

Zdeněk Stránský, Milan Kotouček, Václav Stuzka und Anna Krbečková

Beitrag zum Mechanismus der Kehrmannschen Phenoxazon-synthese

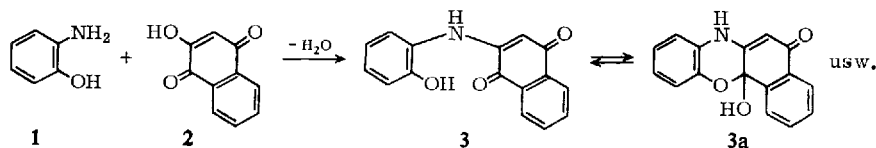
Aus dem Institut für Organische, Analytische und Physikalische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät, Olomouc

(Eingegangen am 17. Mai 1967)

Auf Grund kinetischer Untersuchungen wird versucht, den Bildungsmechanismus von 5*H*-Benzo[*a*]phenoxazon-(5) (**4**) näher zu beleuchten. — Bei der Reaktion zwischen *o*-Aminophenol (**1**) und 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) (**2**) entstehen 2-[2-Hydroxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (**3**) und **4**. Für diese Reaktion ist die Anwesenheit von Luftsauerstoff erforderlich; in inerter Atmosphäre findet keine meßbare Umsetzung statt. Bei der Bildung in Äthanol reagiert **3** nicht weiter. In Eisessig ist **3** gleichzeitig Zwischenprodukt der Synthese von **4**, das teils durch intramolekulare Reaktion ($k_1 = 4.25 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$), teils durch Reaktion mit *o*-Amino-phenol ($k_2 = 5.07 \cdot 10^{-2} \text{ l/sec}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$) entsteht. Außerdem wird *o*-Aminophenol in einer Nebenreaktion ($k_3 = 1.32 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) vom Lösungsmittel acetyliert. — Diese Reaktionen verlaufen auch in inerter Atmosphäre.

5*H*-Benzo[*a*]phenoxazon-(5) (**4**) wurde von *Kehrmann*^{1,2)} aus *o*-Amino-phenol (**1**) und 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) (**2**) in 80proz. Essigsäure erhalten. Die Reaktion wurde als eine einfache Kondensation formuliert. Bezüglich des Kondensationsverlaufs wurden verschiedene Regeln vorgeschlagen^{3–5)}. Schon *Kehrmann* machte darauf aufmerksam, daß gleichzeitig auch 2-[2-Hydroxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (**3**) gebildet wird. Ähnlich reagiert auch 2-Amino-3-hydroxy-naphthalin⁶⁾.

Zur Erklärung dieser „Nebenprodukte“ sowie der analogen Umsetzung von Aminophenolen mit 4.6-Dihydroxy-chinolinchinon-(5.8) faßten *Butenandt* und Mitarbb.^{7,8)} **2** als „vinyloge Carbonsäure“ auf und verglichen die Bildung von **3** mit der Säureamidbildung:



1) *F. Kehrmann* und *J. Messinger*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2375 (1893).

2) *F. Kehrmann*, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 353 (1895).

3) *F. Kehrmann* und *H. Brügin*, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2076 (1896).

4) *E. Diepolder*, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2816 (1902).

5) *F. Kehrmann*, *E. Grillet* und *P. Borgeaud*, Helv. chim. Acta **9**, 866 (1926).

6) *H. Goldstein* und *A. Warnéry*, Helv. chim. Acta **11**, 250 (1928).

7) *A. Butenandt*, *E. Biekert* und *W. Schäfer*, Liebigs Ann. Chem. **632**, 134 (1960).

8) *A. Butenandt*, *E. Biekert* und *W. Schäfer*, Liebigs Ann. Chem. **632**, 143 (1960).

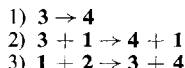
Mit zunehmendem Molverhältnis von **1** zu **2** in Essigsäure steigt die Ausbeute an **4** auf Kosten von **3**, wodurch **3** sich als Zwischenprodukt zu erkennen gibt⁷⁾. Auf Grund von Studien an Modellverbindungen und Analysen von UV- und IR-Spektren wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus vorgeschlagen⁸⁾.

