

70. Reaktivität von Koordinationsverbindungen

III. Über Reaktionen der Eisenkomplexe von 1-Hydrazinophthalazin¹⁾

von D. Walz und S. Fallab

(6. I. 60)

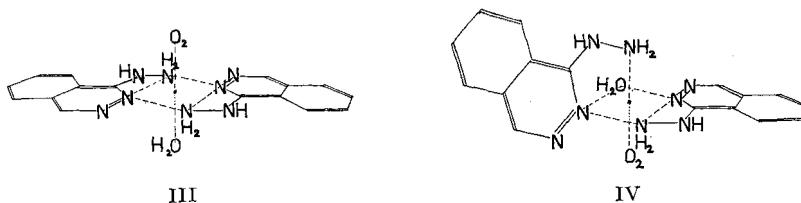
In einer früheren Mitteilung²⁾ berichteten wir über das Komplexbildungsvermögen von zwei aromatischen Hydrazinverbindungen: 1-Hydrazinophthalazin (I, «Apresolin» abgekürzt: APR) und 2-Hydrazinolepidin (II, LEP). Im Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Fe^{2+} war auffallend, dass I unter Bildung eines intensiv roten Komplexes reagiert, währenddem mit II, obwohl formal die Bildung eines gleichartigen Chelatrings möglich ist, nur eine farblose komplexe Partikel entsteht.

Eine genauere Untersuchung dieser Reaktion hat nun ergeben, dass der rote Eisenkomplex von I nur in Gegenwart von O_2 gebildet wird. Lösungen, die durch Spülen mit N_2 von Sauerstoff befreit worden sind, bleiben farblos, und die Bildungsgeschwindigkeit des roten Komplexes ist abhängig von der $[\text{O}_2]$.



Wie im folgenden dargelegt wird, handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Oxydation von I durch den in der Lösung befindlichen Sauerstoff. Der oxydierte Ligand APR_{ox} bildet mit Fe^{2+} den beobachteten intensiv roten Komplex mit $\lambda_{\text{max}} = 5350 \text{ \AA}$ und $\log \epsilon = 3,9$.

Diese Autoxydation verläuft aber erst in Gegenwart von Fe^{2+} mit gut messbarer Geschwindigkeit. Fe^{2+} beschleunigt somit die Reaktion zwischen 1-Hydrazinophthalazin und O_2 , vermutlich indem es die beiden Partner zunächst in einem Mischkomplex der Struktur III oder IV als Liganden bindet.



In Lösungen, die einen grossen Überschuss an 1-Hydrazinophthalazin (APR) enthalten und in denen Fe^{2+} nicht vollständig komplex gebunden vorliegt, ist die Oxy-

¹⁾ II: S. FALLAB & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* 42, 1152 (1959).

²⁾ S. FALLAB & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* 40, 363 (1957).

dationsgeschwindigkeit proportional der $[\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}]^3$). Unter Bedingungen vollständiger Komplexbildung ist die Oxydationsgeschwindigkeit pH-unabhängig. Der Autoxydation ist somit die Bildung eines Ions $\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}$ vorgelagert (1), aus dem sich durch Reaktion mit O_2 in geringer Gleichgewichtskonzentration $[\text{Fe}(\text{APR})_2 \cdot \text{O}_2]^{2+}$ bildet (2). Beide Gleichgewichte, (1) und (2), stellen sich momentan ein. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wäre dann die eigentliche Oxydation im Koordinationsverband, primär wohl nach (3) unter Bildung von H_2O_2 .



Da der oxydierte Ligand mit Fe^{2+} einen stabilen Komplex bildet, Fe^{2+} somit aus dem Gleichgewicht (1) entfernt wird, handelt es sich nicht um eine eigentliche Katalyse, und APR_{Ox} entsteht nur in zum zugesetzten Fe^{2+} äquivalenter Menge⁴).

