

9-Phenyl-nonatetraen-(2.4.6.8)-ol-(1) (V): 500 mg Phenyl-nonatetraen-ol¹⁶⁾ wurden in 20 ccm Benzol mit 50 mg LiAlH_4 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. λ_{max} 249, 325, 341, 358.5 μ ($\epsilon = 7000, 50700, 71500, 57000$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ (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)

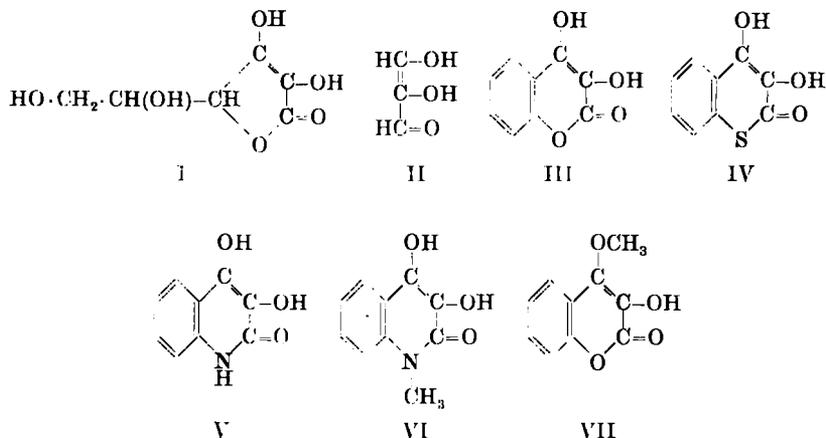
Die beiden Wechselwirkungen zwischen Eisen(III) und Endiolen, nämlich einerseits die Bildung des tieffarbigem Chelat-Kations aus einem Atom Eisen(III) und einem Monoanion des Endiols, andererseits die zum Abklingen und Verschwinden der Farbe führende Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) unter Oxydation 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 früher¹⁾ angenommen, auf einer Katalyse durch die entstehenden Fe^{2+} -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 Mitteilung¹⁾ 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-

¹⁶⁾ J. Schmitt, A. 547, 281 [1941].

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

tronischen Bau zusammenhängt; z. B. bei III, IV und V gewährt die zunehmende „Aromatisierung“ einen zunehmenden Schutz gegen Oxydation.



In einer weiteren Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß *N*-Methyl-carbostyryldiol (VI) im wesentlichen ebenso langsam oxydiert wird wie Carbostyryldiol (V), eine weitere Stütze für die von dem einen von uns an vielen Stellen ausgesprochene Ansicht, daß die „Aromatisierung“ cyclischer Carbonamide nicht von Lactimisierung abhängt, die ja bei VI nicht möglich ist.

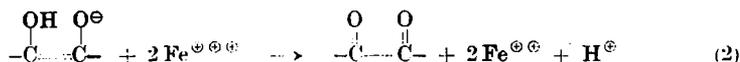
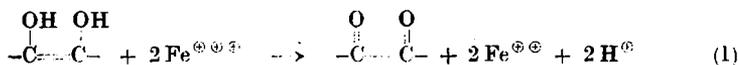
Im Zusammenhang hiermit wurde¹⁾ die bekannte Farb-Reaktion der Endiolo mit Eisen(III)-chlorid studiert; denn die Redox-Reaktion zwischen Endiol und Eisen(III) wird verfolgt an Hand des Abklingens und Verschwindens der intensiven Farbe, welche Endiolo zunächst mit Eisen(III)-chlorid geben. Diese Anfangsfarbe ist bei II, III, V und VI tiefblau, bei IV tiefgrün und beruht als solche nicht auf einer Oxydation des Endiols, denn sie tritt in gleicher Weise wie bei III auch bei dessen Monomethyläther VII auf, wo eine solche Oxydation nicht möglich ist. Die Farbe kommt also dadurch zustande, daß das Monoanion des Endiols mit seinem Anionpol und noch einem α -ständigen Sauerstoffatom an das Eisen(III)-Atom herantritt. Letzteres ist bei VII jedenfalls das Carbonyl-Sauerstoffatom; bei den Endiolen wie I–VI kann es ebenfalls das Carbonyl-Sauerstoffatom sein, bei Brenzcatechin ist es das zweite Hydroxyl; eine Alkoxygruppe kann diese Funktion nicht übernehmen, denn das mit VII isomere 4-Oxy-3-methoxy-cumarin gibt keine Eisen(III)-Färbung.

Im Gegensatz zu VII folgt bei den Endiolen auf diese erste, in einer schnellen Bildung des farbigen Chelats bestehende Reaktion nun die Redox-Reaktion, die zum Zurückgehen und Verschwinden der Farbe führt. Die Geschwindigkeit dieser zweiten Reaktion schwankt von Endiol zu Endiol unter gleichen Bedingungen in den weitesten Grenzen und diente u. a. zum Vergleich ihrer Oxydationsgeschwindigkeiten; außerdem ist sie in Wasser erheblich größer als in Alkohol. Bei langsam oxydierbaren Endiolen wie V und VI wird die Redox-Reaktion daher am besten in wäßriger Lösung verfolgt, bei schnell

²⁾ L. Loewe, M. Vardar u. E. Ayça, Rev. Fac. Sciences Istanbul A 16, 241 [1951].

oxydierbaren wie II und III dagegen in alkoholischer Lösung, da in Wasser die Farbe fast sofort verschwindet. I wird so schnell oxydiert, daß es auch in Alkohol nicht zum Auftreten der Farbe kommt.