Gleichzeitig kamen auch *Musso* und Mitarbb. zu denselben Resultaten. Die Entstehung von wenig α -Oxy-orcein neben ψ - α -Oxy-orcein ließ vermuten, daß auch bei 2-Hydroxy-benzochinonen-(1.4) der erste Reaktionsschritt die Substitution einer Hydroxylgruppe durch eine Aminogruppe ist⁹⁾. Eine Modellstudie¹⁰⁾ zeigte, daß bei Synthesen von einfachen Phenoxazonen und Triphendioxazinen die Situation noch durch eine eventuelle 1.4-Addition an das Chinondien-System kompliziert wird. Der Mechanismus der Triphendioxazin-Entstehung wurde ausführlich studiert^{11,12)}.

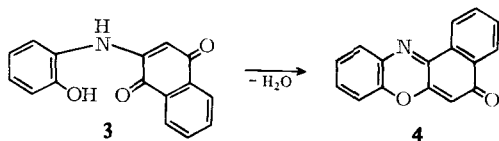
Weitere den angeführten Syntheseverlauf stützende Argumente sind die Bildung von Benzo[c]phenoxazinen^{5,13)} aus ähnlichen Naphthochinonen, sowie die Reaktion von Halogenchinonen mit 1.2-Aminophenolen¹⁴⁾.

Die Reaktion von **2** mit **1** ist für das Studium des Mechanismus besonders geeignet, weil man **3** als stabiles Zwischenprodukt isolieren kann. Nach *Butenandt* ist die Abspaltung von Hydroxyl-Anionen aus der „Pseudobase“ **3a** der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt. *Döpp*¹²⁾ machte aber darauf aufmerksam, daß auch **1** an einem reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnimmt, daß die Reaktion also nicht rein monomolekular verläuft.

Das Studium des Bildungsmechanismus von **4** wurde in drei Etappen unterteilt:



Zuerst wurde als kinetisch einfachster Fall die Geschwindigkeit der intramolekularen Umwandlung studiert.



In wasserfreiem Eisessig bei 100° verlief die Reaktion von **3** zu **4** kinetisch nach der ersten Ordnung. Sicher wird eine Reihe von Zwischenprodukten durchlaufen, doch bleibt deren Konzentration offenbar gering. Abbild. 1 (Kurve 1) zeigt die graphische Auswertung.

In absolutem Äthanol bei 75° ließ sich dagegen kein Umsatz feststellen, obwohl in diesem Temperaturgebiet die Reaktionsgeschwindigkeit in Eisessig noch meßbar ist. Die Extinktionswerte und die Form der polarographischen Kurven blieben während der ganzen Versuchsdauer unverändert (Versuch 7, Tab. 2).

⁹⁾ *H. Musso* und *H. Beecken*, Chem. Ber. **94**, 585 (1961).

¹⁰⁾ *H. Beecken* und *H. Musso*, Chem. Ber. **94**, 601 (1961).

¹¹⁾ *H. Musso*, *D. Döpp* und *J. Kuhls*, Chem. Ber. **98**, 3937 (1965).

¹²⁾ *D. Döpp*, Dissertat., Univ. Marburg 1964.

¹³⁾ *F. Kehrman*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2071 (1907).

¹⁴⁾ *I. G. Farbenindustrie AG*, Franz. Pat. 758247, C. **1934**, 3660.

Tab. 1. Kinetische Messungen in Essigsäure

Versuch Nr.	n	t	τ (Min.)	a (Mol/l)	b (Mol/l)
1	9	100.0°	1380	$0.000 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
2	10	100.0°	1200	$0.482 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
3	14	100.0°	1260	$1.000 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
4	10	100.0°	1060	$2.000 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
5	10	100.0°	560	$4.700 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
6	10	100.0°	270	$2.000 \cdot 10^{-3}$	$0.000 \cdot 10^{-3}$

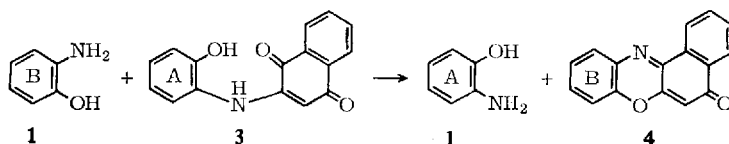
n Anzahl der Messungen; a Anfangskonzentration von 1; b Anfangskonzentration von 3; τ Versuchsdauer.