Eine analoge Reaktion mit 2-Hydrazinolepidin (LEP) lässt sich nicht beobachten. An Kalotten-Modellen lässt sich zeigen, dass hier die Ausbildung eines Mischkomplexes der Struktur III oder IV aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

In einer ersten Reihe von Messungen untersuchten wir die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit von (3). Bei konstanter $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} = 10^{-4}$ betrug diese Geschwindigkeit, gemessen an der Zunahme der Absorptionsbande bei 5400 Å, bei pH 4,2, 4,5 und 4,8 übereinstimmend $dE_{5400}/dt = 0,11 \text{ min}^{-1}$, vorausgesetzt, dass $[\text{APR}]_{\text{tot}}$ so gewählt wird, dass in allen drei Versuchen $[\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}]$ den gleichen berechneten³) Wert von $8,5 \cdot 10^{-6}$ hat. Es folgt daraus, dass die Geschwindigkeit von (3) proportional $[\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}]$, ausserdem aber pH-unabhängig ist. Alle Versuche wurden in 0,5M Pyridinpuffer bei $22^\circ \pm 2^\circ$ durchgeführt.

In einem 0,5M Picolinpuffer vom pH 6 bestimmten wir alsdann bei konstanter $[\text{APR}]_{\text{tot}}$ die Autoxydations-Geschwindigkeit in Abhängigkeit von $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$. Es zeigte sich, dass – vorausgesetzt, dass 1-Hydrazinophthalazin im Überschuss vorhanden und Fe^{2+} vollständig komplex gebunden ist – in allen Versuchen, unabhängig von $[\text{APR}]_{\text{tot}}$, $dE/dt = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$ gilt. $k = 1,1 \pm 0,2 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$.

In allen Versuchen war bisher die $[\text{O}_2]$ in der Lösung konstant $= 2,5 \cdot 10^{-4}$. In halb-quantitativen Versuchen fanden wir in Lösungen, in denen durch Einleiten von N_2 die $[\text{O}_2]$ herabgesetzt wurde, Proportionalität zwischen der $[\text{O}_2]$, die wir polarographisch bestimmten, und $dE/dt = k \cdot [\text{O}_2]$. Für $[\text{Fe}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-5}$, $[\text{APR}]_{\text{tot}} = 10^{-2}$ und pH 6 war $k = 5 \pm 1 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$. Alle angegebenen Geschwindigkeiten dE/dt bedeuten die Steigung der Nullpunktstangente.

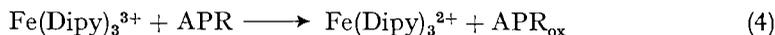
Die Wirkung anderer Schwermetall-Ionen auf die Autoxydationsgeschwindigkeit von 1-Hydrazinophthalazin ist im Vergleich zur Aktivität des Fe^{2+} sehr gering. Beim Mn^{2+} z. B. ist die Geschwindigkeit der zu (3) analogen Reaktion um einen Faktor von ca. 500 geringer. Werden in Gegenwart von Mn^{2+} partiell autoxydierte Lösungen bei pH 5 mit Fe^{2+} versetzt, so bildet das in der Lösung schon vorhandene APR_{Ox} in momentaner Reaktion den roten Fe^{II} -Komplex. Das nicht oxydierte 1-Hydrazinophthalazin wird alsdann in Gegenwart von O_2 und weiterem, überschüssigem Fe^{2+} mit gut messbarer Geschwindigkeit oxydiert.

Um nähere Anhaltspunkte über die Struktur von APR_{Ox} zu gewinnen, versuchten wir durch potentiometrische Titration die Oxydationsstufe von APR_{Ox} zu bestimm-

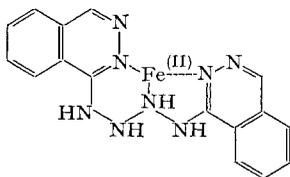
³) $[\text{Fe}(\text{APR})_2^{2+}]$ lässt sich für einen bestimmten pH-Wert berechnen aus den Komplexbildungskonstanten $\log K_1 = 4,9$, $\log K_2 = 4,6$, und der 2. Säuredissoziationskonstanten $\text{p}K_2 = 7,25$ ²).