Die Redox-Reaktion verläuft nach Gleichung 1 oder 2:



Für diese Reaktion ist also eine Molekel Endiol zwei Atomen Eisen(III) äquivalent; ist die relative Menge von Eisen(III) geringer, wie bei allen hier in Frage kommenden Versuchen, so ist die Entfärbung dadurch gegeben, daß alles Eisen(III) zu Eisen(II) reduziert ist, welches kein farbiges Chelat mit dem Endiol bildet. Dies wurde schon früher¹⁾ gefordert und nunmehr durch Rhodanid-Test bestätigt. Auch wenn man annimmt, daß die Oxydation nach Gleichung 2 an dem Monoanion des Endiols angreift, so entstehen doch jedenfalls pro Molekel oxydiertes Endiol zwei H-Ionen, da ja die laufende Nachlieferung des Anions aus dem Endiol ihrerseits ein H-Ion freisetzt.

Wenn nun das nach Gleichung 1 oder 2 mit dem Endiol reagierende $\text{Fe}^{\oplus \oplus \oplus}$ gleichbedeutend wäre mit dem insgesamt vorhandenen Eisen(III), so müßte, nach dem Massenwirkungsgesetz, die Entfärbung um so länger dauern, je größer die Konzentration an Eisen(III) und je geringer die Konzentration an Endiol ist, d. h. je weniger letztere über die dem Eisen(III) äquivalente hinausgeht. Für die Redox-Reaktion der Endiole mit TR wurde das Entsprechende tatsächlich gefunden¹⁾; dagegen bei der Oxydation durch Eisen(III) zeigte sich¹⁾ genau das Gegenteil: bei gegebener Konzentration an Endiol erfolgt die vollständige, zur Entfärbung führende Reduktion des Eisen(III) in um so kürzerer Zeit, je größer seine Konzentration ist und (wie jetzt hinzugefügt werden kann) je kleiner die Endiol-Konzentration ist. Ferner erfolgt, wenn eine bestimmte Eisen(III)-Menge in zwei gleichen Anteilen nacheinander zugesetzt und reduziert wird, die Reduktion des zweiten Anteils in viel kürzerer Zeit als die des ersten, und auch schneller als die der Gesamtmenge, wenn diese auf einmal zugesetzt wird. Die Redox-Reaktion beschleunigt sich also selbst und erweckt damit den Eindruck einer Autokatalyse.

An all diesen Befunden und Deutungen ändert sich auch jetzt nichts. Dagegen sind wir zu einer anderen Ansicht über die Ursache der obigen Selbstbeschleunigung und damit über die Beziehungen zwischen den obigen zwei Einwirkungen von Endiol auf Eisen(III) gekommen.

Früher¹⁾ wurde die Selbstbeschleunigung einer Katalyse durch die entstehenden $\text{Fe}^{\oplus \oplus}$ -Ionen zugeschrieben. Solche Annahme lag nahe, da ja eine katalytische Wirkung von Schwermetall-Kationen auf die Oxydation von Hydrochinonen usw. bekannt ist. Versuche, die gleiche Beschleunigung durch vorherigen Zusatz von etwas Eisen(II)-Salz-Lösung zu erreichen, führten damals zu keinem klaren Ergebnis, so daß Zweifel zurückblieben. Inzwischen zeigten Versuche mit wäßrigen Lösungen von V, bei denen die Selbstbeschleunigung in gleicher Weise eintritt, daß vorher zugesetzte $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen nichts ändern, die Selbstbeschleunigung also nicht auf den entstehenden $\text{Fe}(\text{II})$ -Ionen beruht. Da-

gegen zeigen die neuen Versuche, daß in alkoholischer Lösung, im Gegensatz zu wäßriger, die entstehenden $\text{Fe}^{\ominus\ominus}$ -Ionen zwar nicht die Oxydation nach Gleichung 1 oder 2, wohl aber die Oxydation des Endiols durch Luftsauerstoff beschleunigen können. Versuche mit wäßrigen Lösungen von V, bei denen das Oxydationsprodukt von V, nämlich Chinisatin³⁾, von vornherein zugesetzt wurde, ergaben, daß auch dieses keine Rolle bei der Selbstbeschleunigung spielt, während bei der Oxydation von Hydrochinonen durch freien Sauerstoff das entstehende Chinon katalytisch wirkt⁴⁾.

Von den drei Produkten auf der rechten Seite von Gleichung 1 oder 2 blieben als etwaiger Katalysator noch die entstehenden 2 H-Ionen. Tatsächlich ergaben Versuche mit wäßrigen Lösungen von V und alkoholischen von III, daß die gleiche Verkürzung der Reduktionszeit einer bestimmten Konzentration von Eisen(III), wie sie durch vorangegangene Reduktion einer bestimmten Eisen(III)-Menge nach Gleichung 1 bewirkt wird, auch dadurch eintritt, daß man einer Endiol-Lösung von solcher Konzentration, wie sie nach der ersten Redox-Reaktion noch vorhanden ist, eine dem vorher oxydierten Endiol nach Gleichung 1 äquivalente Menge von $n/50$ Salzsäure zusetzt. Die nach Gleichung 1 entstehenden H-Ionen spielen also jedenfalls eine wichtige Rolle bei der Selbstbeschleunigung: aber als ebenso wichtig erwies sich die Verminderung der Endiol-Konzentration, wie sie durch die erste Oxydation bewirkt wird.

Da die Oxydation des Endiols mit einem Protonen-Entzug Hand in Hand geht, so kann sie nur durch einen Protonen-Acceptor begünstigt werden, nicht durch einen Protonen-Donator; H-Ionen als solche sollten also die Oxydation nicht beschleunigen, sondern im Gegenteil verzögern. Diese Verzögerung wurde durch die neuen Versuche auch tatsächlich nachgewiesen, aber sie macht sich erst bei H-Ionen-Konzentrationen geltend, die größer sind als die nach Gleichung 1 erzeugte. Es kommt also keines von den Produkten auf der rechten Seite von Gleichung 1 als „Katalysator“ in Frage, und die Selbstbeschleunigung beruht demnach nicht auf Autokatalyse.