Tab. 2. Kinetische Messungen in Äthanol

Versuch Nr.	n	t	τ (Min.)	Atmosphäre	a (Mol/l)	b (Mol/l)	e (Mol/l)
7	9	75.0°	560	inert	$0 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$0 \cdot 10^{-3}$
8	8	75.0°	480	inert	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$0 \cdot 10^{-3}$
9	8	75.0°	560	inert	10^{-3}	$0 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
10	10	75.0°	930	Luft	$2 \cdot 10^{-3}$	$0 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$

a Anfangskonzentration von 1, b von 3 und e von 2; n und τ wie in Tab. 1.

Weiterhin wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der sogenannten „Austauschreaktion“ verfolgt.



Auch diese Reaktion verläuft in Äthanol nicht mit meßbarer Geschwindigkeit ab, und die Extinktion wie auch die polarographischen Kurven ändern sich im Verlauf des Experiments 8 (Tab. 2) nicht. In Essigsäure steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Anfangskonzentration 1 (Versuche 2–5 in Tab. 1).

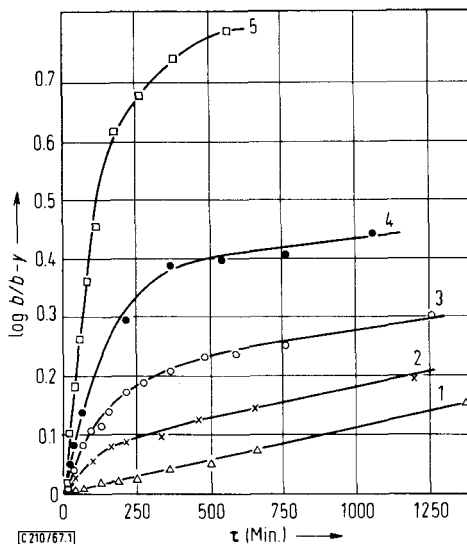
Neben der direkten Umwandlung 3 \rightarrow 4 kommt es hier also zur „Austauschreaktion“ (1 + 3 \rightarrow 1 + 4). Da bei der letzteren 1 nicht verbraucht wird, lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(b-y) + k_2a(b-y) \quad (1)$$

wobei a die Anfangskonzentration an 1, b die Anfangskonzentration an 3 und y die gemessene Konzentration an 4 ist.

Nach Integration der Gleichung (1) sollte die Abhängigkeit $\log b/b-y$ von τ wieder linear sein, d.h. kinetisch sollte die „Austauschreaktion“ der pseudoersten Ordnung gehorchen. Wie Abbild. 1 (Kurven 2–5) zeigt, ist dies nicht der Fall. Nur anfangs ist Gleichung (1) erfüllt, später vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

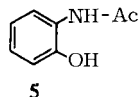
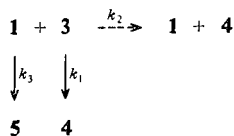
Die Ursache dafür könnte entweder darin zu suchen sein, daß die „Austauschreaktion“ eine Gleichgewichtsreaktion ist, oder darin, daß einige der Ausgangsverbindungen durch eine Nebenreaktion verbraucht werden, oder darin, daß die Anhäufung von Zwischenprodukten die Formalkinetik kompliziert.



Abbild. 1. Versuche 1–5 als Reaktionen erster Ordnung. b = Anfangskonz. an 3 und y = gemessene Konz. an 4. Die Zahlen an den Kurven bezeichnen die entsprechenden Versuche der Tab. I

Die erste Möglichkeit wird dadurch ausgeschlossen, daß 4 unter denselben Bedingungen nicht einmal eine Spur von 3 bildet. Was die zweite Möglichkeit anbelangt, so kann nur 1 durch eine Parallelreaktion verbraucht werden, nicht aber 3. Aus spektrophotometrischen sowie polarographischen Messungen geht nämlich hervor, daß im Verlauf der Reaktion stets die Beziehung $c_3 + c_4 = b$ gültig ist. Damit ist zugleich die letzte Möglichkeit ausgeschlossen.

Daher wurde das Verhalten von 1 näher untersucht. Mit Hilfe eines Präparativversuchs stellte man fest, daß 1 unter den Reaktionsbedingungen mit dem Lösungsmittel als Hauptprodukt *o*-Acetamino-phenol (5) und daneben wenig 2-Methyl-benzoxazol bildet; 1 wird daher durch eine Reaktion pseudoerster Ordnung verbraucht.