⁴) R. RUGGIERI, *Analytica Chim. Acta* 16, 242 (1957), benützt die Reaktion zum Nachweis von kleinen Mengen von Fe^{III} -Salzen. Fe^{3+} wird im Unterschuss zugesetzt, quantitativ zu Fe^{2+} reduziert, und es entsteht ebenfalls der rote Fe^{II} -Komplex.

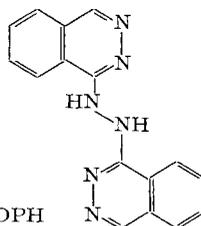
men. Als geeignetes Oxydans erwies sich Fe^{III} -Tris-2,2'-Dipyridyl ($E_0 = +1,10 \text{ V}$)⁵. Es zeigte sich ein deutlicher Potentialsprung bei *einem* Äquivalent (4).



Die bei der Oxydation von 1-Hydrazinophtalazin mit Fe^{3+} in Abwesenheit von 2,2'-Dipyridyl und O_2 entstehende komplexe Partikel stimmt im Absorptionsspektrum mit dem in Gegenwart von Fe^{2+} und O_2 gebildeten Komplex überein. Die Reaktion (3) zu APR_{ox} ist somit eine 1-Elektronenoxydation (5).

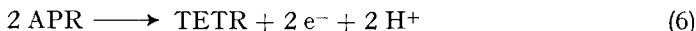


V TETR



VI DPH

Wenn man die Bildung von stabilen Radikalen ausschliesst, muss APR_{ox} zwangsläufig ein dimeres Oxydationsprodukt von 1-Hydrazinophtalazin darstellen. Da die Oxydation höchstwahrscheinlich an der Hydrazinogruppe stattfindet, kommt APR_{ox} vermutlich die Struktur eines 1,4-Diphtalazinyltetrazans (V, TETR) zu, und die Gleichung (5) wäre wie (6) zu formulieren⁶.



Tetrazane sind im allgemeinen sehr instabile Verbindungen⁷). Es wäre aber denkbar, dass in diesem Fall eine Stabilisierung durch Komplexbildung erfolgt, da V als dreizähliger Ligand agieren kann. Nach kurzer Zeit beobachtet man jedoch bei den Oxydationen mit Fe^{3+} immer N_2 -Entwicklung, was auf eine Zerstörung der Tetrazanstruktur hinweist.

Zur weiteren Stütze der Tetrazanstruktur haben wir die UV.-Absorption von aufoxydierten und frischen 1-Hydrazinophtalazin-Lösungen untersucht. Das Absorptionsspektrum von APR_{ox} zeigt keine wesentliche Veränderung, was bei der Tetrazanstruktur zu erwarten war, da das π -Elektronensystem durch die Dimerisierung kaum beeinflusst wird (Fig.).

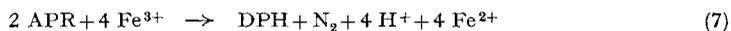
Die Redox titrationen mit Fe^{3+} führten wir so durch, dass 1-Hydrazinophtalazin aus der Bürette zum vorgelegten Oxydans zugetropft wird. In einem Gesamtvolumen von 30 ml Lösung titrierten wir 2–10 mMole Fe^{III} -Alaun. Um das Normalpotential von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ zu erhöhen, fügten wir der Titrationslösung jeweils 300 mg 2,2'-Dipyridyl zu. Die $[\text{APR}]$ in der Bürette war 10^{-2} . Auf diese Weise erhält man im Acetatpuffer vom pH 4 beim Raumtemperatur unter N_2 nach genau 1 Äquivalent einen ausgeprägten Potentialabfall. Erwärmt man aber die Titrationslösung auf 50° , so wird bis zum Potentialabfall nur die halbe Menge 1-Hydrazinophtalazin verbraucht. In diesem Falle beobachtet man während der Titration N_2 -Entwicklung. Das bedeutet,

⁵) «The Chemistry of the Coordination Compounds», John C. BAILAR JR., Reinhold, New York 1956, p. 400.

