

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. LORAND, W. T. BRANNEN & N. G. RULE, Arch. Biochemistry Biophysics *96*, 147 (1962).  
 [2] J. RUDINGER, Pure Appl. Chemistry *7*, 353 (1963).  
 [3] L. A. AE. SLUYTERMAN, Biochim. biophys. Acta *85*, 308 (1964).  
 [4] W. SIMON, G. H. LISSY, A. MÖRIKOFER & E. HELBRONNER, «Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Wasser», Juris-Verlag, Zürich 1959.  
 [5] E. SCHÄTZLE & M. ROTTENBERG, in Vorbereitung.  
 [6] C. J. M. STIRLING, J. chem. Soc. *1962*, 3684.  
 [7] N. M. GREEN & H. NEURATH, «The Proteins», Vol. II, Part B, S. 1125, Academic Press, New York 1954.  
 [8] N. J. BAINES, J. B. BAIRD & D. T. ELMORE, Biochem. J. *90*, 470 (1964).  
 [9] B. L. VALLÉE, Fed. Proc. *23*, 8–17 (1964).  
 [10] K. A. WALSH & H. NEURATH, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. *52*, 884 (1964).  
 [11] M. L. BENDER & F. J. KÉZDY, J. Amer. chem. Soc. *86*, 3704 (1964).  
 [12] R. SCHWYZER, B. ISELIN & M. FEURER, Helv. *38*, 69 (1955).  
 [13] a) K. B. AUGUSTINSSON, Acta chem. scand. *9*, 793 (1955); b) E. WENGER, H. URHEIM & M. ROTTENBERG, Helv. *45*, 1013 (1962); c) R. M. EPAND & I. B. WILSON, J. biol. Chemistry *238*, 1718 (1963).  
 [14] J. P. GREENSTEIN & M. WINITZ, «Chemistry of the Amino Acids», Vol. 2, a) S. 886; b) S. 888; Wiley & Sons, New York 1961.  
 [15] a) N. B. LORETE & J. H. BROWN, Jr., J. org. Chemistry *24*, 261 (1959); b) J. R. RACHELE, *ibid.* *28*, 2898 (1963).  
 [16] E. SCHÄTZLE, M. ROTTENBERG & M. THÜRKAUF, Helv. *42*, 1708 (1959).  
 [17] C. F. JACOBSEN, J. LÉONIS, K. LINDERSTRÖM-LANG & M. OTTESEN, Methods of Biochemical Analysis, Vol. 4, S. 171, Interscience, New York 1957.  
 [18] E. A. GUGGENHEIM, Phil. Mag. [7] *2*, 538 (1926).

**101. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XIII [1].**  
**Zum Mechanismus der Eisen(II)-katalysierten Autoxydation eines**  
**Formazanfarbstoffes**

von **K. Trefzer** und **S. Fallab**

(4. III. 65)

Vor einiger Zeit berichteten wir über Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen von 1-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-5-(2-hydroxy-3-nitro-5-sulfo-phenyl)-3-phenyl-formazan [2]. Der Farbstoff reagiert als vierzähliger Ligand und bildet mit vielen Metall-Ionen stabile, tetragonal-planare Chelate (Fig. 1a, b), wobei in jedem Fall die beiden Protonen der Carboxylgruppe und der Hydroxygruppe und bei höherem pH auch das Iminoproton der Formazangruppe abdissoziiert werden<sup>1)</sup>. Bei diesen Versuchen war uns aufgefallen, dass der Farbstoff in Gegenwart verschiedener Metall-Ionen wie  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $V^{3+}$ , vor allem aber  $Fe^{2+}$  rasch durch Luftsauerstoff zum entsprechenden Tetrazoliumsalz oxydiert wird [3]. Die vorliegende Arbeit hat die Ermittlung des Mechanismus dieser Autoxydationskatalyse zum Ziel.

<sup>1)</sup> Der dreibasische Ligand wird daher in der Folge zweckmässig mit  $FOH_3$  abgekürzt. Bei der Angabe der Ionenladung sind die Sulfonatgruppen nicht berücksichtigt.