In dem aus diesen Überlegungen entwickelten Reaktionsschema liegt ein System von drei Parallelreaktionen vor, von denen die erste eine Reaktion I. Ordnung, die zweite eine bimolekulare Reaktion kinetisch II. Ordnung und die dritte eine pseudo-

monomolekulare kinetisch I. Ordnung ist. Die zwei ersten Konkurrenzreaktionen haben das Ausgangsprodukt **3**, die zwei letzten das Ausgangsprodukt **1** gemeinsam. Die Lösung dieses kinetischen Systems wird dadurch bedeutend vereinfacht, daß durch die zweite Reaktion der Stoff **1** nicht verbraucht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind

$$\frac{dy}{d\tau} = k_1(b-y) + k_2(a-x)(b-y) \quad (2)$$

und

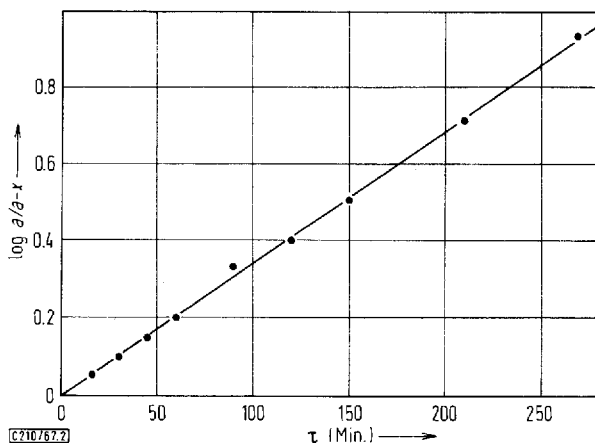
$$\frac{dx}{d\tau} = k_3(a-x) \quad (3)$$

wobei x die Konzentration an **5** ist.

Nach der Integration bekommen wir

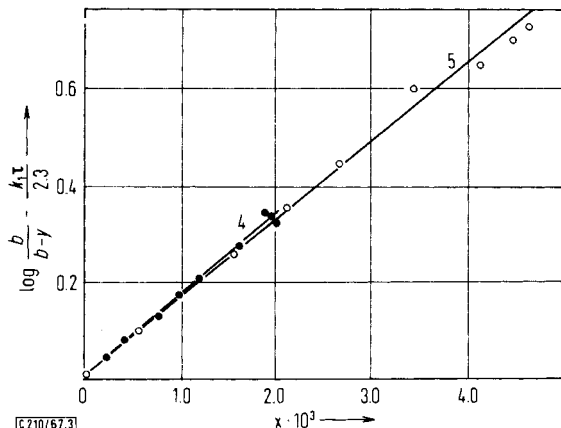
$$\ln \frac{b}{b-y} = k_1\tau + \frac{k_2}{k_3}x \quad (4)$$

In Versuch 1 wurde k_1 unter Benutzung der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt; k_3 wurde in Versuch 6 bestimmt. In Abbild. 2 ist die graphische Auswertung dieses Versuchs wiedergegeben.



Abbild. 2. Acetylierung von *o*-Amino-phenol (**1**) zu *o*-Acetamino-phenol (**5**). a = Anfangskonz. an **1**, x = gemessene Konz. an **5**.

Es genügt nun festzustellen, ob das Verhältnis $\frac{k_2}{k_3}$ über die Versuchsdauer konstant bleibt. Wenn dies der Fall ist, dann kann man die Interpretation der kinetischen Messungen für richtig halten. In Abbild. 3 ist die Abhängigkeit der Beziehung $\log \frac{b}{b-y} - \frac{k_1}{2.3}\tau$ von x bei den Experimenten 2–5 aufgetragen.



Abbild. 3. Versuche 4 und 5 nach Gleichung (4); Symbole wie in Abbild. 1 und 2

Tatsächlich entspricht der Verlauf wirklich gut einer linearen Abhängigkeit, diejenigen Punkte ausgenommen, bei denen $x \rightarrow a$ geht, das heißt am Ende der einzelnen Versuche.