Zu einer Lösung des scheinbaren Widerspruches gegen das Massenwirkungsgesetz führte die aus den neuen Versuchen hervorgehende Erkenntnis, daß die Bildung des farbigen Metallchelats und die Redox-Reaktion nicht Hand in Hand gehen, sondern sich gegenseitig ausschließen: d. h. das $\text{Fe}^{\ominus\ominus}$ auf der linken Seite von Gleichung 1 ist nicht identisch mit dem gesamten vorhandenen Eisen(III), sondern nur mit demjenigen Anteil desselben, der nicht an Endiol zu farbigem Chelat gebunden, sondern „frei“, d. h. nur durch Lösungsmittel-Molekeln solvatisiert ist. Zur Klärung dieses Zusammenhanges ist gleichzeitig eine präzisere Formulierung der ersten Wechselwirkung zwischen Endiol und Eisen(III), d. h. der Bildung des farbigen Metallchelats, erforderlich. Vergleichende Versuche zeigten, daß für das Auftreten der intensiven Farbe bei einer bestimmten Konzentration von Eisen(III) nicht drei, sondern nur ein Mol. Endiol erforderlich ist, die Farb-Reaktion also wie folgt formuliert werden kann:



In dem farbigen Kation sind also zwei Koordinationsstellen des Eisen(III) in der weiter oben erörterten Weise durch ein Endiol-Monoanion besetzt, die übrigen vier durch Lösungsmittel-Molekeln. Auch für die Enole von β -Dicarbonylverbindungen hat schon L. Knorr⁵⁾ gefunden, daß je Mol. Enol das Maximum der Farbe nicht mit $\frac{1}{3}$ Mol., sondern erst mit 1 Mol. Eisen(III)-

³⁾ A. v. Baeyer u. B. Homolka, B. 16, 2216, 2218 [1883].

⁴⁾ J. E. LuValle u. A. Weissberger, Journ. Amer. chem. Soc. 69, 1576 [1947].

⁵⁾ B. 44, 2772 [1911].

chlorid erzielt wird, während in den isolierbaren Eisen(III)-Salzen der Enole drei Enol-Anionen auf ein Eisenatom enthalten sind⁶⁾. Nach unseren Versuchen mit den Endiolen V und III (mit Natriumacetatpuffer, siehe unten) und dem nichtoxydierbaren VII ist in einem bestimmten Volumen Wasser oder Alkohol die Farbe aus zwei Atomen Eisen(III) und zwei Moll. Endiol erheblich tiefer als die aus einem Atom Eisen(III) und drei Moll. Endiol. Setzt man dagegen der ersteren Lösung mehr Endiol zu, so tritt noch eine Verstärkung der Farbe ein; dann erfolgt nach längerem Stehen Ausflockung eines tieffarbigem Eisensalzes. Bei Anwesenheit von hinreichend Endiol und Pufferung bilden sich also elektroneutrale Chelat-Salze mit drei Endiol-Monoanionen auf ein Eisen(III), und diese sind noch stärker gefärbt als das Kation aus einem Endiol-Anion und einem Atom Eisen(III). Aber nach unseren Versuchen genügt bereits die Chelat-Bildung mit einem Monoanion, um das Eisen(III) aus der Redox-Reaktion auszuschalten und auch um den wesentlichsten Teil der Farbe zu erzeugen. Man kann daher für die vorliegende qualitative Untersuchung die vereinfachende Annahme zugrunde legen, daß die Bildung des farbigen Chelats nur nach dem Gleichgewicht 3 erfolgt.

Hiernach ist für die Farb-Reaktion eine Molekel Endiol äquivalent einem Atom Eisen(III), für die Redox-Reaktion dagegen äquivalent zwei Atomen Eisen(III). Die Hälfte der für die Redox-Reaktion äquivalenten Menge von Eisen(III) würde also für die Chelat-Bildung selbst dann den Beginn eines Auftretens von „freiem“ Eisen(III) bedeuten, wenn die Reaktion 3 vollständig von links nach rechts verlief. In Wirklichkeit bleibt sie bei einem Gleichgewicht stehen, in das unter den H-Ionen auf der rechten Seite nicht nur die durch die Chelat-Bildung nach 3 erzeugten, sondern auch die durch die Säure-Dissoziation des aciden Endiols entstehenden H-Ionen eingehen⁷⁾. Auch bei Anwesenheit von weniger als einem Atom Eisen(III) je Mol. Endiol tritt also etwas „freies“ Eisen(III) auf, aber seine Menge ist gering gegenüber der des farbigen Chelats. Nach Gleichung 3 nimmt die Konzentration an freiem Eisen(III) in dem Maße zu, wie die H-Ionen-Konzentration vergrößert wird. Z. B. in $m/1000$ Lösungen wird durch Zusatz von 2 Moll. Salzsäure auf ein Mol. Endiol die Konzentration an freiem Eisen(III) verhältnismäßig sehr stark vergrößert, dagegen die an farbigem Chelat verhältnismäßig nur sehr wenig

⁶⁾ Neuere Schrifttum über Eisen(III)-Komplexe von Enolen und Phenolen: W. C. Vosbourgh u. G. R. Cooper, Journ. Amer. chem. Soc. **63**, 437 [1941]; R. K. Gould u. W. C. Vosbourgh, ebenda **64**, 1630 [1942]; H. Broumand u. J. H. Smith, ebenda **74**, 1013 [1952]; R. L. Herbst, R. H. Close, F. J. Mazzacua u. R. F. Dwyer, ebenda **74**, 269 [1952]. Für Fe(SCN)³⁻: H. E. Bent u. C. L. French, ebenda **63**, 568 [1941]; S. E. Polchlopek u. J. H. Smith, ebenda **71**, 3280 [1949].