⁶) W. C. HIGGINSON & P. WRIGHT, J. chem. Soc. 1955, 1551, schliessen aus kinetischen Messungen, dass die Oxydation von Hydrazin mit Fe^{3+} über ein Tetrazan führt.

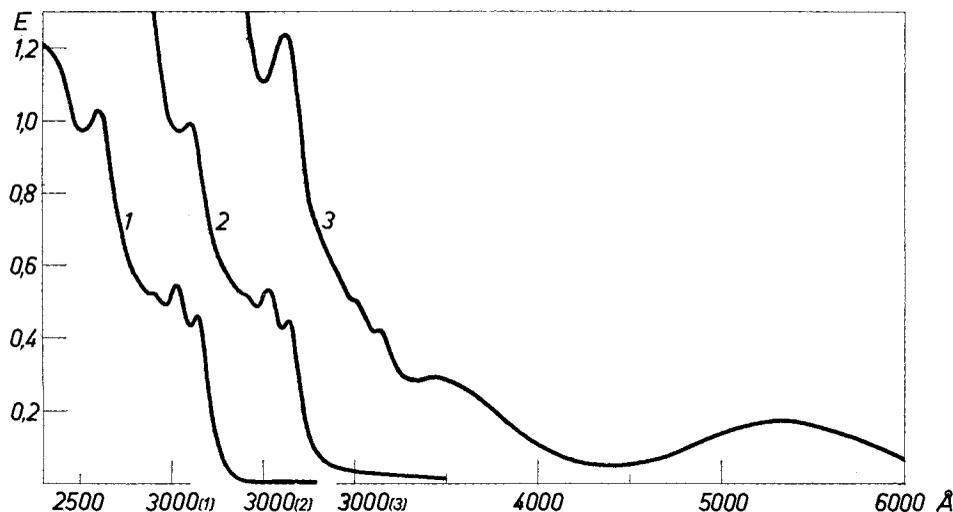
⁷) N. V. SIDGWICK «The Organic Chemistry of Nitrogen», Oxford 1937, p. 462.

dass 1-Hydrazinophthalazin unter diesen Bedingungen gegenüber Fe^{3+} zwei Reduktions-Äquivalente betätigt und vermutlich zu N_1, N_2 -Diphtalazinylhydrazin⁸⁾ (VI, DPH) oxydiert wird (7).



Beide Oxydationsstufen lassen sich in einer Titration gleichzeitig erfassen bei der Verwendung von sehr verdünnter ClO^- -Lösung als Oxydans. Alle Redox-Titrationen führten wir mit einem Metrohm-Potentiometer E 187 mit dem Elektrodensystem Pt/Kalomel durch.

Wir danken der CIBA-STIFTUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit. Herrn Prof. H. ERLÉNMEYER möchten wir für sein stetiges Interesse und seine Anregungen bestens danken. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.



Absorptionsspektren von 10^{-4} M Lösungen in 0,1 M Sulfatpuffer pH 1,5

1. APR frisch; 2. APR_{ox} in Gegenwart von Mn^{2+} ; 3. APR_{ox} in Gegenwart von Fe^{2+} . Der Wellenlängenmaßstab für die Spektren 2) und 3) ist um 500 bzw. 1000 Å verschoben.

SUMMARY

1-Hydrazinophthalazine reacts with molecular oxygen in the presence of Fe^{2+} to give a dimeric oxydation product with tetrazane structure, which forms a deep red coordination compound with Fe^{2+} . The rate of the reaction depends on the concentration of a primarily formed Fe^{II} -1-Hydrazinophthalazine complex, which suggests autoxydation in the coordination sphere of Fe^{2+} .

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel

⁸⁾ N_1, N_2 -Diphtalazinylhydrazin ist schwer löslich und zeigt keine Tendenz zur Chelatbildung. Für die freundliche Überlassung der Substanz danken wir der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel