

232. Reaktivität von Koordinationsverbindungen VIII ¹⁾. Zur Bildung von Eisen(II)-Chelaten des Phtalazyl-(1)-hydrazyl-Radikals

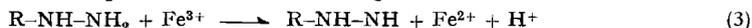
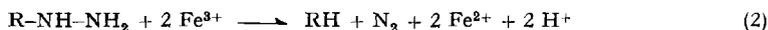
von S. Fallab

(13. VIII. 62)

Vor einiger Zeit berichteten wir über Reaktionen von 1-Hydrazinophtalazin²⁾ mit Schwermetall-Ionen³⁾. Die genauere Untersuchung der auffallenden Farb-reaktion mit Fe²⁺⁴⁾ führte zum Ergebnis, dass das Chelat Bis-(1-hydrazinophtalazin)-Eisen (II) eine stark erhöhte Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff zeigt⁵⁾. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird das Chelat zu einem kinetisch stabilen Eisen(II)-tetrazan-Komplex oxydiert (1). Die Oxydationsstufe des Eisens wird dabei nicht verändert.



Die Reaktion von 1-Hydrazinophtalazin mit Fe³⁺ führt nicht zu einem stabilen Eisen(III)-Chelat, sondern es findet eine Redoxreaktion statt, wobei die Hydrazino-Gruppe unter N₂-Bildung aufoxydiert wird (2). Unter geeigneten Bedingungen gelingt es jedoch, die Reaktion stufenweise durchzuführen und ein intermediär gebildetes Phtalazyl-(1)-hydrazyl-Radikal abzufangen (3). In der vorliegenden Arbeit sollen die Versuche beschrieben werden, die zum Nachweis der Existenz des Radikals R-NH-NH und eines Radikal-Komplexes Fe^{II}(R-NH-NH)²⁺ geführt haben.



Beim Zusammengeben von Lösungen von 1-Hydrazinophtalazin und Eisen(III)-Salzen in schwach saurem Milieu beobachtet man nach wenigen Minuten intensive Blaufärbung. Nach weiteren Minuten findet eine Farbänderung nach Violett statt und die Lösung bleibt dann, abgesehen von geringer N₂-Entwicklung, während einiger Zeit stabil. Mit einfachen Versuchen lässt sich beweisen, dass es sich bei den farbigen Reaktionsprodukten nicht um Eisen(III)-Komplexe von 1-Hydrazinophtalazin handeln kann. Ein Zusatz von Fe²⁺ zur Reaktionslösung bewirkt intensivere Blaufärbung, währenddem ein Überschuss an Fe³⁺ nur zu einer schmutzigrünen Lösung unter starker N₂-Entwicklung führt. Zum gleichen blauen Reaktionsprodukt führen auch Versuche, in denen Fe³⁺ durch andere milde Oxydationsmittel, wie J₂, ersetzt ist. Es muss sich somit um Eisen(II)-Komplexe von Oxydationsprodukten von 1-Hydrazinophtalazin als Liganden handeln.

In der Folge berichten wir zunächst über Vorversuche, die erste Anhaltspunkte über Struktur und Zusammensetzung dieser intermediär gebildeten blauen Partikel

¹⁾ Reaktivität von Koordinationsverbindungen VII: TH. KADEN & S. FALLAB, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds*, New York 1961, p. 654.

²⁾ Für die freundliche Überlassung von 1-Hydrazinophtalazin sei der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel auch an dieser Stelle bestens gedankt.

³⁾ S. FALLAB & H. ERLNMEYER, *Helv.* **40**, 363 (1957).

⁴⁾ D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **43**, 540 (1960).

⁵⁾ D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 13 (1961).

ergeben. Alsdann sollen die kinetischen Versuche beschrieben werden, die zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus geführt haben.

Eine Lösung von der Zusammensetzung: 5 ml 1M Chloressigsäurepuffer vom pH 3,0, 2 ml 10^{-2} M 1-Hydrazinophtalazin, 4 ml 10^{-1} M MOHR'sches Salz und 1 ml 10^{-2} M Eisenalaun erreicht das Maximum an Absorption bei 615 m μ 2 min nach der Zugabe der Eisenalaunlösung (Fig. 1)⁶⁾. Mit der Abnahme von E_{615} beginnt auch gleichzeitig schon die Änderung der Lösungsfarbe. Eine Aufnahme des gesamten Absorptionsspektrums ist daher mit konventionellen Methoden nicht möglich. Wir ermittelten das Spektrum im sichtbaren Gebiet näherungsweise, indem wir im Intervall $1\frac{1}{2}$ -2 $\frac{1}{2}$ min (s. Fig. 1) Teilspektren von verschiedenen Lösungen gleicher Zusammensetzung bestimmten (Fig. 2).

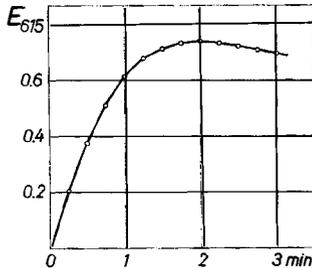


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf von E_{615} einer Reaktionslösung, die auf ein Totalvolumen von 12 ml 2ml 10^{-2} M 1-Hydrazinophtalazin, 4ml 10^{-1} M MOHR'sches Salz und 1 ml 10^{-2} M Fe^{3+} enthält. Schichtdicke 1 cm.

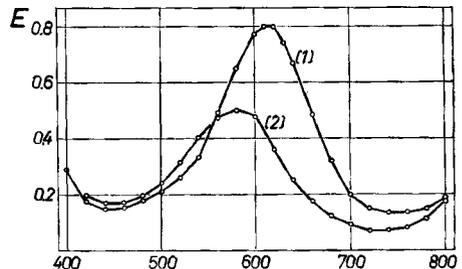
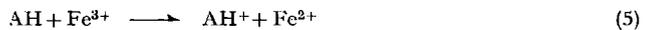


Fig. 2. Absorptionsspektren der Reaktionslösung aus Fig. 1. Kurve (1): 2 min nach dem Zusammengeben der Lösungen. Kurve (2): nach Zugabe von 0,5 ml 20-proz. H_2SO_4 (pH = 1,6) 10 min nach Reaktionsbeginn.

Die Methode von JOB⁷⁾ erlaubt im Prinzip die Stöchiometrie der Redoxreaktion sowie der Komplexbildungsreaktion zu bestimmen. Eine exakte Bestimmung ist im vorliegenden Fall infolge der Instabilität der Partikel aber nicht möglich, und die hier beschriebenen Versuche können daher im besten Fall einen ersten Hinweis für die Identität des Reaktionsproduktes ergeben. In der ersten Versuchsserie verfolgten wir die Entstehung der Absorptionsbande bei 615 m μ in Lösungen, die in einem Totalvolumen von 8 ml 5 ml 1M Chloressigsäurepuffer (pH 3,0), 2 ml 10^{-1} M MOHR'sches Salz und 1-Hydrazinophtalazin (in der Folge mit AH abgekürzt) und Eisenalaun gemäss Gleichung (4) enthielten. Bei $[AH]_{tot} = [Fe^{3+}]_{tot}$ durchläuft E_{615} ein Maximum. Der der Bildung



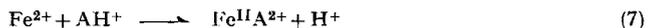
des blauen Eisen(II)-Komplexes zugrunde liegende Redoxvorgang muss daher als 1-Elektronen-oxydation formuliert werden (5). In einer zweiten Versuchsserie wurde bei konstanter $[AH]_{tot}$ die



Konzentration an MOHR'schem Salz und diejenige des Oxydationsmittels J_2 variiert (6). Da pro



$\frac{1}{2} J_2$ ein AH^+ erzeugt wird, gilt für diese Lösungen auch die Beziehung (6a). Wiederum ergab sich ein Maximum an E_{615} in derjenigen Lösung, die Fe^{2+} und Oxydationsmittel in äquivalenten Konzentrationen enthielt. Die Komplexbildungsreaktion kann daher mit (7) wiedergegeben werden,



⁶⁾ Versuche zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wurden in der vorliegenden Arbeit nicht unternommen. Die Temperatur betrug bei allen Versuchen $22^\circ \pm 2^\circ$.

⁷⁾ P. JOB, Ann. Chim. [10] 9, 113 (1928).

⁸⁾ Die $[J_2]$ ist in Oxydationsäquivalenten pro Liter gemessen.

die blaue Partikel stellt somit einen Eisen(II)-Komplex mit einem organischen Radikal als Liganden dar. Das ungewöhnliche Resultat, das aus den oben erwähnten Gründen noch nicht als völlig eindeutig und gesichert angesehen werden darf, wird in der Folge durch kinetische Versuche bestätigt.

Da die Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von FeA^{2+} als dE_{615}/dt bequem und exakt gemessen werden kann und da kinetische Zusammenhänge ebenfalls eine Aussage in bezug auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte gestatten, unternahmen wir eine genaue kinetische Analyse der Reaktion. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit $d[\text{FeA}^{2+}]/dt$ von der $[\text{Fe}^{2+}]$ ergab, dass mit steigender $[\text{Fe}^{2+}]$ sowohl der maximal erreichte Absorptionswert E_{615} als auch dE_{615}/dt einem Grenzwert entgegengehen. Aus verschiedenen Versuchen dieser Art im pH-Gebiet 2,5–3,5 ermittelten wir, unter Annahme, dass die im Überschuss zugesetzten Fe^{3+} eine äquivalente Menge an AH^+ erzeugen, die im Grenzfall bei sehr grossem Überschuss an Fe^{2+} quantitativ nach (7) reagieren, den molaren Absorptionskoeffizienten von FeA^{2+} zu $\epsilon = 1,2 \cdot 10^3$. In einem Versuch bei pH 3,05 mit $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tot}} = 1,11 \cdot 10^{-3}$, $[\text{AH}^{2+}]_{\text{tot}} = 2,22 \cdot 10^{-3}$ und hoher $[\text{Fe}^{2+}]$ betrug der Grenzwert $d[\text{FeA}^{2+}]/dt = 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Bei geringerer $[\text{Fe}^{2+}]$ gilt angenähert die kinetische Beziehung (8). Unter den oben erwähnten Bedingungen fanden wir $k_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_{\text{Fe}^{2+}} [\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} \tag{8}$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der $[\text{AH}]$ wurde bei den pH-Werten 2,5 und 3,0 bei verschiedenen $[\text{Fe}^{2+}]$ untersucht⁹⁾. Übereinstimmend ergab sich die kinetische Beziehung (9). Die aus den beiden Versuchsserien erhaltenen Werte für k_{AH} unterscheiden sich um einen Faktor 10 (Fig. 3).

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_{\text{AH}} [\text{AH}]_{\text{tot}} \tag{9}$$

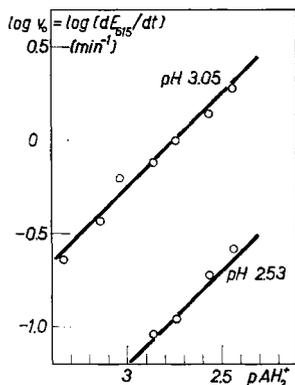


Fig. 3. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit dE_{615}/dt von der AH_2^+ tot bei zwei verschiedenen pH- Werten. $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} = 2,73 \cdot 10^{-2}$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tot}} = 9,1 \cdot 10^{-4}$. Alle Reaktionslösungen enthalten auf ein Totalvolumen von 11 ml 3ml 1M Chloressigsäurepuffer.

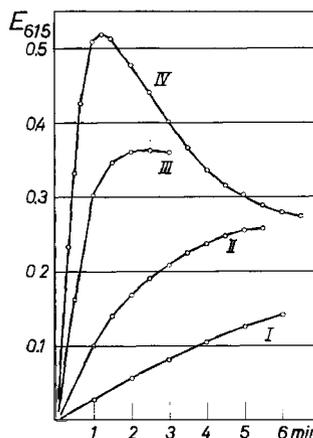


Fig. 4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit dE_{615}/dt von der $[\text{Fe}^{3+}]$.

Die Untersuchung der Abhängigkeit von der $[\text{Fe}^{3+}]$ ergab, dass in analoger Weise zur Abhängigkeit von der $[\text{Fe}^{2+}]$ die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender $[\text{Fe}^{3+}]$ einen Grenzwert erreicht (vgl. Fig. 4). Bei mittlerer $[\text{Fe}^{3+}]$ (Reaktionsverlauf vom Typus II und III in Fig. 4) lässt

⁹⁾ Die Säuredissoziationskonstante für die protonierte Hydrazinverbindung beträgt in 1M Elektrolytlösungen bei 25° $5 \cdot 10^{-8}$.

sich angenähert die Beziehung (10) feststellen. Bei sehr niedriger $[\text{Fe}^{3+}]$ ist die Reaktion sehr langsam (Fig. 4, Kurve I). Infolge der geringen Lebensdauer der Radikalstufe steckt unter diesen Bedingungen in dE_{615}/dt auch noch die Bildung von Folgeprodukten. Es ergibt sich scheinbar die kinetische Beziehung (10a).

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}] \quad (10)$$

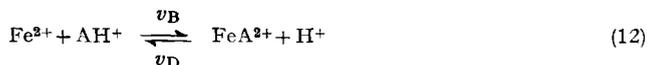
spitzes Maximum an $E_{615} = f(t)$ (Fig. 4, Kurve IV). Der steile Abfall von E_{615} ist von starker N_2 -Entwicklung begleitet. In einem Versuch vom Typ IV (Fig. 4), in dem die überschüssige $[\text{Fe}^{3+}] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ und $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} = 1,54 \cdot 10^{-2}$, fanden wir in der zweiten Phase der Reaktion $d[\text{FeA}^{2+}]/dt = -7 \cdot 10^{-5} \text{ Moll}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit $d[\text{FeA}^{2+}]/dt$ von der $[\text{H}^+]$, die im pH-Gebiet 2,0–3,0 untersucht wurde, lässt sich mit (11) wiedergeben. Es wurden keine Anzeichen

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_{\text{H}^+} \cdot 1/[\text{H}^+]^2 \quad (11)$$

dafür gefunden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Hydrolyse von Fe^{3+} beeinflusst wird. Beziehung (11) gilt unverändert im ganzen pH-Gebiet 2,0–3,0.

Beim Ansäuern von Reaktionslösungen, in denen zur Zeit $t = 0$ ein Unterschuss an Fe^{3+} vorliegt und in denen daher $[\text{FeA}^{2+}]$ ein flaches Maximum durchläuft (Fig. 5), tritt eine zeitlich gut messbare Entfärbung ein. Die Geschwindigkeit $-dE_{615}/dt$ ist von der Menge der zur Zeit t_1 zugegebenen Säure, genauer vom resultierenden pH-Wert der Reaktionslösung, abhängig. Wird die angesäuerte Lösung – etwa zur Zeit t_3 – wieder alkalisch gemacht, so findet die Rückbildung der blauen Partikel FeA^{2+} statt. Aus den Versuchen geht hervor, dass die Reaktion (7) als reversibles Komplexbildungsgleichgewicht (12) formuliert werden muss. Wird die zur Zeit t_1 zugegebene



Säuremenge so gewählt, dass der resultierende pH-Wert $< 2,0$, so wird die Dissoziationsgeschwindigkeit dE_{615}/dt unabhängig von der $[\text{H}^+]$ und erreicht – unter den Bedingungen des in Fig. 5 dargestellten Versuches – den Grenzwert $-0,22$. Offenbar ist bei $\text{pH} < 2,0$ die Bildungsgeschwindigkeit v_{B} praktisch Null und wir messen die wahre Dissoziationsgeschwindigkeit v_{D} (13). Für die

$$-d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_{\text{D}} \cdot [\text{FeA}^{2+}] \quad (13)$$

Geschwindigkeitskonstante des monomolekularen Zerfalls ergibt sich der Wert $k_{\text{D}} = 0,31 \text{ min}^{-1}$.

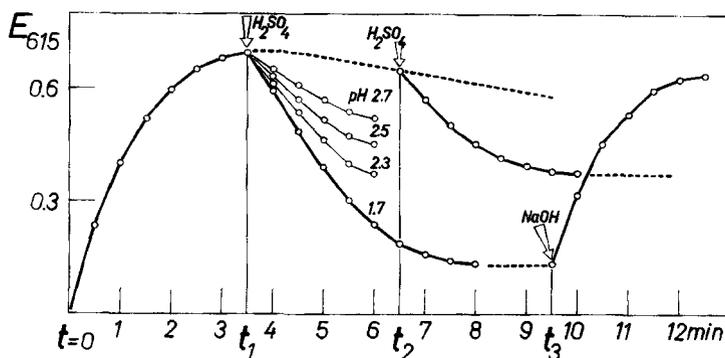


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf von E_{615} einer Reaktionslösung, die auf ein Totalvolumen von 13 ml 2ml 10^{-2} M 1-Hydrazinophthalazin, 4 ml 10^{-1} M MOHR'sches Salz und 1 ml 10^{-2} M Fe^{3+} enthält. Schichtdicke 1 cm.

Bei pH-Werten $> 2,0$ besteht für die resultierende Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion die Beziehung (14). Im in Fig. 5 dargestellten Versuch war $[\text{AH}_2^+]_{\text{tot}} = 1,54 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tot}} = 7,5 \cdot 10^{-4}$

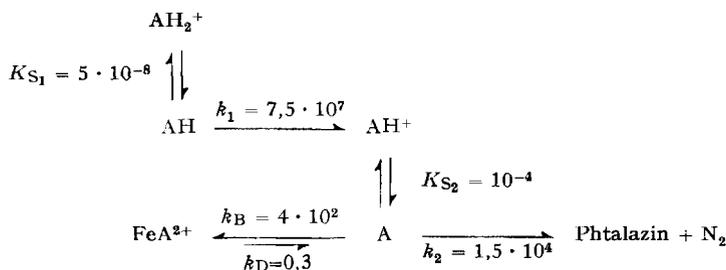
$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_{\text{B}} \cdot [\text{Fe}^{2+}] [\text{AH}^+] K_{\text{S}_2} / [\text{H}^+] - k_{\text{D}} \cdot [\text{FeA}^{2+}] \quad (14)$$

und $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} = 3,08 \cdot 10^{-2}$. Die in Gleichung (14) eingehende Konzentration an freien Radikal-

Ionen AH^+ lässt sich berechnen unter der Annahme, dass der Elektronenabtausch (5) vollständig ist. Sie beträgt im vorliegenden Versuch zur Zeit t_1 nach der Zugabe von 0,5 ml 4N H_2SO_4 $2 \cdot 10^{-4}$ Mol l^{-1} . Für die Berechnung von k_B ist ausserdem noch die Kenntnis der Säuredissoziationskonstanten K_{S_2} des Radikal-Ions AH^+ notwendig. Aus der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (11) geht hervor, dass das Radikal A noch schwach basisch sein muss, d. h. dass unter den gewählten Versuchsbedingungen bei pH 3 das Radikal praktisch vollständig protoniert vorliegt. Der genaue Wert der Dissoziationskonstanten lässt sich vorerst nicht bestimmen. Aus den Resultaten von Extraktionsversuchen¹⁰⁾ lässt sich abschätzen, dass $K_{S_2} \cong 10^{-4}$. Basierend auf diesem Wert wurde mit Hilfe von (14) die Geschwindigkeitskonstante $k_B \cong 4 \cdot 10^2$ Mol $l^{-1} \text{ min}^{-1}$ bestimmt. Aus den beiden Geschwindigkeitskonstanten k_B und k_D ergibt sich schliesslich ein erster grober Wert für die Stabilitätskonstante des Radikalkomplexes FeA^{2+} : $K \cong 10^3$.

Nur unter der zunächst wenig wahrscheinlichen Annahme, dass die intermediär gebildete blaue Partikel ein Eisen(II)-Chelat eines Hydrazyl-Radikals ist, war es möglich, einen Reaktionsmechanismus aufzustellen, der allen experimentellen Tatsachen, insbesondere den kinetischen Beziehungen (8), (9), (10), (10a) und (11) gerecht wird. Alle in der Folge durchgeführten Versuche haben aber die Hypothese bestätigt, so dass die Existenz einer Partikel FeA^{2+} (I) als gesichert angesehen werden darf.

Wir gingen von der Annahme aus, dass der Mechanismus der Redoxreaktion (3) bimolekular ist und dass, was durch die pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (11) belegt ist, Fe^{3+} nur mit der freien Base und nicht mit protonierten Spezies der Hydrazinoverbindung reagiert. Der Elektronenabtausch (5) muss praktisch vollständig zu dissoziierten Reaktionsprodukten führen, denn nur so ist erklärt, warum die blaue Partikel FeA^{2+} nur in Gegenwart hoher $[Fe^{2+}]$ in messbarer Konzentration entsteht. Sowohl die Oxydation zu Phtalazin und N_2 durch überschüssige Fe^{3+} wie auch die Komplexbildung mit Fe^{2+} (s. Reaktionsschema) dürfte



aus Gründen der elektrostatischen Abstossung nur mit der freien Base A und nicht mit dem protonierten Radikal-Ion AH^+ stattfinden. Die Komplexbildungsreaktion von Fe^{2+} mit dem Radikal A ist reversibel, d. h. durch Ansäuern kann der blaue Radikalkomplex FeA^{2+} wieder zur Dissoziation gebracht werden. Das freie Radikal A dürfte nur in geringer Konzentration auftreten, so dass für die erste Phase der Reaktion, in der der Anstieg $d[FeA^{2+}]/dt$ gut messbar ist, $[A]$ als angenähert stationär angesehen werden darf. Unter Anwendung der Bedingung $\Sigma d[A]/dt = 0$ ¹¹⁾ ergibt

¹⁰⁾ Unter geeigneten Bedingungen, z. B. in 1M Chloressigsäure-Puffer, lassen sich die Eisen(II)-Chelate des Phtalazyl-(1)-hydrazyl-Radikals in eine organische Phase, z. B. Chloroform, extrahieren.

¹¹⁾ Bedingungen der von M. BODENSTEIN eingeführten Näherungsmethode der stationären Konzentrationen. Siehe z. B.: J. A. CHRISTIANSEN, Theorie der Reaktionsfolgen und Kettenreaktionen, in Handbuch der Katalyse, Bd. 7, G. M. Schwab, Wien 1941, S. 244.

sich aus dem obigen Reaktionsschema für die experimentell beobachtbare Bildungsgeschwindigkeit $d[\text{FeA}^{2+}]/dt$ die Formel (15). Solange nur die Anfangsgeschwindigkeit

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = \frac{k_B k_1 K_{S_1} K_{S_2} [\text{AH}_2^+] [\text{Fe}^{3+}] [\text{Fe}^{2+}] \cdot 1/[\text{H}^+] ([\text{H}^+] + K_{S_2})}{k_B [\text{Fe}^{2+}] + k_2 [\text{Fe}^{3+}] - k_D [\text{FeA}^{2+}]} \quad (15)$$

keit der Reaktion studiert wird, kann im Nenner von (15) der Ausdruck $-k_D[\text{FeA}^{2+}]$ vernachlässigt werden. Bei kleiner $[\text{Fe}^{2+}]$ gilt in erster Näherung die vereinfachte kinetische Gleichung (16), was durch die empirisch gefundene Beziehung (8) be-

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_1 k_B [\text{Fe}^{2+}] [\text{AH}_2^+] K_{S_1} K_{S_2}/h_2 [\text{H}^+] ([\text{H}^+] + K_{S_2}) \quad (16)$$

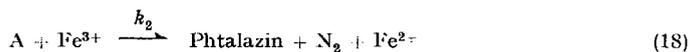
stätigt wird. Unter den extremen Reaktionsbedingungen $[\text{Fe}^{2+}] \gg [\text{Fe}^{3+}]$ muss (15) in die Näherung (17) übergehen, was durch (10) experimentell belegt ist. Unter

$$d[\text{FeA}^{2+}]/dt = k_1 [\text{Fe}^{3+}] [\text{AH}_2^+] K_{S_1} K_{S_2}/[\text{H}^+] ([\text{H}^+] + K_{S_2}) \quad (17)$$

allen Umständen bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu $[\text{AH}_2^+]_{\text{tot}}$ und zu $1/[\text{H}^+] ([\text{H}^+] + K_{S_2})^{12)}$, was ebenfalls durch die kinetischen Experimente bewiesen ist. Aus den Beziehungen (16) und (17) wird nun klar, warum bei hoher $[\text{Fe}^{3+}]$ bzw. hoher $[\text{Fe}^{2+}]$ die Geschwindigkeit einen Grenzwert erreicht und unabhängig von der $[\text{Fe}^{3+}]$ bzw. von der $[\text{Fe}^{2+}]$ wird.

Die Anwendung von (17) gestattet die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 für den bimolekularen Elektronenabtausch (5). Aus den im experimentellen Teil angegebenen Versuchsdaten erhielten wir $k_1 = 7,5 \cdot 10^7 \text{ Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die Näherung (16) lässt sich zur Berechnung von k_2 heranziehen. Unter Verwendung der nun schon bekannten Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_B erhält man nach Einsetzung der empirisch ermittelten kinetischen Konstanten $k_{\text{Fe}^{2+}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ (8) für k_2 den Wert $1,5 \cdot 10^4 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$.

In Versuchen, in denen $[\text{Fe}^{3+}] \gg [\text{Fe}^{2+}]$, findet nach Durchlaufen eines Maximums an FeA^{2+} (s. Fig. 4, Kurve IV) ein steiler Abfall statt, der von N_2 -Entwicklung begleitet ist und somit die totale Oxydation (2) widerspiegelt. Die Oxydation des als Eisen(II)-Chelat gebundenen Radikals dürfte, wie schon erwähnt, aus elektrostatischen Gründen praktisch ausgeschlossen sein, und der zweite Oxydationsschritt kann daher nur mit dem freien Radikal erfolgen (18). Da aber unter den



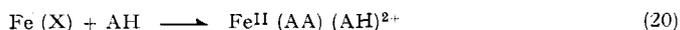
gewählten Versuchsbedingungen das Radikal fast vollständig komplexgebunden vorliegt, ist notwendigerweise die Oxydation (18) durch die Dissoziationsgeschwindigkeit von FeA^{2+} limitiert. Aus der in der zweiten Reaktionsphase (Fig. 4, Kurve IV) ermittelten Geschwindigkeit $d[\text{FeA}^{2+}]/dt = -7 \cdot 10^{-5} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ lässt sich folglich die Geschwindigkeitskonstante k_D berechnen. Die ausgezeichnete Übereinstimmung dieser auf völlig unabhängigem Wege erhaltenen Grösse mit der oben berechneten Konstanten darf als weitere Bestätigung für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus angesehen werden.

Aus den in Fig. 5 dargestellten Versuchen geht hervor, dass das protonierte Radikal-Ion AH^+ in saurer Lösung ausserordentlich beständig ist. Die Rückbildung von FeA^{2+} aus einer Reaktionslösung, die nach praktisch beendeter Oxydation auf pH 1 angesäuert wurde, erfolgt auch noch nach einer Stunde. Da die $[\text{Fe}^{3+}]$ in der

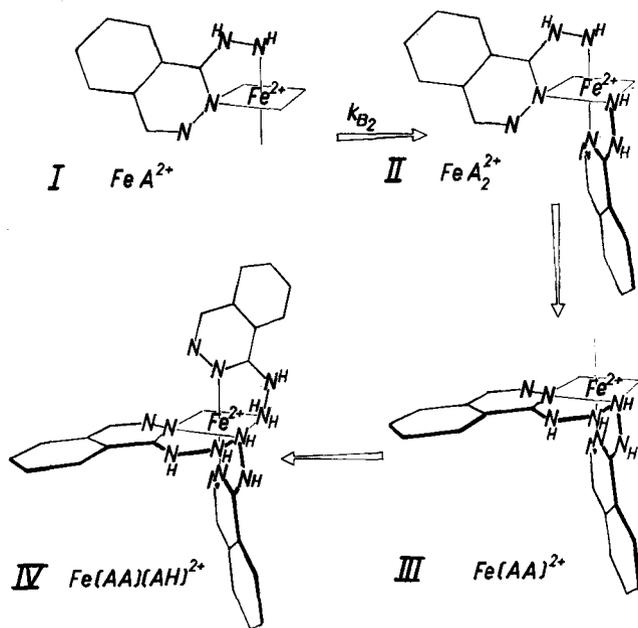
¹²⁾ Für $[\text{H}^+] \gg K_{S_2}$ entsteht die im pH-Gebiet 2,0–3,0 gefundene quadratische Abhängigkeit.

ersten Reaktionsphase praktisch auf Null abgesunken war, lässt sich der Wiederanstieg von E_{615} bei t_3 (Fig. 5) als reine Komplexbildungsreaktion interpretieren. Die aus dE_{615}/dt berechnete Geschwindigkeitskonstante stimmt gut mit dem oben erhaltenen Wert für k_B überein.

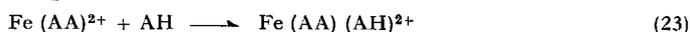
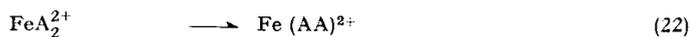
Wie eingangs erwähnt wurde, beobachtet man nach der Primärreaktion, bei der der blaue Radikalkomplex FeA^{2+} gebildet wird, nach wenigen Minuten einen Farbumschlag nach Violett (Fig. 2, Spektrum 2). Ausser der Bildung von FeA^{2+} und der Totaloxydation zu Phtalazin und N_2 muss folglich noch eine weitere Reaktion stattfinden, die zu dem stabileren violetten Reaktionsprodukt mit $\lambda_{max} = 5800 \text{ \AA}$ führt (19). In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen liegen vorerst keine direkten Beweise für die Struktur dieser violetten Partikel, die wir vorläufig mit $Fe(X)$ bezeichnen wollen, vor. Die Identifizierung der bei weiteren Folgereaktionen auf-



tretenden Partikeln liefert jedoch genügend Hinweise für die Identität des in den violetten Lösungen vorliegenden Komplexes $Fe(X)$. Versetzt man diese Lösungen, in denen die $[Fe^{3+}]$ auf Null abgesunken ist, mit überschüssiger Hydrazinoverbindung AH, so bildet sich – bei pH 3 langsam und bei pH > 4 praktisch momentan – ein roter Fe^{II} -Komplex, der mit Hilfe des Absorptionsspektrums als $Fe^{II}(AA)(AH)^{2+}$ (IV) identifiziert werden konnte (20). $Fe^{II}(AA)(AH)^{2+}$ ist, wie in früheren Mitteilungen gezeigt wurde^{4) 5)}, das direkte Reaktionsprodukt der bei pH > 4 in Gegenwart von genügend O_2 stattfindenden Autoxydation. Da nun unsere Reaktion (20) auch unter O_2 -Ausschluss stattfindet, kann es sich bei $Fe(X)$ nur um das Eisen(II)-Chelat von 1,4-Diphtalazyl-(1)-tetrazan (III) handeln.



Für den Mechanismus der Folgereaktionen (19) und (20) darf die folgende überzeugende Annahme gemacht werden: Der blaue Radikalkomplex FeA^{2+} (I) addiert einen weiteren Radikalliganden A (21) und es entsteht so zunächst ein normales 1:2-Chelat (II). Der Biradikalkomplex II dürfte aber äusserst instabil sein und sich rasch zum Chelat 1,4-Diphtalazyl-(1)-tetrazan-Eisen(II) (III) dimerisieren (22),



das je nach den Reaktionsbedingungen noch eine weitere zweizählige Base anlagern kann (23). Für die Bildung des violetten Komplexes (III) dürfte die Komplexbildungsreaktion (21) geschwindigkeitsbestimmend sein. Aus Versuchen, wie sie in Fig. 5 dargestellt sind, lässt sich ein erster Anhaltspunkt für die Geschwindigkeit von (21) gewinnen. Der Tetrazankomplex ist kinetisch stabil, d. h. beim Ansäuern auf pH 1 findet nur äusserst langsame Dissoziation statt, währenddem der blaue Radikalkomplex FeA^{2+} beim Ansäuern innerhalb von Minuten vollkommen zerfällt. Das unterschiedliche Verhalten ermöglicht es, in einem Gemisch von FeA^{2+} und $\text{Fe}(\text{AA})^{2+}$ die Konzentration der letzteren Partikel spektrophotometrisch zu bestimmen. In Fig. 5 ist ersichtlich, wie $[\text{Fe}(\text{AA})^{2+}]$ mit der Zeit t wächst; es ist z. B. die nach dem Ansäuern resultierende Extinktion zur Zeit t_2 grösser als bei t_1 . Aus diesen Versuchen liess sich für die Geschwindigkeitskonstante k_{B_2} der Wert $2,5 \cdot 10^8 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ ermitteln.

Es war nun von Interesse, die Oxydationsgeschwindigkeit von (3) mit der Geschwindigkeit der analogen Reaktion mit Hydrazin zu vergleichen. Aus den Versuchen von ROSSEINSKY¹³⁾ ergibt sich für die Oxydation von Hydrazin durch Fe^{3+} bei 25° die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante $k \cong 10^6 \text{ Mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$. Der Vergleich besagt, dass die Reaktion mit 1-Hydrazinophthalazin rund 500mal rascher abläuft. Über die mögliche Bedeutung dieses Resultats für die Erklärung der «strahlenschützenden» Wirkung von 1-Hydrazinophthalazin¹⁴⁾ wird an anderer Stelle berichtet werden.

Alle spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem direktzeigenden METROHM Gerät E 1007 durchgeführt. – Für die Bewilligung der Mittel, die uns die Anschaffung des Spektrophotometers ermöglichte, danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt A 104, KAW). Ferner danken wir der CIBA-STIFTUNG für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit.

SUMMARY

The oxidation of 1-hydrazinophthalazine (AH) by Fe^{3+} has been studied. In the primary electron exchange reaction a free radical A is formed which, in the presence of a large excess of Fe^{2+} , forms a deep blue complex FeA^{2+} . At high $[\text{Fe}^{3+}]$ A is rapidly oxidized to phthalazine and N_2 . In acid solution at $\text{pH} < 2$ the radical ion AH^+ is stable for a longer period of time.

The formation of FeA^{2+} is reversible. On acidification a measurably fast dissociation reaction follows. In a second complex formation step a 1:2 chelate FeA_2^{2+}

¹³⁾ D. R. ROSSEINSKY, J. chem. Soc. 1957, 4685.

¹⁴⁾ R. JACQUES & R. MEIER, Experientia 16, 75 (1960).

can be formed which presumably undergoes rapid dimerization to a kinetically stable violet iron(II)-tetrazane chelate.

A comparison between the rates of oxidation of hydrazine and 1-hydrazino-phthalazine by Fe^{3+} is made: the reaction with the latter base is about 500 times faster.

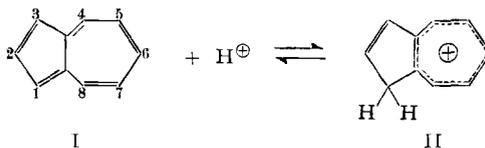
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

233. Die Protonierung des 1-Nitro-azulens

von Doris Meuche und E. Heilbronner

(26. VII. 62)

Azulen (I) und alkylsubstituierte Azulene werden in Medien hoher Protonenaktivität in Stellung 1 (bzw. 3) unter Ausbildung des Azulenium Kations (II)¹⁾ protoniert. Die auf Grund der Theorie für letzteres zu erwartende Struktur II^{1b)} wird durch folgende Messungen eindeutig bestätigt: UV.-Spektren von II und seinen Alkylderivaten^{1a)1c)2)}, sowie seiner Benzologen²⁾, Protonenresonanz-Spektren³⁾, Leitfähigkeitsmessungen^{1a)}, Messung des Säure-Basen-Gleichgewichtes $\text{I} + \text{H}^{\oplus} \rightleftharpoons \text{II}^4)$, Verlauf der Deuterierung von I in sauren Medien^{3a)5)} und Verlauf der elektrophilen Substitutionsreaktionen am Azulen⁶⁾.



Trägt das Azulen in Stellung 1 (bzw. 3) eine funktionelle Gruppe Y basischen Charakters, dann besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass in sauren Medien mehrere konjugate Säuren mit der Base im Gleichgewicht stehen. So bilden sich beispielsweise aus dem 1-Amino-azulen III(NH_2)⁷⁾ und dem 1-Phenylazo-azulen III($\text{N}=\text{N}-\Phi$)⁸⁾

¹⁾ a) PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* **35**, 1036 (1952); b) E. HEILBRONNER & M. SIMONETTA, *Helv.* **35**, 1049 (1952); c) L. H. CHOPARD-DIT-JEAN & E. HEILBRONNER, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

²⁾ W. MEIER, DORIS MEUCHE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **45**, (1962) im Druck.

³⁾ a) H. M. FREY, *J. chem. Physics* **25**, 600 (1956); b) S. S. DANYLUK & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 997 (1960); c) DORIS MEUCHE, D. H. REID, B. B. MOLLOY & E. HEILBRONNER, unveröffentlichte Arbeiten.

⁴⁾ PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER & S. WEBER, *Helv.* **32**, 574 (1949); A. WASSERMANN, *J. chem. Soc.* **1955**, 585; W. SIMON, G. NAVILLE, H. SULSER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **39**, 1107 (1956).

⁵⁾ Siehe 3a), sowie: A. BAUDER & Hs. H. GÜNTHARD, *Helv.* **41**, 889 (1958).

⁶⁾ a) A. G. ANDERSON JR. & J. A. NELSON, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3824 (1950); b) A. G. ANDERSON JR. & J. A. NELSON & J. J. TAZUMA, *ibid.* **75**, 4980 (1953); c) vgl.: W. KELLER-SCHIERLEIN & E. HEILBRONNER, *Pathways to Azulenes, in Non-benzenoid Aromatic Compounds* (D. GINSBURG, Edit.), New York/London 1959.

⁷⁾ J. SCHULZE & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1492 (1958).

⁸⁾ F. GERSON & E. HEILBRONNER, *Helv.* **41**, 1444, 1463 (1958); A. MÖRIKOFER & E. HEILBRONNER, *Helv.* **42**, 1909 (1959).