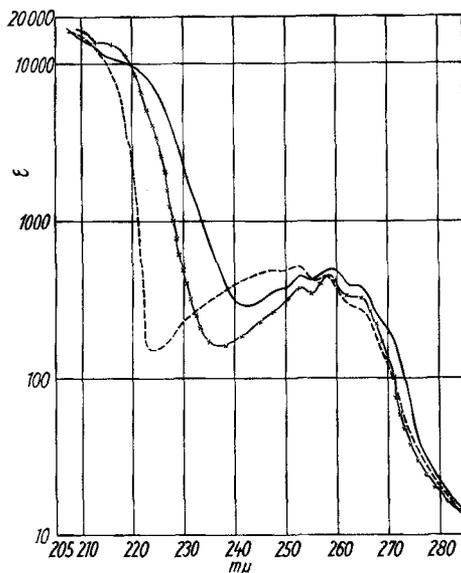
XVI: n = 0

XVIII: n = 2<sup>1)</sup>XVII: n = 1<sup>10)</sup>XIX: n = 3<sup>1)</sup>XXI<sup>11)</sup>XXII: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · C:CH

XX

XXIII<sup>12)</sup>

In den Anfangsgliedern dieser Reihen liegen die eigentlichen Hauptmaxima außerhalb des Meßbereichs, doch erkennt man auch hier beim Vergleich der



Abbild. 1. Lichtabsorption von Benzhydrol (VII) —, Benzylalkohol ( $\epsilon \times 2$ ) - - -, Hydrobenzoin (XVI) x-x-x in Methanol

Spektren (Abbild. 1) eine gewisse Verschiebung, wie sie schon E. A. Braude<sup>5)</sup> bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen entdeckte. Bei Verlängerung der chromophoren Systeme durch konjugierte C=C-Bindungen wird dieser Effekt

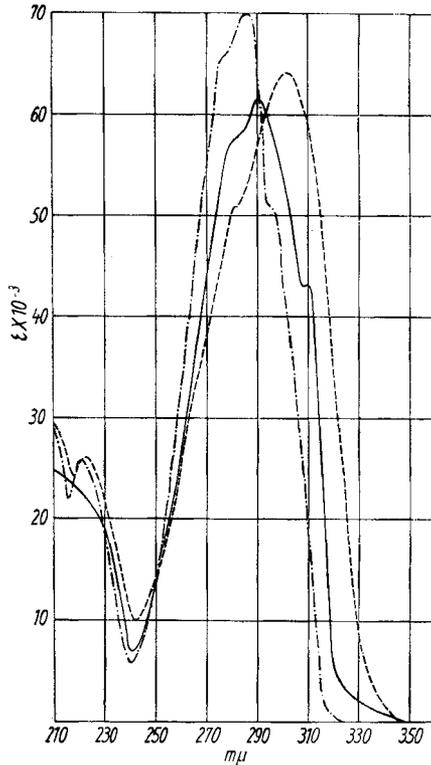
<sup>9)</sup> W. Bradley u. J. K. Eaton, Journ. chem. Soc. London 1938, 1578.

<sup>10)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 104 [1928].

<sup>11)</sup> J. Danehy, D. Killian u. J. Nieuwland, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 511 [1936].

<sup>12)</sup> J. v. Braun u. Z. Köhler, B. 51, 84 [1918].

wesentlich deutlicher. In der Abbild. 2 sind die Spektren der Verbindungen III, IX und XVIII wiedergegeben; man erkennt sofort den Einfluß des



Abbild. 2. Lichtabsorption von Methyl-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-carbinol (III) — · — · — · —, Bis-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-carbinol (IX) - - - - - und 5,6-Dioxy- $\omega,\omega'$ -diphenyl-decatetraen-(1.3.7.9) (XVIII) ——— in Methanol

zweiten ungesättigten Systems, der sich über ein gesättigtes C-Atom naturgemäß stärker geltend macht als über zwei. Dies kam bei den Anfangsgliedern nicht so klar zum Ausdruck. In der Tafel I sind die Absorptionsmaxima und die Extinktionen dieser Substanzreihe zusammengestellt:

Tafel I. Absorptionsmaxima in  $m\mu$  (in Methanol)

