

## SUMMARY

The neutral lipophilic ingredients of deep frozen testicular tissue of young bulls have been reinvestigated. Besides steroids known to occur in this type of tissue the following have been isolated for the first time: 17 $\alpha$ -hydroxyprogesterone, 3-keto-17 $\alpha$ , 20 $\alpha$ -dihydroxy- $\Delta^4$ -pregnene, 3-keto-17 $\alpha$ , 20 $\beta$ -dihydroxy- $\Delta^4$ -pregnene, *epi*-testosterone, 6 $\beta$ -hydroxytestosterone, 15 $\alpha$ -hydroxytestosterone, 16 $\alpha$ -hydroxytestosterone and 3 $\beta$ -hydroxy-17-keto- $\Delta^5$ -androstene (DHA). In addition the chromatographic identification of four other steroids has been accomplished for the first time: 7 $\beta$ -hydroxycholesterol, progesterone, 3,11,17-triketo- $\Delta^4$ -androstene and 3 $\beta$ -hydroxy-17-keto-androstane.

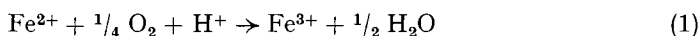
Forschungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel,  
Pharmazeutische Abteilung

## 202. Reaktivität von Koordinationsverbindungen IV<sup>1)</sup> Über die Autoxydation von Eisen(II)-Salz-Lösungen

von Th. Kaden, D. Walz und S. Fallab

(29. VII. 60)

Beim Arbeiten mit Lösungen, die freie oder komplex gebundene Fe<sup>II</sup>-Partikeln enthalten, stellt sich oft die Frage der Haltbarkeit an der Luft. Wir unternahmen es daher, das Problem der Autoxydationsgeschwindigkeit von Fe<sup>II</sup>-Partikeln systematisch zu studieren. Verschiedene Autoren haben sich mit der Geschwindigkeit von



in stark saurer Lösung in Gegenwart von Cl<sup>-</sup> <sup>2)</sup>, F<sup>-</sup> <sup>3)</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> <sup>4)</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> <sup>5)</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> <sup>6)</sup> und H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> <sup>7)</sup> befasst. Von diesen Anionen zeigt H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> den stärksten katalytischen Effekt. So ist in einer 10<sup>-4</sup>M Fe<sup>2+</sup>-Lösung, die Pyrophosphorsäure in einer 10<sup>-2</sup>M Konzentration enthält, bei pH 2 und 30° d[Fe<sup>3+</sup>]/dt = 10<sup>-7</sup> Mol l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, währenddem in einer 10<sup>-3</sup>M Fe<sup>2+</sup>-Lösung in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter sonst gleichen Bedingungen in Abwesenheit von Pyrophosphorsäure diese Geschwindigkeit ca. 4 · 10<sup>-10</sup> Mol l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> beträgt <sup>5)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit interessierten wir uns für die Geschwindigkeit von (1) in schwach saurem bis neutralem Milieu, und wir untersuchten zunächst das Verhalten von verdünnten, ungepufferten Lösungen von MOHR'schem Salz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O ohne Zusatz irgendwelcher Komplexbildner.

<sup>1)</sup> D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 540 (1960).

<sup>2)</sup> A. M. POSNER, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 382 (1953).

<sup>3)</sup> J. WEISS, *Experientia* **9**, 61 (1953).

<sup>4)</sup> P. GEORGE, *J. chem. Soc.* **1954**, 4349.

<sup>5)</sup> A. LAMB & L. W. ELDER, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 137 (1931); R. E. HUFFMAN & N. DAVIDSON, *ibid.* **78**, 4836 (1956).

<sup>6)</sup> M. CHER & N. DAVIDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 793 (1955).

<sup>7)</sup> J. KING & N. DAVIDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1542 (1958).

In einem geschlossenen Titrationsgefäß wird eine saure Lösung von 40 ml  $10^{-4}M$  MOHRSCHEM Salz durch Einleiten von  $N_2$ <sup>8)</sup> von  $O_2$  befreit und alsdann durch Zugabe von  $10^{-3}N$  NaOH aus einer eingeschliffenen Bürette auf einen bestimmten pH-Wert zwischen 6,0 und 7,0 gebracht. Der pH-Wert wird mittels eingeschliffener Glaselektrode vom Typus Metrohm UX gemessen. Dann wird der  $N_2$ -Strom unterbrochen und Luft eingeleitet ( $t = 0$  min). Die beginnende Reaktion (1) macht sich alsbald durch eine pH-Erniedrigung bemerkbar, da das nach (1) gebildete  $Fe^{3+} + 3 OH^-$  verbraucht (2)



und somit pro oxydiertes  $Fe^{2+} + 2H^+$  frei werden<sup>9)</sup>. Durch NaOH-Zuschuss aus der Bürette wird die pH-Änderung kontinuierlich korrigiert und die Lösung so auf dem ursprünglich gewählten pH-Wert praktisch konstant gehalten. Mit einiger Übung gelingt es leicht, eine pH-Konstanz von  $\pm 0,05$  pH zu erreichen und durch Auftragen des NaOH-Verbrauchs als Funktion der Zeit Kurven zu erhalten (vgl. Fig. 1), aus deren Steigung sich direkt die Oxydationsgeschwindigkeit  $d[Fe^{3+}]/dt$  ausrechnen lässt.

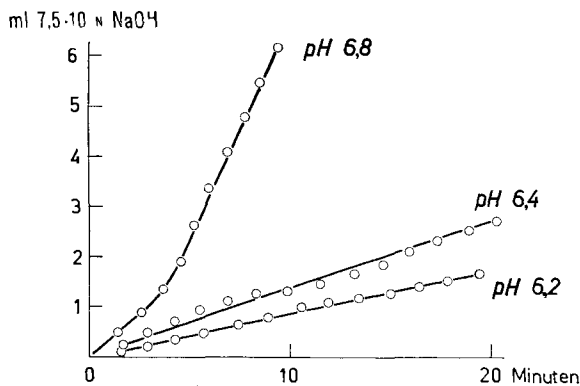


Fig. 1

Die Resultate dieser Versuche im pH-Gebiet zwischen 6,0 und 7,0 lassen trotz der unvermeidlichen Streuung der Messpunkte erkennen, dass  $d[Fe^{3+}]/dt$  proportional  $[OH^-]$  ansteigt. Bei pH 6,40 ist in  $8 \cdot 10^{-5}M$  MOHRSCHEM Salz die Autoxydationsgeschwindigkeit ca.  $10^{-6} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ <sup>10)</sup>. Die Frage nach der aktiven mit  $O_2$  reagierenden  $Fe^{II}$ -Partikel lässt sich vorerst nicht mit Sicherheit beantworten, da die vorliegenden Messungen zu ungenau sind und da überdies unter den in der Literatur angegebenen Werten für die Hydrolysenkonstanten erhebliche Differenzen bestehen. Nach dem von KOLTHOFF *et al.*<sup>11)</sup> angegebenen Wert für das Löslichkeitsprodukt  $L = 8 \cdot 10^{-16}$  dürfte die Bildung von  $Fe(OH)_2$  unter unseren Versuchsbedingungen nicht in Frage kommen. Die Existenz von echt gelöstem  $Fe(OH)_2$  ist zweifelhaft<sup>12)</sup>, so dass  $FeOH^+$  wahrscheinlich die aktive Partikel darstellt. Dass aber sicher noch andere reaktive Partikeln gebildet werden, beweisen die folgenden Beobachtungen:

<sup>8)</sup> Technischer 99,9-proz. Stickstoff wurde noch durch zwei hintereinander geschaltete, eine saure Lösung von  $V^{2+}$  enthaltende Waschflaschen gereinigt.

<sup>9)</sup> Die Hydroxylierung von  $Fe^{2+}$  wurde dabei vernachlässigt. K. H. GAYER & L. WOOTNER, J. Amer. chem. Soc. 78, 3944 (1956), geben für  $Fe(H_2O)_2^{2+}$  eine Dissoziationskonstante von  $1,2 \cdot 10^{-8}$  an.

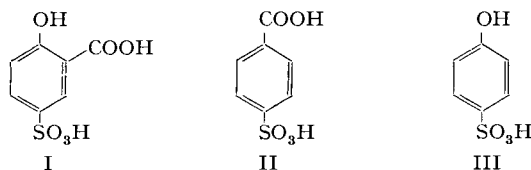
<sup>10)</sup> Die Temperatur wurde bei diesen Versuchen nicht speziell kontrolliert. Sie kann mit  $21^\circ \pm 2^\circ$  angegeben werden.

<sup>11)</sup> D. L. LEUSSING & I. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. 75, 2476 (1953).

<sup>12)</sup> T. V. ARDEN, J. chem. Soc. 1950, 882.

Wenn bei unseren Versuchen bei  $\text{pH} > 6,50$  die Lösung für kurze Zeit zu stark alkalisch wurde, dann konnte auch nach entsprechender  $\text{pH}$ -Korrektur die ursprüngliche niedrige Autoxydationsgeschwindigkeit nicht mehr erreicht werden, was irreversible Bildung von stärker aktiven Partikeln beweist. Ausserdem zeigte sich bei Versuchen vom  $\text{pH} \geq 6,80$  ein ganz anderer Kurvenverlauf (Fig. 1). Von einem bestimmten Zeitpunkt an beobachtet man eine höhere Autoxydationsgeschwindigkeit. Möglicherweise entstehen in partiell oxydierten Lösungen nach einer gewissen Zeit gemischte Hydroxyde wie z. B.  $(\text{OH})\text{Fe}^{\text{II}}\text{OFe}^{\text{III}}(\text{OH})_2$ <sup>12)</sup>, die eine höhere Reaktivität gegenüber  $\text{O}_2$  zeigen.

Wir fanden nun, dass Reaktion (1) in Gegenwart bestimmter Komplexbildner erheblich beschleunigt ist<sup>13)</sup>. So verläuft z. B. in Lösungen, die Sulfosalicylsäure (I) in einer  $10^{-2}\text{M}$  Konzentration enthalten, bei  $\text{pH} 5,70$  die Reaktion um ca. einen Faktor 100 rascher als in einer entsprechenden Lösung ohne Sulfosalicylsäure. In der Folge beschreiben wir die kinetische Analyse der Reaktion (1) in Gegenwart von I.



Um zu prüfen, ob es sich um eine Chelat-Katalyse handeln könnte, führten wir die Reaktion zunächst unter analogen Bedingungen in Gegenwart von p-Sulfobenzoessäure (II) und p-Sulfophenol (III) durch, die keine Chelat-bildenden Gruppen aufweisen. Tatsächlich zeigten II und III keinen messbaren Einfluss auf (1).

Um den Mechanismus der Katalyse durch Sulfosalicylsäure (SSS) abzuklären, untersuchten wir die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der  $[\text{Fe}^{2+}]$ <sup>14)</sup>, der  $[\text{SSS}]$  und vom  $\text{pH}$ .

Die Oxydationsgeschwindigkeiten  $d[\text{Fe}^{3+}]/dt$  wurden bei den Versuchen mit II und III und bei Kontrollversuchen ohne Zusätze durch spektrophotometrische Bestimmung der nach bestimmten Zeitabständen erreichten  $[\text{Fe}^{3+}]$  ermittelt. Die Reaktionslösung enthielt, auf ein Gesamtvolumen von 25 ml, 20 ml Puffer vom gewünschten  $\text{pH}$  und z. B. 2 ml  $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Mohr'sches Salz und 2 ml  $0,2\text{M}$  II. Von dieser Lösung wurden jeweils zur Bestimmung der  $[\text{Fe}^{3+}]$  2 ml herauspipettiert, mit 4 ml einer  $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$  SSS-Lösung in  $1\text{M}$  Sulfatpuffer vom  $\text{pH} 2,5$  versetzt und alsdann die Absorption dieser Messlösung bei  $\lambda = 4980 \text{ \AA}$  gemessen. Der molare Absorptionskoeffizient des gebildeten violetten  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -SSS-Komplexes wurde zu  $1,84 \cdot 10^3$  bestimmt. Als Puffersubstanzen verwendeten wir Pyridin im  $\text{pH}$ -Gebiet von 5,0–5,5 und  $\alpha$ -Picolin für  $\text{pH}$ -Werte zwischen 5,5 und 6,0. Die Pufferlösungen waren  $0,05\text{M}$ ; ferner waren sie noch  $0,1\text{M}$  an  $\text{KNO}_3$ , um die Ionenstärke konstant zu halten.

Bei den Versuchen mit I konnte die Oxydationsgeschwindigkeit direkt spektrophotometrisch verfolgt werden. Die Messlösung enthielt auf 25 ml Gesamtvolumen wiederum 20 ml Puffer, 1 ml  $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$  Mohr'sches Salz und z. B. 2 ml  $0,2\text{M}$  SSS. Die Absorptionskoeffizienten des gebildeten orangefarbenen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -SSS-Komplexes betragen bei  $\lambda = 4620 \text{ \AA}$   $3,95 \cdot 10^3$  bei  $\text{pH} 5,0$  und  $3,81 \cdot 10^3$  bei  $\text{pH} 5,50$ .  $d[\text{Fe}^{3+}]/dt$  wurde in allen Fällen graphisch als Steigung der Nullpunktstangente der Kurve  $E_{4620} = f(t)$  ermittelt.

<sup>13)</sup> Qualitative Beobachtungen dieser Art sind schon von andern Autoren gemacht worden. Vgl. A. SZENT-GYÖRGYI *et al.*, Z. physiol. Chem. 254, 172 (1938).

<sup>14)</sup> P. GEORGE<sup>4)</sup> findet, dass in perchlorsaurer Lösung die Autoxydationsgeschwindigkeit proportional  $[\text{Fe}^{2+}]^2$  ist.

Eine erste Versuchsserie, bei der bei konstantem pH und konstanter  $[SSS^-]$  die  $[Fe^{2+}]$  variiert wurde, ergab Proportionalität zwischen  $d[Fe^{3+}]/dt$  und  $[Fe^{2+}]_{total}$ . In der zweiten Versuchsserie wurde die Geschwindigkeit als Funktion der  $[SSS^{3-}]^{15}$  untersucht (Fig. 2). Die Messpunkte in Fig. 2 stammen aus Versuchen, die bei verschiedenen pH-Werten und verschiedener  $[SSS^-]_{total}$ , aber immer bei  $[Fe^{2+}]_{total} = 10^{-4}$  durchgeführt wurden. In einer dritten Versuchsserie wurde schliesslich bei konstanter  $[SSS^-]_{total}$  und konstanter  $[Fe^{2+}]_{total} = 10^{-4}$  der pH-Wert variiert und  $\log(d[Fe^{3+}]/dt)$  als Funktion vom pH aufgetragen (Fig. 3).

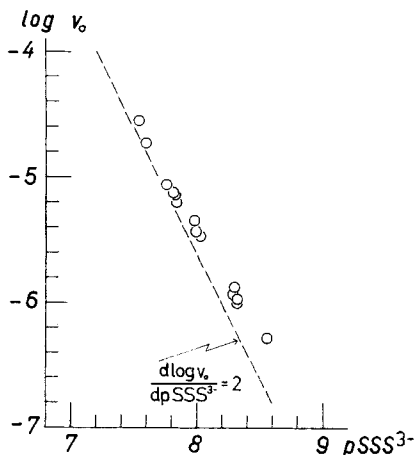


Fig. 2

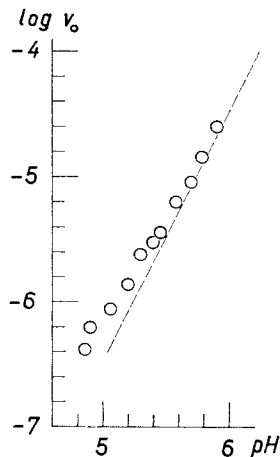
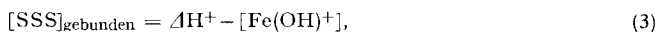
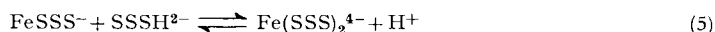
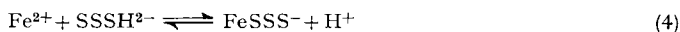


Fig. 3

Für die Auswertung der kinetischen Daten war es wichtig zu wissen, in welcher Form  $Fe^{2+}$  vorliegt. Wir versuchten daher die Stabilität der  $Fe^{II}$ -SSS-Komplexe zu bestimmen.  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol SSS wurden in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol MOHR'schem Salz mit 0,1N NaOH titriert, und aus dem aus der Titrationskurve ersichtlichen Mehrverbrauch an NaOH ( $\Delta H^+$ ) die Konzentration der komplexgebundenen und der freien SSS berechnet. Um Autoxydation zu verhindern wurde unter ständigem Einleiten von  $N_2$  titriert. Die Abweichung von der Kontrolltitrationskurve (ohne  $Fe^{2+}$ ) beginnt bei ca. pH 6,0. Über pH 7,5 bildet sich bereits ein Niederschlag von  $Fe(OH)_2$ . Unter Berücksichtigung der Hydrolyse von  $Fe(H_2O)_2^{2+}$  ergibt sich die einfache Beziehung (3), da in diesem pH-Gebiet SSS praktisch vollständig als Anion  $SSSH^{2-}$  vorliegt und bei der Chelat-



bildung 1  $H^+$  freigesetzt wird. Die graphische Auswertung der Bildungsfunktion  $\bar{n}^{16}$  liefert für die Komplexbildungsreaktion (4)  $\log K_1 = 7,0^{17}$ .



$\log K_2$  kann bloss schätzungsweise zu 5,9 angegeben werden.

Des weitern studierten wir den Einfluss der Temperatur auf die Autoxydationsgeschwindigkeit. Unter genau gleichen Bedingungen bestimmten wir  $d[Fe^{3+}]/dt$  bei 20°, 30° und 40°<sup>18</sup>. Aus diesen Resultaten ergab sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 5700 cal/Mol. Um den

<sup>15</sup> Berechnet mit Hilfe der von A. AGREN, Acta chem. scand. 8, 266 (1954), angegebenen Dissoziationskonstanten für die Phenolgruppe  $pK = 11,74$ .

<sup>16</sup> J. BJERRUM, Metal Amine Formation in aqueous Solution, Copenhagen 1941.

<sup>17</sup>  $K_1 = [FeSSS^-]/[Fe^{2+}] \cdot [SSS^{3-}]$ ,  $K_2 = [Fe(SSS)_2^{4-}]/[FeSSS^-] \cdot [SSS^{3-}]$ .

<sup>18</sup> Die Messungen wurden direkt in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Cuvetten-Raum durchgeführt: Unicam Zusatz-Gerät SP 570.

Einfluss der Temperatur auf Komplexbildungsgleichgewichte wie (4) und (5) kennen zu lernen, führten wir die oben beschriebenen Titrations von SSS in Gegenwart von  $\text{Ni}^{2+19}$  bei verschiedenen Temperaturen durch. Es zeigte sich, dass die Komplexstabilitäten mit der Temperatur ansteigen. Wenn man annimmt, dass die  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -SSS-Komplexe die mit  $\text{O}_2$  reagierenden Partikeln darstellen, dann ist ein Teil der bei höherer Temperatur ermittelten Geschwindigkeitserhöhung auf die erhöhte  $[\text{FeSSS}^-]$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{SSS})_2^{4-}]$  zurückzuführen.

Bei allen Versuchen wurde vorausgesetzt, dass die Anfangsgeschwindigkeit proportional zur initialen  $[\text{O}_2]$  ist. Diese Annahme wurde bei Versuchen mit anderen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen, über die später berichtet werden soll, mehrfach bestätigt. Die  $[\text{O}_2]$  wird durch die Erwärmung der Versuchslösung nicht wesentlich geändert. Durch polarographische Kontrolle der  $[\text{O}_2]$  lässt sich feststellen, dass nach kurzzeitiger Erwärmung um  $10^\circ$  innerhalb 10–15 min die  $[\text{O}_2]$  um ca. 3% sinkt. Die wirkliche Aktivierungsenergie ist daher  $\leq 5700$  cal/Mol.

Wie in Fig. 2 ersichtlich ist, erreicht  $\log(d[\text{Fe}^{3+}]/dt) = f(\text{pSSS}^{3-})$  beinahe die Steigung 2. Im untern Teil biegt die Kurve deutlich ab, um schliesslich bei geringerer  $[\text{SSS}^{3-}]$  Steigung 1 anzunehmen.

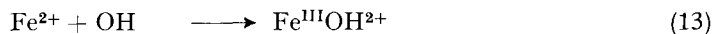
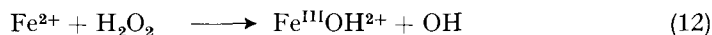
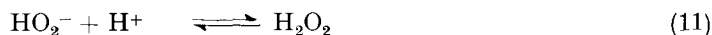
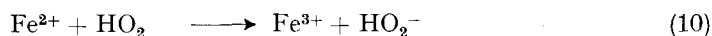
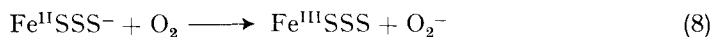
Da ausserdem, wie in der ersten Versuchsserie gefunden wurde,  $d[\text{Fe}^{3+}]/dt$  proportional  $[\text{Fe}^{2+}]$  ist, kann die Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Autoxydationsgeschwindigkeit durch (6) wiedergegeben werden. Die Konstanten können angenähert durch Extrapolation ermittelt werden:  $k' = 1,26 \cdot 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ ;  $k'' = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ Mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ min}^{-1}$ .

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k' [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{SSS}^{3-}] + k'' [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{SSS}^{3-}]^2 \quad (6)$$

$\log(d[\text{Fe}^{3+}]/dt) = f(\text{pH})$  zeigt einen analogen Verlauf (Fig. 3). Das bedeutet, dass die pH-Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit auf die pH-Abhängigkeit der Konzentration der vollständig dissoziierten  $\text{SSS}^{3-}$  zurückgeführt werden kann. Gleichung (6) kann durch Einführung der Komplexstabilitätskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  zu (7) umgeformt werden. (7) kann nun in der Weise interpretiert werden, dass  $\text{FeSSS}^-$  und  $\text{Fe}(\text{SSS})_2^{4-}$  die mit  $\text{O}_2$  reagierenden Partikeln darstellen.

$$d[\text{Fe}^{3+}]/dt = k' \cdot K_1 [\text{FeSSS}^-] + k'' \cdot K_1 K_2 [\text{Fe}(\text{SSS})_2^{4-}] \quad (7)$$

Der Mechanismus der Reaktion (1) in Gegenwart von SSS kann nun mit den Reaktionsstufen (8)–(13) beschrieben werden<sup>20</sup>):

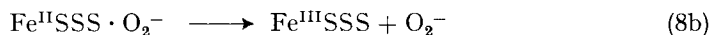
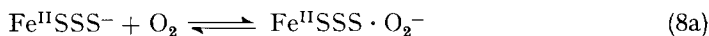


Gegenüber dem ersten Reaktionsschritt (8) dürften alle Folgereaktionen sehr rasch sein, so dass die Geschwindigkeit der gesamten Autoxydation durch (8) begrenzt ist. Der initiale Reaktionsschritt (8) kann eine reine bimolekulare Reaktion sein, deren Geschwindigkeit durch die Zahl der aktivierten Zusammenstösse be-

<sup>19</sup>) Die Autoxydation von  $\text{Fe}^{2+}$  ist unter diesen Bedingungen nie vollständig zu verhindern. Wir zogen es daher vor, den Vergleich mit  $\text{Ni}^{2+}$  durchzuführen.

<sup>20</sup>) Zu den Reaktionsstufen (9)–(13) siehe R. E. HUFFMAN & N. DAVIDSON<sup>5</sup>)

stimmt wird. Es ist aber, wie im folgenden dargelegt werden soll, viel wahrscheinlicher, anzunehmen, dass die Reaktion mit  $O_2$  über einen aktiven Zwischenkomplex erfolgt (8a), der dann irreversibel in die Reaktionsprodukte zerfällt (8b). Die Ge-



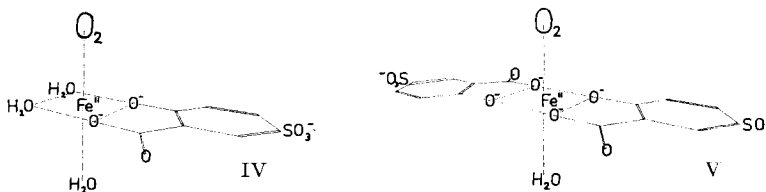
schwindigkeit von (8) wäre dann bestimmt durch die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion (8b) und wäre somit als monomolekulare Reaktion proportional der Konzentration des in geringer Menge in reversibler Weise gebildeten Komplexes mit  $O_2$  (14).

$$d[Fe^{3+}]/dt = k_1 [Fe^{II}SSS^- \cdot O_2] \quad (14)$$

Die Existenz eines derartigen Zwischenkomplexes kann zwar durch die vorliegenden Versuche nicht bewiesen werden; sie wird aber durch die folgenden Überlegungen wahrscheinlich gemacht. Für eine perfekte bimolekulare Reaktion lässt sich auf Grund der Kollisionstheorie die Geschwindigkeitskonstante angenähert nach (15) berechnen<sup>21)</sup>. Sie müsste für unsere experimentell ermittelte Aktivierungsenergie

$$k_2 = 10^{11} \cdot e^{-E_a/RT} \text{ s}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ l} \quad (15)$$

von 5700 cal/Mol und für 20° ca.  $10^7 \text{ s}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ l}$  betragen. Der unter der Voraussetzung einer bimolekularen Reaktion zwischen  $FeSSS^-$  und  $O_2$ <sup>22)</sup> (8) aus experimentellen kinetischen Daten ermittelte Wert für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$ <sup>23)</sup> beträgt aber bloss ca. 10. Die für (8) theoretisch zu erwartende Geschwindigkeit ist somit um einen Faktor  $10^6$  zu hoch. Die plausibelste Erklärung für diese Diskrepanz liegt in der Annahme, dass die Reaktion über aktivierte Zwischenkomplexe der Struktur IV und V erfolgt.



Wir danken der CIBA-STIFTUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit. Herrn Prof. H. ERLÉNMEYER möchten wir für sein stetes Interesse bestens danken.