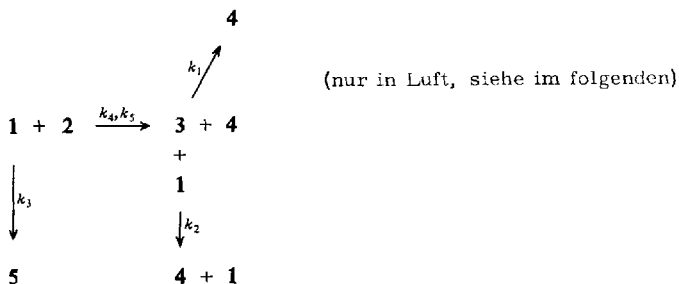
In Tab. 3 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten der Partialreaktionen in Essigsäure

Versuch Nr.	k_1	k_2	k_3
1	$(4.25 \pm 0.21) \cdot 10^{-6} \text{sec}^{-1}$	—	—
2	—	$(4.37 \pm 0.32) \cdot 10^{-2} \text{sec}^{-1} \text{Mol}^{-1} l$	—
3	—	$(5.19 \pm 0.20) \cdot 10^{-2} \text{sec}^{-1} \text{Mol}^{-1} l$	—
4	—	$(5.12 \pm 0.14) \cdot 10^{-2} \text{sec}^{-1} \text{Mol}^{-1} l$	—
5	—	$(4.89 \pm 0.18) \cdot 10^{-2} \text{sec}^{-1} \text{Mol}^{-1} l$	—
6	—	—	$(1.32 \pm 0.06) \cdot 10^{-4} \text{sec}^{-1}$

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktion von $1/T$ ist erwartungsgemäß nicht linear. Der Temperatureinfluß auf den Verlauf der Partialreaktionen wurde nicht untersucht.

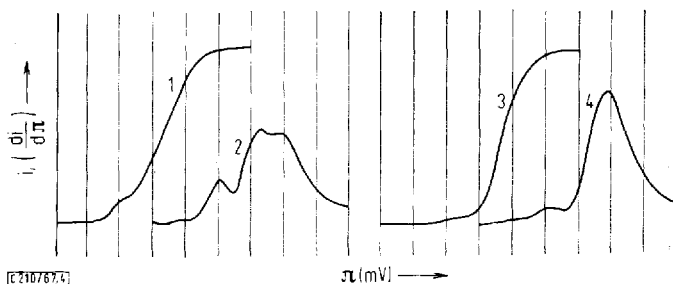
In Eisessig ist also **3** nachweislich Zwischenprodukt bei der Synthese von **4**. Da in Äthanol weder die Umsetzung $3 \rightarrow 4$ noch die „Austauschreaktion“ abläuft und dennoch durch Erwärmen von **1** mit **2** das Produkt **4** entsteht, kann man schließen, daß in diesem Medium das Produkt **3** nicht Zwischenprodukt ist. **3** ist hier vielmehr Hauptprodukt, wobei **4** als Nebenprodukt unabhängig von **3** entsteht. Man kann annehmen, daß auch in Eisessig unter Luftzutritt das Produkt **4** bei der Reaktion **1** mit **2** direkt entsteht und außerdem über **3** als Zwischenprodukt. Das Reaktionsschema wird dann zu kompliziert und man kann es nicht kinetisch lösen.



Man versuchte daher, die Reaktionsgeschwindigkeit $1 + 2 \rightarrow 3 + 4$ in Äthanol zu messen.

Überraschenderweise ergab sich (Versuch 9 in Tab. 2), daß diese Reaktion in inerter Atmosphäre nicht abläuft, obwohl die Anwesenheit von Luftsauerstoff für die Reaktion formal nicht nötig ist. Im Verlauf des ganzen Versuchs 9 trat im Polarogramm die Kurve von 4 nicht auf, und die bei den gewählten Wellenlängen gemessene Extinktion änderte sich nicht. Auch in Essigsäure kommt es in inerter Atmosphäre zu keiner Umsetzung. Die Reaktion wurde deshalb noch einmal unter denselben Bedingungen, aber unter Zutritt vom Luftsauerstoff, durchgeführt (Versuch 10 in Tab. 2).

Abbild. 4 gibt die Polarogramme der gleichen Probe unter denselben Bedingungen in Luft (linkes Kurvenpaar) und in inerter Atmosphäre (rechtes Kurvenpaar) wieder.



Abbild. 4. Einfluß von Luftzutritt auf das Polarogramm bei der Umsetzung von 1 mit 2. 5 ccm Reaktionsgemisch mit 5 ccm Puffer (50proz. Äthanol; pH = 11,28). R = 1 : 30 für eine Normalaufzeichnung, R = 1 : 1 für die Ableitung. Von -0,3 V gegen die gesätt. Kalomel-Elektrode; 100 mV/Abszissen-Abschnitt 1 und 2 = Normale und Ableitungskurve einer während 930 Min. auf 75° unter Luftzutritt erwärmten Probe, 3 und 4 = Normale und Ableitungskurve derselben während 930 Minuten auf 75° in einer inerten Atmosphäre erhitzten Probe

Die im rechten Kurvenpaar zu beobachtende geringe Menge von 4 (und 3) ist höchstwahrscheinlich eine Folge der nicht vollkommen inerten Atmosphäre.

Der zeitliche Anstieg der Konzentrationen sowohl von 3 als auch von 4 bedeutet (Versuch 10, Tab. 2), daß beide Substanzen als Produkte von Folgereaktionen entstehen könnten (die Zeitabhängigkeit von beiden Konzentrationen hat die Form eines gestreckten „S“). Tab. 4 zeigt, daß das Konzentrationsverhältnis 3 zu 4 während der ganzen Reaktion konstant bleibt, was die Vermutung nahelegt, daß hier die Produkte 3 und 4 in Parallelreaktion von kinetisch gleicher Ordnung gebildet werden.

Tab. 4. Umsetzung von **1** mit **2** in Äthanol unter Zutritt von Luftsauerstoff (Versuch 10)

τ (Min.)	$c_3 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l)	$c_4 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l)	$\frac{c_3}{c_4}$
0	1.7	0.7	2.43
30	3.0	1.2	2.50
80	7.0	2.5	2.80
180	15.0	5.0	3.00
270	24.8	8.0	3.10
360	31.2	10.0	3.12
450	37.0	11.3	3.27
630	46.0	15.1	3.04
810	74.6	23.9	3.12
930	82.9	27.9	3.02
930 ^{a)}	14.8	5.0	2.96

^{a)} Unter inerter Atmosphäre.

Wir nehmen an, daß ein Ausgangsprodukt einen Aktivkomplex mit Sauerstoff darstellt, über dessen Struktur wir bis jetzt keine Vorstellung haben und welcher dann durch eine Parallelreaktion mit einem zweiten Ausgangsprodukt unter gleichzeitiger Bildung von **3** und **4** reagiert. Wahrscheinlich reagiert **1** mit Sauerstoff. Leider reicht das experimentelle Material nicht aus, um ein eindeutiges Reaktionsschema vorzuschlagen. Sicher ist aber, daß auch der Mechanismus der direkten Reaktion von **1** mit **2** von dem bisher postulierten Mechanismus^{7,8)} ganz verschieden ist.

Beschreibung der Versuche

5*H*-Benzo[*a*]phenoxazon-(5) (**4**) wurde nach *Kehrmann*²⁾ bereitet, Schmp. 194.5°.

2-[2-Hydroxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (**3**) wurde aus Äthanol und Toluol bis zum konstanten Schmp. umkristallisiert, Schmp. 208–210° (Lit.: 187–188°²⁾; 203–204°⁸⁾). Die Elementaranalyse entspricht der Erwartung.

Die Isolierung von **3** und **4** sowie ihre Reinheit wurden an einer dünnen Aluminiumoxid-Schicht (Akt.-St. II nach Brockmann) mit Benzol/Äthylacetat (4:1) kontrolliert.

Spektrophotometrische Messungen: UV-Messungen wurden mit dem Spektrophotometer Beckman Modell DU in Quarzküvetten der Schichtdicke 1.00 cm durchgeführt. Für die pH-Messungen wurde das pH-Meter Beckman Modell G verwendet.

Zur spektrophotometrischen Verfolgung der Kinetik wurden zuerst die Elektronenspektren aller Reaktionskomponenten einzeln gemessen, dann geeignete Wellenlängen gewählt, die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes geprüft und Eichkurven aufgestellt. In Tab. 5 sind die gewählten Wellenlängen sowie die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten in Essigsäure zusammengefaßt.

In Äthanol erwies es sich als zweckmäßiger, die spektrophotometrischen Messungen in gepufferten Wasser/Äthanol-Lösungen durchzuführen. Mit Hilfe von pH-Änderungen konnte man bei bestimmten Wellenlängen die Komponenten des entsprechenden Reaktionsgemisches einzeln bestimmen.

Tab. 5. UV-Daten in wasserfreier Essigsäure

Substanz	λ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	d *)
1		0.00	
3	500	4.57	10 und 25
4		1.90	
1		0.00	
3	430	3.12	10 und 25
4		13.69	
1		0.00	
3	370	1.91	10 und 25
4		11.30	
1		2.85	
3	280	22.36	25
4		8.04	

*) d bezeichnet die Verdünnung des Reaktionsgemischs zur Messung des kinetischen Verlaufs (Anfangskonzentration an 3 immer $10^{-3} m$).

Das Spektrum des Produkts 4 ändert sich im pH-Bereich 1—7 nicht, in alkalischen Lösungen wird 4 langsam irreversibel verändert. 2 und 3 dagegen zeigen aufgrund ihrer Ionisation pH-abhängige Absorptionskurven.

Tab. 6 faßt die Ergebnisse der spektrophotometrischen Messungen in Äthanol zusammen,

Tab. 6. UV-Daten in 50proz. Äthanol

Substanz	λ (nm)	pH	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	d *)	μ
1			0.00		
2			0.00		
3	620	12.50	4.93	10	0.05
4			0.25 ^{a)}		
1			0.00		
2			0.14		
3	440	1.54	3.42	33.3	0.05
4			13.94		
1			2.47		
2			15.98		
3	280	6.13	19.00	50	0.05
4			8.54		

*) d wie in Tab. 5, μ Ionenstärke.

^{a)} Benzo[α]phenoxazon-(5) (4) selbst zeigt bei 620 nm $\epsilon = 0$. Im alkalischen Medium kommt es aber zu einer langsamen Öffnung des Oxazinringes; die Zersetzungsprodukte zeigen schwache Absorption bei 620 nm, die allerdings nur sehr langsam ansteigt. Das angegebene ϵ wurde 5 Min. nach Zugabe des alkalischen Puffers gemessen.

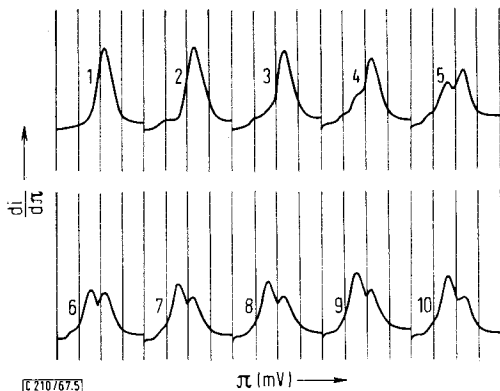
Polarographische Messungen: Die polarographischen Messungen wurden mit dem Polarograph LP 55 durchgeführt. In wasserfreier Essigsäure ist es möglich, die Produkte 3 und 4 zu unterscheiden, wenn man gesättigte Ammoniumacetatlösung als Elektrolyten benutzt. Die Halbwellenpotentiale beider reversibler Redoxsysteme unterscheiden sich nur wenig voneinander. Deswegen wurde eine Nebenschlußschaltung benutzt.

Weiter wurde die Abhängigkeit von $\pi_{1/2}$ der drei Redoxsysteme **2**, **3** und **4** vom pH in 50proz. Äthanollösung verfolgt, wobei sich ergab, daß man die Polarographie am besten im alkalischen Medium durchführt. Die ähnlichen $\pi_{1/2}$ -Werte machen es aber unmöglich, alle drei Komponenten zugleich zu bestimmen. Im pH-Bereich 4–7¹⁵⁾ wird die Welle von **2** (in 50proz. Äthanol im pH-Bereich 6–10) in zwei Wellen aufgespalten, von denen die erste mit der Welle von **4**, die zweite mit der Welle von **3** zusammenfließt. Die erste Welle der Verbindung **2** verliert sich völlig bei höheren pH-Werten. Bei pH = 11–13 kann man bei der Normal- sowie auch bei der Nebenschlußschaltung neben der Summe der Stoffe **2** und **3** den Stoff **4** bestimmen.

Kinetische Messungen: Eine Übersicht der durchgeführten Messungen findet man in den Tabellen 1 und 2.

Verfahren bei den Versuchen 1 bis 5: Zu 26.53 (53.06) mg **3** in 100 (200) ccm Eisessig gab man (außer bei Versuch 1) eine eingewogene Menge **1**. Die ganze Operation wurde unter N₂ durchgeführt. Die Lösung wurde dann mit Hilfe des Inertgases in eine mit Stickstoff gefüllte Ampulle gedrückt. Die Ampullen wurden rasch abgeschmolzen und in einem Ultrathermostaten ($\pm 0.05^\circ$) aufbewahrt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde die Reaktion durch rasches Abkühlen abgestoppt (20°). 5 ccm wurden in ein Kalousek-Gefäß mit 2.5 ccm gesättigter Ammoniumacetatlösung in Essigsäure einpipettiert und polarographiert.

Abbild. 5 zeigt polarographische Ableitungskurven für Versuch 4.



Abbild. 5. Polarographie in Versuch Nr. 4. Das erste Maximum repräsentiert eine Adsorptionswelle von **4**, der Diffusionswellen von **4** und **3** folgen. Nebenschlußschaltung; R = 1 : 1; 5 ccm Reaktionsgemisch mit 2.5 ccm gesättigter CH₃CO₂NH₄-Lösung in Essigsäure ($c_3 + c_4 = 6.67 \cdot 10^{-4} m$). Von +0.1 V gegen ges. kal. Elektrode; 100 mV/Absz. τ (Min.): 1: 0; 2: 15; 3: 30; 4: 60; 5: 120; 6: 210; 7: 365; 8: 540; 9: 760; 10: 1060

Je 1 ccm der restlichen Lösung wurden in Meßkolben von 10 und 25 ccm Inhalt pipettiert, mit der durch Stickstoff durchperlten Essigsäure bis zur Marke ergänzt und spektrophotometriert.

Versuch 6: 43.65 mg **1** wurden in 200 ccm Essigsäure unter Inertgas wie oben behandelt. 10 ccm Reaktionslösung wurden mit 12 Tropfen einer 0.02 proz. 9H-Bezo[a]phenoxazon-(9)-Lösung als Indikator versetzt und bis zum Umschlagen der orangen in eine violette Färbung

¹⁵⁾ G. Sartori und G. Cattaneo, Gazz. chim. ital. **71**, 713 (1941).

mit 0.005 *n* HClO₄ in wasserfreien Essigsäure titriert. Der Verbrauch entsprach dem freien, nichtacetylierten **1** und wurde um einen Blindwert für das gleiche Volumen des Lösungsmittels sowie für die Elution von Alkali aus dem Ampullenglas korrigiert.

Zur Extinktion bei den spektrophotometrischen Messungen trug auch eine gelbliche, höchstwahrscheinlich durch Oxydation von **1** zu Triphendioxazin in nicht völlig inerter Atmosphäre hervorgerufene Färbung bei. Um diesen Effekt auszuschalten wurde so verfahren, daß gleichzeitig mit den Proben auch die Lösung von **1** selbst unter denselben Bedingungen erwärmt und die gemessene Extinktion von der Probenextinktion abgezogen wurde. Die durch diese Parallelreaktion hervorgerufene Abnahme von **1** wurde vernachlässigt, weil sie keinesfalls mehr als 3% der Gesamtmenge von **1** überstieg.

Versuche 7 bis 9: Die erste Operationsphase war mit dem Verfahren in Essigsäure identisch. 5 ccm Reaktionslösung wurden in 5 ccm Britton-Robinson-Puffer (pH = 11.56) pipettiert und polarographiert. Weiter wurden je 1 ccm in 10- und 50-ccm-Meßkolben und 3 ccm in einen 100-ccm-Meßkolben pipettiert, die nötige Äthanolmenge zugegeben, mit Puffern bis zur Marke ergänzt und spektrophotometriert (alles in inerter Atmosphäre).

Versuch 10: 52.25 mg **2** und 32.74 mg **1** wurden in 150 ccm absol. Äthanol unter Rückfluß in einem Kolben bei ständigem Einleiten eines mit Äthanolämpfen gesättigten Stickstoffstroms gelöst. Nach Auflösung wurden 11 ccm in einer Ampulle eingeschmolzen. Die inerte Atmosphäre im Kolben wurde dann aufgehoben und der Kolben und die Ampulle in den Thermostat bei 75° eingebracht. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden 11 ccm Gemisch entnommen und auf die gleiche Weise wie bei den Versuchen 9–11 behandelt. Mit der letzten vom Kolben entnommenen Probe wurde gleichzeitig auch die Probe in der Ampulle verarbeitet.

[210/67]