R	1.	2.	3.	$\Delta$ in $m\mu$	
	R·CHOH-	R·CHOH·R	R·[CHOH] <sub>2</sub> ·R	1.-2.	1.-3.
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - .....	(210) ( $\epsilon = 7600$ ) 252 ( $\epsilon = 250$ )	(220) ( $\epsilon = 10000$ ) 259 ( $\epsilon = 470$ )	(217) ( $\epsilon = 12200$ ) 257.5 ( $\epsilon = 435$ )	7	5
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH:CH- ..	250.5 ( $\epsilon = 16400$ )	263 ( $\epsilon = 33200$ )	256.5 ( $\epsilon = 37200$ )	12.5	6
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·[CH:CH] <sub>2</sub> -	286 ( $\epsilon = 35200$ )	302 ( $\epsilon = 64000$ )	290 ( $\epsilon = 61500$ )	16	4
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·[CH:CH] <sub>3</sub> -	317 ( $\epsilon = 53500$ )	338 ( $\epsilon = 85000$ )	321 ( $\epsilon = 88000$ )	21	4
H <sub>3</sub> C·[CH:CH] <sub>4</sub> -	299 ( $\epsilon = 64000$ )	321 (—)	304 (—)	22	5

Es ist deutlich eine Wechselwirkung zwischen den beiden  $\pi$ -Elektronenwolken festzustellen, die sich in einer Verschiebung der Maxima der Verbindungen der ersten Reihe gegenüber denen der zweiten um 7–22  $\mu$  äußert. Bei Zwischenschaltung von zwei gesättigten C-Atomen beträgt die Verschiebung nur noch 4–6  $\mu$ .

Überraschenderweise gelten jedoch diese Gesetzmäßigkeiten nur für symmetrische Verbindungen. In der Tafel 2 sind die Maxima einiger unsymmetrisch gebauter Substanzen zusammengestellt:

Tafel 2. Absorptionsmaxima in  $\mu$  (in Methanol)

R	R·CHOH·	R·CHOH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	R·CHOH·CH:CH·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CH:CH·	250.5 ( $\epsilon = 16400$ )	253 ( $\epsilon = 15000$ )	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·[CH:CH] <sub>2</sub> ·	286 ( $\epsilon = 35200$ )	289 ( $\epsilon = 38000$ )	290 ( $\epsilon = 39800$ )
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·[CH:CH] <sub>4</sub> ·	341 ( $\epsilon = 71500$ )	344 ( $\epsilon = 87700$ )	

Der Einfluß des zweiten ungesättigten Restes äußert sich hier nur noch in einer geringfügigen Verschiebung, die zwischen 2 und 4  $\mu$  liegt. Schon E. A. Braude<sup>5)</sup> stellte fest, daß beim Allylbenzol gegenüber dem Toluol kaum eine Abweichung im Spektrum festzustellen ist. Das gilt auch für Allylphenyl-acetylen (XXI), das gegenüber dem Phenylacetylen (XXII) nur die übliche, durch Alkyl-Substitution bedingte Verschiebung um 5  $\mu$  zeigt (240, 249 bzw. 235, 245  $\mu$ ). Der früher in der Carotinoid-Reihe vermutete Einfluß einer isolierten C:C-Bindung auf die Lage der Maxima, z.B. beim  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Carotin im Vergleich zum  $\beta$ -Carotin, besteht auch nicht. Es kommen hier sterische Effekte zur Geltung, die einen solchen Einfluß vortäuschen.

Die Deutung der beobachteten Effekte muß vorerst noch offen gelassen werden. Die Befunde sprechen dafür, daß mit einer gewissen  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung über ein bis zwei gesättigte C-Atome zu rechnen ist.

Hrn. Prof. H. H. Inhoffen danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Die bereits bekannten Verbindungen wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt und bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert. Die Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer Modell DU gemessen; als Lösungsmittel wurde Methanol verwendet.

**Bis-styryl-carbinol (VIII):** 3 g Dibenzalaceton wurden in 50 ccm Benzol+Äther (1:1) mit einer Lösung von 250 mg Lithiumaluminiumhydrid in 8 ccm Äther versetzt. Nach anfänglicher Orangefärbung wurde die Lösung gelbgrün; es wurde sofort mit einer gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Petroläther. Umkristallisiert aus Petroläther+Benzol Schmp. 64–65° (vergl. <sup>13)</sup>).  $\lambda_{\max}$  263  $\mu$  ( $\epsilon = 33200$ ); Ausb. 73% d. Theorie.

<sup>13)</sup> H. Lund, Kem. Maanedssbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. 17, 1610 [1936] (C. 1937 I, 3480).

Bis-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-carbinol (IX): 4.6 g Dicinnamal-aceton wurden in 100 ccm Benzol gelöst und mit 200 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 6 ccm Äther versetzt. Wenn die Lösung hellgelbgrün geworden war, wurde wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Umkristallisiert aus Toluol+Petroläther Schmp. 103–105°; Ausb. 70% d. Theorie.  $\lambda_{\text{max}}$  222, 281, 302  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 26500, 50500, 64000$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$  (288.4) Ber. C 87.46 H 6.99 Gef. C 87.30 H 6.90

Durch Behandeln mit verd. Mineralsäure entstand unter Allylumlagerung [ $\omega$ -Phenyl-octatetraenyl]-phenyl-carbinol (XIV): 0.3 g Carbinol IX wurden in 50 ccm Methanol mit 2.5 ccm 20-proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 12 Stdn. wurde Wasser zugegeben, ausgeäthert, neutralgewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Toluol+Petroläther umkristallisiert; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 122°. Carr-Price-Reaktion: grünblau;  $\lambda_{\text{max}}$  250, 311, 323, 344, 362.5  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 12000, 29000, 59000, 87500, 75000$ ).

Methyl-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-carbinol (III): 2.6 g Cinnamalaceton in 20 ccm Benzol wurden mit 200 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 6 ccm Äther versetzt; es wurde wie oben aufgearbeitet. Aus Benzol+Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 62–64° (vergl. <sup>14</sup>). Ausb. 80% d.Th.;  $\lambda_{\text{max}}$  221, (276), 268, (298)  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 12800, 33000, 35200, 24000$ ).

2.3-Dioxy-9-phenyl-nonatrien-(4.6.8) (IV): 50 mg 2.3-Dioxy-9-phenyl-nonatrien-(4.6.8) wurden in 20 ccm Benzol+Äther (1:1) mit 10 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 0.3 ccm Äther versetzt; es wurde wie oben aufgearbeitet. Weiße Kristalle aus Benzol+Petroläther vom Schmp. 109–110°. Ausb. 75% d. Th.; Carr-Price-Reaktion: weinrot.  $\lambda_{\text{max}}$  232, 304, 317, 332.5  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 12000, 42300, 53500, 40800$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (230.3) Ber. C 78.23 H 7.88 Gef. C 77.68 H 7.69

Bis-[ $\omega$ -phenyl-hexatrienyl]-carbinol (X): 200 mg Bis-[ $\omega$ -phenyl-pentadienyl]-aceton<sup>15</sup>) wurden in 200 ccm Benzol mit 20 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 0.7 ccm Äther versetzt. Nach 5 Min. wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Benzol+Petroläther Schmp. 158°. Ausb. 75% d. Th.;  $\lambda_{\text{max}}$  232, 310, 325, 338  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 25000, 65600, 79000, 85000$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}$  (340.4) Ber. C 88.20 H 7.11 Gef. C 87.35 H 7.03

Bis-[nonatetraenyl]-keton: 10 g Octatrienal wurden in 50 ccm Alkohol mit 3 g Aceton und 2.5 ccm 10-proz. Natriumäthylat-Lösung versetzt. Nach 1 Stde. hatte sich ein gelbbrauner Kristallbrei abgeschieden. Die sehr schwer löslichen Kristalle wurden aus viel Benzol umkristallisiert; Schmp. > 300°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}$  (266.4) Ber. C 85.67 H 8.33 Gef. C 84.99 H 8.16

Bis-[nonatetraenyl]-carbinol (XV): 50 mg Bis-[nonatetraenyl]-keton wurden in 500 ccm Benzol mit 250 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 10 ccm Äther versetzt. Als die Lösung hellgelb geworden war, wurde die Reduktion durch Zusatz von Methanol abgebrochen und wie oben aufgearbeitet. Aus Benzol weiße Kristalle vom Schmp. > 300°;  $\lambda_{\text{max}}$  293, 307, 321  $\text{m}\mu$ .

3-Oxy- $\omega$ - $\omega'$ -diphenyl-heptatrien-(1.4.6) (XI): 5 g Benzal-cinnamal-aceton wurden in 50 ccm Benzol gelöst und nach Zugabe von 30 ccm Äther mit 300 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 12 ccm Äther versetzt. Nach 3 Min. wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Aus Benzol+Petroläther farblose Kristalle vom Schmp. 81°. Ausb. 50% d.Th.;  $\lambda_{\text{max}}$  (257), 290  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 19500, 39800$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$  (262.3) Ber. C 86.98 H 6.92 Gef. C 86.95 H 7.01

1-Oxy-1.5-diphenyl-pentadien-(2.4) (XIII): 5 g Cinnamal-acetophenon wurden in 40 ccm Benzol+Äther (1:1) mit 300 mg gepulvertem  $\text{LiAlH}_4$  versetzt. Nach 5 Min. war die Lösung praktisch farblos geworden; die Reduktion wurde durch Zusatz von 2 ccm Methanol abgestoppt. Es wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet; der krist. Rückstand wurde zunächst aus Petroläther+Benzol und dann aus Cyclohexan umkristallisiert. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 79°. Ausb. 80% d.Th.;  $\lambda_{\text{max}}$  289  $\text{m}\mu$  ( $\epsilon = 38000$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$  (236.3) Ber. C 86.40 H 6.83 Gef. C 86.35 H 6.79

<sup>14</sup>) A. K. Macbeth u. J. A. Mills, Journ. chem. Soc. London 1949, 2646.

<sup>15</sup>) D. Vorländer, E. Fischer u. K. Kunze, B. 58, 1284 [1925].

9-Phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-ol-(1) (V): 500 mg Phenyl-nonatetraen-<sub>1</sub><sup>16)</sup> wurden in 20 ccm Benzol mit 50 mg LiAlH<sub>4</sub> in 20 ccm Äther versetzt. Die anfangs rote Lösung wurde gelb. Es wurde sofort wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der Alkohol wurde zunächst aus Benzol umkristallisiert und zur weiteren Reinigung zweimal bei 0.5 Torr und 150° Badtemp. sublimiert. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 176–178°. Ausb. 50% d.Th.; Carr-Price-Reaktion: violett.  $\lambda_{\max}$  249, 325, 341, 358.5 m $\mu$  ( $\epsilon = 7000, 50700, 71500, 57000$ ).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O (212.3) Ber. C 84.85 H 7.59 Gef. C 84.27 H 7.65

## 174. Fritz Arndt, Lotte Loewe und Ertugrul Ayça: Über die Eisen(III)-chlorid-Reaktion der Endiolo

[Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Universität Istanbul]

(Eingegangen am 28. Mai 1952)

Die beiden Wechselwirkungen zwischen Eisen(III) und Endiolen, nämlich einerseits die Bildung des tieffarbigem Chelat-Kations aus einem Atom Eisen(III) und einem Monoanion des Endiols, andererseits die zum Abklingen und Verschwinden der Farbe führende Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) unter Oxydation von Endiol zur Dicarbonylverbindung, stehen in einem Antagonismus zueinander: oxydierend nach der zweiten Reaktion wirkt nur derjenige Gleichgewichtsanteil von Eisen(III), der nicht an Endiol nach der ersten Reaktion gebunden, sondern in diesem Sinne „frei“ ist. Geschwindigkeitsbestimmend für die Redox-Reaktion ist also die jeweilige Konzentration an „freiem“ Eisen(III). Diese ist umso größer, je größer die Gesamtkonzentration an Eisen(III) und an H-Ionen und je kleiner die an Endiol ist. So erklärt sich u. a., daß bei gleicher Endiol-Konzentration eine größere Menge von Eisen(III) in kürzerer Zeit reduziert wird als eine kleinere Menge, und daß die Redox-Reaktion sich selber beschleunigt, da sie die Endiol-Konzentration verkleinert, die H-Ionen-Konzentration vergrößert. Die Selbstbeschleunigung beruht also nicht, wie früher<sup>1)</sup> angenommen, auf einer Katalyse durch die entstehenden Fe<sup>2+</sup>-Ionen. Die auch ohne Redox-Reaktion vorhandenen H-Ionen lassen im Gleichgewicht etwas freies Eisen(III) auftreten, wodurch die Redox-Reaktion in Gang kommt. Durch schwache Pufferung mit Natriumacetat kann man daher die Redox-Reaktion ganz oder weitgehend hintanhaltend und die intensive Eisen(III)-Chelat-Farbe auch in Fällen sichtbar machen, wo sie sonst sofort verschwindet, z. B. Cumarindiol in Wasser, Ascorbinsäure in Alkohol. H-Ionen als solche wirken erwartungsgemäß nicht beschleunigend, sondern verzögernd auf die Redox-Reaktion.

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Oxydation durch Eisen(III)-chlorid und durch Tillmans Reagens (TR) von Ascorbinsäure (I), Redukton (II), Cumarindiol (III), Thiocumarindiol (IV) und Carbostyryldiol (V) unter gleichen Bedingungen in dieser Reihenfolge der Endiolo abnimmt, und es wurde erörtert, wie dies mit ihrem sterischen und elek-

<sup>16)</sup> J. Schmitt, A. 547, 281 [1941].

<sup>1)</sup> F. Arndt, L. Loewe u. E. Ayça, B. 84, 333, 337 [1951].