⁷⁾ Demnach muß sich eine stärkere Acidität (Säure-Konstante) des verwendeten Endiols im Sinne eines schnelleren Anlaufens seiner Oxydation durch Eisen(III) auswirken. Dieser Faktor spielt jedoch bei dem eingangs erwähnten Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Endiole keine Rolle gegenüber den anderen konstitutionellen Faktoren. Z. B. wurde früher¹⁾ gezeigt, daß Thiocumarindiol (IV) saurer ist als Cumarindiol (III), aber trotzdem sowohl durch TR wie durch Eisen(III) viel langsamer als III oxydiert wird.

vermindert. Dies wurde durch Versuche mit dem nicht oxydierbaren VII bestätigt: ein derartiger Säurezusatz in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen bewirkt keine sichtbare Farbverminderung. Hieraus geht mit Sicherheit hervor, daß bei E. diol-Lösungen die durch Säurezusatz beschleunigte Entfärbungs-Reaktion nicht auf dem Einfluß der H-Ionen auf den Chelat-Komplex, sondern auf der Reduktion des Eisen(III) zu Eisen(II) beruht, die ja bei VII wegfällt.

Für die Redox-Reaktion ergibt sich nunmehr folgende Kinetik: Geschwindigkeitsbestimmend ist die jeweilige Konzentration an „freiem“ Eisen(III). Diese ist um so größer, je größer die Gesamt-Konzentration an Eisen(III) und an H-Ionen und je kleiner die Endiol-Konzentration ist (siehe Gleichung 3). Ist insgesamt nicht mehr als ein Atom Eisen(III) je Mol. Endiol zugegen, so kommt „freies“ Eisen(III) nur dank der von Anfang an vorhandenen H-Ionen zustande⁷⁾; ist die Konzentration an Eisen(III) größer, so wird dadurch die an freiem Eisen(III) verhältnismäßig sehr viel mehr vergrößert, so daß die Redox-Reaktion schneller in Gang kommt. Schon bei den früher beschriebenen Versuchen zeigte sich meist der größte Sprung in der Dauer der Reduktion des Eisens beim Überschreiten dieser Menge von Eisen(III). Die einmal in Gang gekommene Redox-Reaktion beschleunigt sich dann selbst, denn in ihrem Verlaufe nimmt zwar die Gesamt-Konzentration an Eisen(III) ab, aber die an „freiem“ Eisen(III) fortlaufend zu, weil die Endiol-Konzentration abnimmt, die H-Ionen-Konzentration nach Gleichung 1 stark zunimmt.

Nach dieser Kinetik sind die früheren und die unten beschriebenen Versuche sämtlich verständlich. Im Versuchsteil wird dies bei den einzelnen Versuchen gezeigt.

Da bei Anwesenheit von weniger als 1 Mol. Eisen(III)-chlorid je Mol. Endiol die Redox-Reaktion nur dank der von vornherein vorhandenen H-Ionen in Gang kommt, so läßt sie sich durch schwache Pufferung mit Natriumacetat (welches als solches in derartigen Verdünnungen keine störende Farbe mit Eisen(III)-chlorid gibt) ganz oder weitgehend hintanhaltend und so die Eisen(III)-Chelat-Farbe auch für wäßrige Lösungen von Cumarindiol (III), wo sie sonst sofort verschwindet, längere Zeit hindurch sichtbar machen. Für Ascorbinsäure, bei der bisher selbst in Alkohol keine Farb-Reaktion beobachtbar war, tritt in alkoholischer Lösung bei solcher Pufferung eine längere Zeit anhaltende tiefe grauviolette Farbe auf, während in wäßriger Lösung auch mit Pufferung keine Farbe zu erhalten war. Die Oxydierbarkeit von Ascorbinsäure ist also sehr viel größer. Erwartungsgemäß kann durch Pufferung wäßriger Lösungen von III und V die Redox-Reaktion nicht mehr ausgeschaltet werden, wenn die Menge von Eisen(III)-chlorid wesentlich größer ist als 1 Mol. je Mol. Endiol: dann ist eben auch ohne H-Ionen von vornherein freies Eisen(III) vorhanden.

Die Tatsache, daß die Redox-Reaktion in Äthanol erheblich langsamer abläuft als in Wasser und in Methanol noch etwas langsamer als in Äthanol, kann man damit in Zusammenhang bringen, daß das Fe^{III} -Atom-Ion durch Äthanol, und noch mehr durch Methanol, fester eingehüllt und solvatisiert wird als durch Wasser und damit weniger „frei“ ist als in Wasser. Bekanntlich machen Lösungen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in

absol. Äthanol — im Gegensatz zu wäßrigen — aus Jodid kein Jod frei, und Phenole geben in Wasser eine tiefe Farbe mit Eisen(III)-chlorid, die bei reichlichem Zusatz von Alkohol verschwindet; die Alkoholmolekeln haben eine so große Solvatisierungstendenz für das $\text{Fe}^{\oplus\oplus}$, daß ein einfaches Phenolat-Anion nicht damit konkurrieren kann. *cis*-Enole von β -Dicarbonyl-Verbindungen dagegen geben auch in Alkohol die Farb-Reaktion, weil sie Metallchelate-Ringe bilden können, die fester sind als die Solvatisierung durch Alkohol; in Methanol sind die Farben schwächer, weil Methanol von sich aus stärker solvatisiert. Die Tatsache, daß $\text{Fe}^{\oplus\oplus}$ -Ionen nur in Alkohol, nicht in Wasser die Oxydation durch Luftsauerstoff katalysieren, würde dann bedeuten, daß $\text{Fe}^{\oplus\oplus}$ -Ionen durch Wasser stärker inaktiviert werden als durch Alkohol, also umgekehrt wie bei $\text{Fe}^{\oplus\oplus}$. Diese Erklärungen sind aber nicht ausreichend, weil auch die Reduktion von TR durch Endiolen, wenn auch in geringerem Grade, in Alkohol langsamer verläuft als in Wasser.

Was die früher¹⁾ beschriebenen Versuche mit Redukton (II) angeht, so wurde sein in einigen Hinsichten abweichendes Verhalten darauf zurückgeführt, daß Redukton, im Gegensatz zu den anderen hier behandelten Endiolen, eine *trans*-Form (in bezug auf die beiden Hydroxyle) bilden und diese u. U. als Proton-chelat auftreten kann. Die Ausführungen der vorliegenden Abhandlung stehen dazu nicht in Widerspruch. Im übrigen haben sich in der Zwischenzeit, dank neuer Arbeiten von v. Euler und Hasselquist⁸⁾, neue Gesichtspunkte über die Natur des damals von uns verwendeten Redukton-Präparates ergeben. Dieses war von Hrn. v. Euler freundlich zur Verfügung gestellt und in seinem Laboratorium nach der Vorschrift von H. v. Euler und C. Martius⁹⁾ dargestellt worden. Solche Präparate vom Schmp. 140—142° werden jetzt von v. Euler und Hasselquist als „Redukton A“ bezeichnet und als Gemisch von *cis*- und *trans*-Form angesehen. Bei Behandeln mit 1-Methoxy-butadien reagiert nur ein Teil dieses Reduktions A und läßt einen Anteil vom Schmp. 152—153° zurück; dieser wird als die reine *trans*-Form angesprochen, die bei Abwesenheit von Säure als Protonchelate vorliegt. In einer Fußnote auf S. 411⁸⁾ wird angegeben, daß diese reine *trans*-Form des Reduktions in Alkohol mit Eisen(III)-chlorid nur eine schwache Blaufärbung gibt, die in 1½ Min. verschwindet, während Redukton A unter gleichen Bedingungen eine intensiv blaue Färbung gibt, die erst in 69 Min. verschwindet. Nach den Darlegungen der vorliegenden Abhandlung ließe sich dies so erklären, daß die *trans*-Form, da sie selber Protonchelate ist, den größten Teil des Eisen(III) „frei“ läßt, daher nur schwache Farbe und schnelle Oxydation. Zur Einordnung unserer früheren Erfahrungen mit Redukton wären neue Versuche mit dem reinen *trans*-Redukton erforderlich; solche planen wir nicht, um nicht in die laufenden interessanten Arbeiten des v. Eulerschen Arbeitskreises einzugreifen.

Beschreibung der Versuche

μ Mol bedeutet 10^{-6} Mol, das sind 10^{-6} Grammäquiv. $\text{Fe}^{\oplus\oplus}$ und H^{\oplus} , und $2 \cdot 10^{-6}$ Reduktions-grammäquiv. Endiol.

Die verwendeten $1/1000$ m Lösungen wurden hergestellt durch Lösen von 0.0044 g V, III und I und 0.0048 g VII und Chinisatin-hydrat in 25 ccm ausgekochtem absol. Alkohol (Merck), bzw. für wäßr. Lösungen in 5 ccm Alkohol wie oben und Auffüllen mit ausgekochtem dest. Wasser auf 25 ccm; 2 ccm = 2μ Mol. Andere Konzentrationen wurden entsprechend hergestellt.

Ein Tropfen der verwendeten Tropfpipette = 0.05 ccm = 1μ Mol $n/50$ HCl und $n/50$ FeCl_3 (letztere hergestellt durch Lösen von 0.1352 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 25 ccm) und von FeSO_4 (hergestellt durch Lösen von 0.139 g $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 25 ccm).

$n/10$ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ hergestellt durch Lösen von 0.34 g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in Wasser zu 25 ccm; ein Tropfen = 5μ Mol.

⁸⁾ H. v. Euler, H. Hasselquist u. A. Glaser, Arkiv för Kemi Bd. 3, No. 9 [1951]; v. Euler u. Hasselquist, ebenda Bd. 3, No. 44, 405 [1951].

⁹⁾ A. 505, 73 [1933].

Abhängigkeit der Chelat-Farbe von dem Verhältnis der Konzentrationen von Substanz und Eisen(III)

3-Oxy-4-methoxy-cumarin (VII), in je 2 ccm alkohol. Lösung

2 μ Mol Sbst. und 2 μ Mol FeCl_3 tiefer blau als 2 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol FeCl_3 und als 3 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol FeCl_3 . 3 μ Mol Sbst. mit 3 μ Mol FeCl_3 am tiefsten blau.

Je 2 μ Mol Sbst. + 1 μ Mol FeCl_3 wurden nacheinander mit 1, 2, 3 und 4 Tropfen $n/50$ HCl versetzt: keine sichtbare Änderung der Farbe.

Bei allen diesen Versuchen trat beim Stehen kein Zurückgehen der Farbe ein, doch wurde der Farbton allmählich etwas röthlicher.

Carbostyrildiold (V) in Wasser unter Stickstoff (in je 2 ccm Lösung 4 Tropfen -- 20 μ Mol Natriumacetat, um Redox-Reaktion auszuschalten).

In 2 ccm 2 μ Mol Sbst. mit 2 μ Mol FeCl_3 tiefer blau als 3 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol FeCl_3 , letztere Lösung aber tiefer blau als 2 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol FeCl_3 . 3 μ Mol Sbst. mit 2 μ Mol FeCl_3 noch tiefer blau, 3 μ Mol Sbst. mit 3 μ Mol FeCl_3 am tiefsten blau. Alle Farben blieben lange Zeit bestehen, da in keinem Falle mehr als 1 μ Mol Eisen(III) je μ Mol Endiol zugegen war.

Einfluß der Endiol-Konzentration und der FeCl_3 -Konzentration auf die Redoxdauer

In 2 ccm wäBr. Lösung von Carbostyrildiold (V) unter Stickstoff (18°)

1 μ Mol Sbst.: Mit 1 μ Mol FeCl_3 Anfangsfarbe blau, Entfärbungszeit 3 Min. Mit 2 μ Mol FeCl_3 Anfangsfarbe hellblau, Entfärbungszeit $1\frac{3}{4}$ Min. Mit 3 μ Mol FeCl_3 Anfangsfarbe hellblau-grünlich, Entfärbungszeit 1 Min.

2 μ Mol Sbst.: Mit 1 μ Mol FeCl_3 Anfangsfarbe dunkelblau, Entfärbungszeit 5 Stdn. Mit 2 μ Mol FeCl_3 etwas tiefer dunkelblau, Entfärbungszeit 8 Min. Mit 3 μ Mol FeCl_3 ebenso, Entfärbungszeit 2 Min.

3 μ Mol Sbst.: Mit 1 μ Mol FeCl_3 noch tiefer blau, nach 10 Stdn. noch nicht entfärbt. Mit 2 μ Mol FeCl_3 Farbe noch stärker, Entfärbungszeit 5–10 Stdn. Mit 3 μ Mol FeCl_3 Farbe am intensivsten, Entfärbungszeit (zwei Versuche) 9 Min., 8 Min.

Ergebnis: Der Vergleich der Entfärbungszeiten für gleiche Konzentrationen von FeCl_3 zeigt, wie die Redoxzeit mit steigender Endiol-Konzentration zunimmt; diese Zunahme ist besonders groß bei geringer Eisen(III)-Konzentration, weil dann ein Überschuß von Endiol nach Gleichung 3 die Konzentration an freiem Eisen(III) verhältnismäßig am meisten herabdrückt. Aus dem gleichen Grunde nehmen die Redoxzeiten für gleiche Endiol-Konzentration mit steigender Eisen(III)-Konzentration um so stärker ab, je größer die Endiol-Konzentration ist.

Einfluß von H-Ionen auf die Redoxdauer

In 2 ccm wäBr. Lösung von Carbostyrildiold (V) (19–20°)

2 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit 4–5 Stdn. Ebenso, aber zunächst 1 μ Mol HCl zugesetzt: Entfärbungszeit 7 Min. Mit 4 μ Mol HCl: Entfärbungszeit 31 Sek.

2 μ Mol Sbst. mit 2 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit 6 Min. Nunmehr enthalten die 2 ccm Lösung noch 1 μ Mol Endiol und 2 H-Ionen (nach Gleichung 1 entstanden); dazu nochmals 1 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit (3 Versuche) 15 Sek., 17 Sek., 15 Sek. Bei Durchführung dieses Versuches unter Stickstoff wurden wieder 6 Min. bzw. 14 Sek. gefunden, also kein Unterschied. Auch nach dem nachträglichen Zusatz des dritten μ Mol FeCl_3 und Entfärbung gab ein zugesetzter Tropfen verd. Rhodanid-Lösung keine Rotfärbung; also lag nach dem Verschwinden der Chelat-Farbe alles Eisen als Eisen(II) vor. Luftzutritt bewirkte kein Auftreten der Rhodanid-Farbe.

In 2 ccm 1 μ Mol Carbostyrildiold, 2 μ Mol HCl zugesetzt, dann 1 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit 14 Sek., 15 Sek., 17 Sek.

Ergebnis: Bei gleicher Konzentration von Endiol und Eisen(III) wirken 2 μ Mol von außen zugesetzter H-Ionen ebenso wie 2 μ Mol nach Gleichung 1 entstandene H-Ionen.

In 2 ccm alkohol. Lösung von Cumarindiol (III) unter Stickstoff (19⁰)

2 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 10 Min. Nunmehr enthielten die 2 ccm 1.5 μ Mol Endiol und 1 μ Mol H-Ionen; dazu noch 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 28 Sek. Dann zugesetzter Tropfen Rhodanid-Lösung färbte nur ganz schwach rosa..

1.5 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol HCl und 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 1 Min. 22 Sek. (siehe unten).

2 μ Mol Sbst. mit 1 μ Mol HCl und 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 2 Min.

2 μ Mol Sbst. mit 2 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 3 Min. Nunmehr enthielten die 2 ccm Lösung noch 1 μ Mol Endiol und 2 μ Mol H-Ionen; dazu noch 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 14 Sek.

1 μ Mol Sbst. mit 2 μ Mol HCl und 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 21 Sek. (siehe unten).

Hier sind also die Entfärbungszeiten nach dem zweiten Zusatz von FeCl₃ etwas kürzer, als sie nach dem je darauffolgenden Versuch sein sollten.

Einfluß von Luftsauerstoff in alkoholischen Lösungen bei Gegenwart von Fe²⁺-Ionen

Die zuletzt genannten Abweichungen erklären wir damit, daß beim zweiten Zusatz von FeCl₃ ein Zutritt von etwas Luft sich nicht vermeiden ließ, und diese i. Ggw. der durch den vorangegangenen Redox-Prozeß entstandenen Fe²⁺-Ionen in alkohol. Lösung schnell oxydierend auf das Endiol wirkt. Bei äthanol. und methanol. Lösungen von III und V, die als solche an der Luft ihren Reduktionstiter einen Tag lang nicht merklich verändern, wurde bei Versuchen an der Luft stets eine kürzere Redoxzeit gefunden als unter Stickstoff. Z. B. war eine methanol. Lösung, die in 2 ccm 2 μ Mol Carbostyrildiol (V) enthielt, mit 2 μ Mol FeCl₃ an der Luft in etwa 1 Stde. entfärbt, unter Stickstoff erst nach über 2 Stdn.; 2 ccm einer äthanol. Lösung, die 2 μ Mol Cumarindiol (III) enthielt, war mit 1 μ Mol FeCl₃ unter Stickstoff nach 10 Min. entfärbt, an der Luft schon nach 2–3 Min., und ein weiteres μ Mol FeCl₃ gab dann keine Blaufärbung mehr, d. h. es war mehr Endiol oxydiert worden, als dem reduzierten Eisen entsprach. In wäbr. Lösungen dagegen wurde solcher Einfluß von Luftsauerstoff nicht beobachtet.

Unsere Versuche geben keinen direkten Anhalt dafür, daß die katalytische Wirkung des Eisen(II) auf die Oxydation durch Luftsauerstoff auf einer Rückoxydation zu Eisen(III) und erneuter oxydierender Wirkung des letzteren beruht. Bei V in Wasser tritt bei Zutritt von Luft zu der mit Rhodanid versetzten farblosen Lösung keine rote Eisen(III)-rhodanid-Farbe auf, ebensowenig bei Ascorbinsäure in Alkohol; während bei V in Alkohol zwar Rotfärbung eintritt, diese aber auch unter Stickstoff nicht wieder verschwindet, selbst wenn noch Endiol vorhanden ist. Dies hängt aber damit zusammen, daß in den beiden ersten Fällen eine schnell reduzierende Lösung vorliegt, im letztgenannten Falle eine sehr langsam reduzierende.

Wechselwirkung der Konzentrationen von Eisen(III) und H-Ionen

2 ccm wäbr. Lösung enthaltend 4 μ Mol Carbostyrildiol (V), dazu 4 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 4–5 Min. Nunmehr enthalten die 2 ccm Lösung 2 μ Mol Endiol und 4 μ Mol H-Ionen; dazu 1 μ Mol FeCl₃: Entfärbung in 29 Sek., 2 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 25 Sek., 3 μ Mol FeCl₃: Entfärbungszeit 14 Sek., 20 Sek. Der Vergleich mit der nachfolgenden Tafel zeigt, daß auch hier die nach Gleichung 1 entstehenden 4 H-Ionen ebenso wirken wie zugesetzte 4 μ Mol HCl.

In 2 ccm wäbr. Lösung 2 μ Mol V (19–20⁰)

μ Mol HCl	0	1	2	4	6	1	2	4	6	1	2	4	6	50*)	50*)	50*)
μ Mol FeCl ₃	1	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	1	2	3
Entfärb.-Zeit 5h	7'8"	55'	31'	25''	77''	47''	27''	21''	40''	28''	17''	17''	25''	39''	45''	

*) Zusatz von 1 Tropfen n HCl. Hier sind die Anfangsfarben nicht mehr blau, sondern schwächer grünblau.

μ Mol HCl	2000**)	2000**)	2000**)
μ Mol FeCl ₃	1	2	3
Entfärb.-Zeit	2½'	3'	3½'

**) 0.0044 g Sbst. in etwas Alkohol gelöst und mit n HCl auf 25 ccm aufgefüllt. Hier sind die Anfangsfarben nur schwach blaugrün, daher Endpunkte schwerer zu erkennen.

Ergebnis: Während der Zusatz des ersten μ Mol Säure die Redoxzeit sehr stark herabsetzt, z. B. von 5 Stdn. auf 7 Min., bewirkt der Zusatz weiterer μ Mol Säure nur noch eine schrittweise abnehmende weitere Verkürzung; bei 50 μ Mol Säure beginnt mit 2 und 3 μ Mol FeCl₃ bereits eine Zunahme der Redoxzeit gegenüber 6 μ Mol Säure, und bei 2000 μ Mol Säure sind die Redoxzeiten sämtlich länger als für 2 μ Mol Säure.

Während anderseits ohne Säurezusatz die Redoxzeiten für 1, 2 und 3 μ Mol FeCl₃ (das sind $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{3}{4}$ Redox-äquivalente) in großen Sprüngen abnehmen, ist bereits nach Zusatz von 2 μ Mol Säure diese Abnahme viel geringer; nach Zusatz von 6 μ Mol Säure sind die Zeiten fast gleich, und bei 50 μ Mol Säure nehmen sie zu.

Auslegung: Der erste, geringe Säurezusatz bewirkt, durch Verschiebung des Gleichgewichts 3 nach links, eine große verhältnismäßige Vermehrung der Konzentration an freiem, nicht chelatgebundenem Eisen(III). Hier dominiert dieser Faktor so weitgehend, daß er eine sehr große Beschleunigung der Redox-Reaktion bewirkt. Bei weiterer Vergrößerung der H-Ionen-Konzentration nimmt die Konzentration an Chelat weiter ab, die an freiem Eisen(III) zu; in den stärker sauren Lösungen ist, wie die Farbe zeigt, tatsächlich der größte Teil des Eisens nicht mehr chelatgebunden. Danach sollte die Geschwindigkeit der Reaktion entsprechend weiter zunehmen; in Wirklichkeit nimmt sie zunächst nur noch wenig zu und bei weiterer Vergrößerung der H-Ionen-Konzentration sogar ab. Hier zeigt sich die Verzögerung, welche die Oxydation des Endiols als solche durch H-Ionen erfährt. Es überlagern sich also zwei entgegengesetzte Wirkungen der H-Ionen, und dies führt zu einem Maximum der Redoxgeschwindigkeit bei etwa 6–10 μ Mol H-Ionen in 2 ccm. Da in den stärker sauren Lösungen der größte Teil des Eisens „frei“ ist, so dauert seine Reduktion nunmehr um so länger, je größer seine Konzentration ist.

Vergleich der Lösungsmittel (18°, unter Stickstoff)

In 2 ccm 2 μ Mol Carbstyridiol (V)

	μ Mol FeCl ₃	Anfangsfarbe	Entfärbungszeit
Wasser	2	blau	7 Min.
	3	gelbstichig blau	2½ Min.
Äthanol	2	dunkelblau	2 Stdn.
	3	blaugrün	20 Min.
Methanol . . .	2	einen Augenblick grün, dann blau	3 Stdn.
	3	blau	35 Min.