Für die Durchführung von Vorversuchen sind wir Herrn H. U. EPPENBERGER zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir ferner für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

<sup>21)</sup> E. A. MOELWYN-HUGHES, *The Kinetics of Reactions in solution*, Oxford 1947, p. 68.

<sup>22)</sup> Die  $[O_2]$  bestimmten wir polarographisch unter der Annahme, dass sie in einer bei 25° mit Luft gesättigten 0,1M  $KNO_3$ -Lösung  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ist. Vgl.: I. M. KOLTHOFF & C. S. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1013 (1941), und M. BREZINA & P. ZUMANN, *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*, Leipzig 1956, p. 140.

<sup>23)</sup> Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion (8) müssen die gemessenen Geschwindigkeiten  $d[Fe^{3+}]/dt = k_2 [Fe^{II}SSS^-] [O_2]$  durch 4 geteilt werden, da pro Reaktionsschritt (8) insgesamt 4  $Fe^{2+}$  oxydiert werden.

## SUMMARY

The autoxidation of neutral or slightly acidic solutions of  $\text{Fe}^{2+}$  has been investigated. At pH values below 6,5 the reaction presumably takes place between  $\text{FeOH}^+$  and  $\text{O}_2$ . Sulfosalicylic acid strongly catalyses this autoxidation. The kinetics of this reaction at pH values between 5,0 and 6,0 have been studied. The active  $\text{Fe}^{\text{II}}$  particles are the chelates  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SSS}^-$  and  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{SSS})_2^{4-}$ . There is good evidence that prior to the actual oxidation a complex with  $\text{O}_2$  is formed.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

## 203. Über Pyromellitsäure- und Cumidinsäure-Derivate II. Teil<sup>1)</sup>

von H. Hopff und B. K. Manukian

(5. VIII. 60)

Vor kurzem berichteten wir über die Chlorderivate von Cumidin- und Pyromellitsäure<sup>1)</sup>. Wir fanden, dass einerseits die doppelte Kernchlorierung eine Erhöhung der sauren Eigenschaften der entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren bewirkt, andererseits diese aromatisch gebundenen Chloratome aber durch das Vorhandensein o-ständiger Carboxylgruppen stark gelockert sind. Die Chloratome sollten deshalb mit Aminen leicht reagieren<sup>2)</sup>. Tatsächlich reagiert z. B. Dichlorpyromellitsäure leicht mit Aminen, unter Bildung der entsprechenden Aminoderivate. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir einige Farbstoffe, die bei einer solchen Kondensation entstehen.

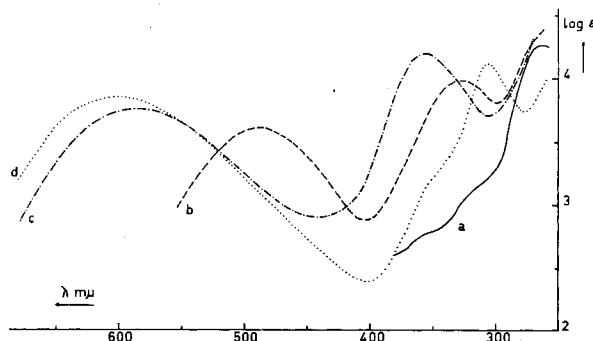


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektren in Dioxan

- Pyromellitsäure-di-phenylimid<sup>4)</sup>
- 1-Anilino-4-chlor-pyromellitsäure-di-phenylimid (VIII)
- Dianilinopyromellitsäure-di-phenylimid (IV)
- 1,4-Di-methylamino-pyromellitsäure-di-methylimid

<sup>1)</sup> H. HOPFF & B. K. MANUKIAN, *Helv.* **43**, 941 (1960).

<sup>2)</sup> Bekanntlich wird bei der Umsetzung von Aminen mit aromatisch gebundenem Chlor auch ein wenig  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Halogenid zugesetzt, um das Chloratom zu lockern.