Hintanhaltung der Redox-Reaktion durch Pufferung

2 ccm Wasser, 1 Tropfen $n_{/10}$ CH₃CO₂Na = 5 μ Mol, 1 μ Mol FeCl₃: die Lösung bleibt klar und farblos.

Wäßrige Lösung von Cumarindiol (III)

In 2 ccm 2 μ Mol Sbst. Mit 1 μ Mol FeCl₃: blaue Farbe nur einen Moment sichtbar. Mit 1 Tropfen = 5 μ Mol Natriumacetat und 1 μ Mol FeCl₃: intensiv blaue Farbe, die erst in einer halben Stde. verschwand. Mit 1 Tropfen Natriumacetat und 2 μ Mol FeCl₃: schnell aufhellend und in wenigen Min. entfärbt.

In 2 ccm 1 μ Mol Sbst. Mit 4 Tropfen Natriumacetat und 1 μ Mol FeCl₃: hellblau, nicht entfärbt.

In 2 ccm 3 μ Mol Sbst. Mit 4 Tropfen Natriumacetat und 1 μ Mol FeCl₃: tiefblau, 2 μ Mol FeCl₃ noch weit tiefer blau; beide nicht entfärbt, aber nach Stehen über Nacht Ausflocken des tiefgefärbten Chelats.

Wäßrige Lösung von Carbostryldiol (V)

In 2 ccm 2 μ Mol Sbst. Mit 2 Tropfen Natriumacetat und 2 μ Mol FeCl_3 : blaue Farbe, in 3 Tagen unverändert (ohne Puffer in 4 Min. entfärbt, siehe oben).

In 2 ccm 3 μ Mol Sbst. und 1 Tropfen Natriumacetat. Mit 1 μ Mol FeCl_3 : tiefblau, mit 2 μ Mol FeCl_3 : noch weit tiefer blau, nicht entfärbt, aber nach langem Stehen Ausflockung des Chelats.

In 2 ccm 2 μ Mol Sbst. und 1 Tropfen Natriumacetat. Mit 2 μ Mol FeCl_3 : tiefblau, nicht entfärbt, mit 3 μ Mol FeCl_3 : zuerst tiefblau, aber schnell aufhellend, mit 4 μ Mol FeCl_3 : noch schneller aufhellend und nach 5 Min. entfärbt. Bei wesentlich mehr als 1 μ Mol FeCl_3 auf 1 μ Mol Endiol schützt solche Pufferung also nicht mehr gegen Oxydation. Bei stärkerer Pufferung (4 Tropfen Natriumacetat) tritt keine Entfärbung, sondern Schwarzfärbung der Lösung ein.

Wäßrige Lösung von Ascorbinsäure (I)

In 2 ccm 2 μ Mol Sbst. und 2 Tropfen Natriumacetat. Mit 1 μ Mol FeCl_3 : keine Färbung. Die großen Unterschiede in der Oxydierbarkeit von I, III und V treten also auch hier hervor.

Alkoholische Lösung von Ascorbinsäure (I) (18–19°, unter Stickstoff)

In 2 ccm 2 μ Mol Sbst. mit 1 Tropfen = 5 μ Mol Natriumacetat und 1 μ Mol FeCl_3 : violette Farbe, sehr langsam aufhellend. Mit 2 μ Mol FeCl_3 : tief violett, aber schnell entfärbt, dann Zusatz eines Tropfens verd. Rhodanid-Lösung: keine Färbung; nunmehr Zusatz eines dritten μ Mol FeCl_3 : blutrote Farbe, die schnell verschwand. Also die 1.5 Redox-Äquivalente Eisen(III) wurden vollständig zu Eisen(II) reduziert. Bei Luftzutritt trat die Rhodanid-Farbe nicht wieder auf, d. h. die noch vorhandene Ascorbinsäure verhinderte das Auftreten nachweisbarer Mengen von Eisen(III).

Die hier angewandten schwachen Pufferungen sind nicht vergleichbar mit reichlicherem Zusatz von Ammoniak, Pyridin usw. Letzterer verändert, wie früher gezeigt¹⁾, das Wesen der Farb-Reaktion, wahrscheinlich unter Bildung merichinoider Salze.

Keine Katalyse durch $\text{Fe}^{\oplus\oplus}$ -Ionen

Wäßrige Lösung von Carbostryldiol (V) (22°, unter Stickstoff)

In 2 ccm μ Mol Sbst. Mit 2 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit 4 Min. Dasselbe unter Zusatz von 1 μ Mol FeSO_4 : Entfärbungszeit 5 Min., unter Zusatz von 2 μ Mol FeSO_4 : Entfärbungszeit 4 Min.

Keine Katalyse durch das Oxydationsprodukt des Endiols

Wäßrige Lösung von Carbostryldiol (V)

In 2 ccm 1 μ Mol Sbst. Mit 1 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit 5 Min.

In 2 ccm 1 μ Mol Sbst. und 1 μ Mol Chinisatin-hydrat. Mit 1 μ Mol FeCl_3 : Entfärbungszeit wieder 5 Min.

Chinisatin-hydrat wurde nach Baeyer und Homolka³⁾ durch Oxydation von Carbostryldiol mit angesäuerter Lösung von Eisen(III)-chlorid bei 70–80° dargestellt. Gelbliche Prismen, bei 130° sich rot färbend, Schmp. 260°. Es wurde festgestellt, daß bei zu starker Einwirkung von Eisen(III)-chlorid das Chinisatin zu Isatin weiter oxydiert wird; Schmp. und Misch-Schmp. 201°.