Wie zu erwarten war, besteht die Katalysewirkung zunächst darin, dass das Katalysator-Ion durch den zu oxydierenden Liganden  $\text{FoH}_3$  zu einem stabilen Chelat gebunden wird. Die planare Anordnung der vier Ligandatome (Fig. 1a, b) gestattet die Bindung weiterer einzähniger Liganden auf der Achse senkrecht zur Farbstoffmolekelebene. Die spektrale Verfolgung der Reaktion, sowie die Resultate von Hemmversuchen mit  $\text{CN}^-$  deuten darauf hin, dass die  $\text{O}_2$ -Molekel auf diese Weise ebenfalls an das Katalysator-Ion gebunden werden. Die eigentliche Oxydation erfolgt alsdann innerhalb dieses ternären Komplexes. Das Oxydationsprodukt, ein Tetrazoliumkation [4] (Fig. 1c), zeigt nur geringe Komplexbildungstendenz und das  $\text{Fe}^{2+}$  wird daher nach dem Oxydationsschritt frei und steht für die Chelatisierung des nächsten Farbstoffliganden zur Verfügung.

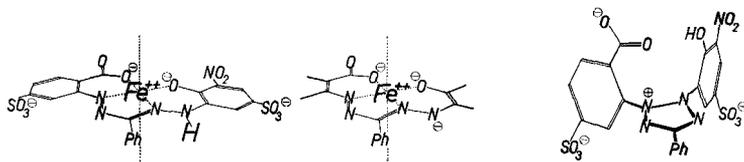
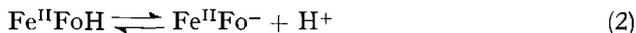
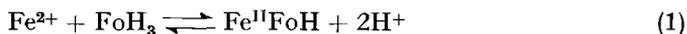


Fig. 1. (a)  $\text{Fe}^{2+}$ -Chelat von 1-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-5-(2-hydroxy-3-nitro-5-sulfophenyl)-3-phenylformazan bei  $\text{pH} < 5$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$ ), (b) bei  $\text{pH} > 5$  ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fo}^-$ ), (c) Autoxydationsprodukt von 1-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-5-(2-hydroxy-3-nitro-5-sulfophenyl)-3-phenylformazan ( $\text{TETR}^+$ ).

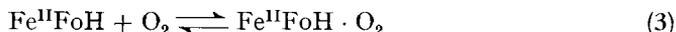
Zur Deutung der Resultate der weiter unten beschriebenen kinetischen Versuche musste man Struktur und Zusammensetzung der vorliegenden Eisen(II)-Chelate kennen. Im Unterschied zu stark komplexbildenden Metall-Ionen wie  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ , die schon bei  $\text{pH} < 3$  unter Verdrängung aller drei Protonen und unter Bildung eines  $\text{M Fo}$ -Chelats (Fig. 1b) reagieren, bildet  $\text{Fe}^{2+}$  unter  $\text{pH} 5$  ein protoniertes Chelat  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$  (Fig. 1a) mit  $\log K_{\text{H}} = 8,2$ . Erst über  $\text{pH} 5$  erfolgt die Dissoziation des Iminoprotons und die Bildung des Chelats  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fo}^-$ , dessen Stabilität mit  $\log K = 17,7$  angegeben werden kann. Dies zeigt sich deutlich in  $\text{pH}$ -Titrationskurven von Lösungen, in denen unter sorgfältigem Luftausschluss Farbstoffligand und Eisen(II)-Salz in äquivalenten Mengen zusammengegeben wurden. Dass die Komplexbildungsreaktion mit  $\text{Fe}^{2+}$  in den zwei Stufen (1) und (2) erfolgt, lässt auch eine genaue Analyse der Absorptionsspektren erkennen.



Die Stabilität des Farbstoffliganden gegen  $\text{O}_2$  hängt wesentlich von der Reinheit der Präparate ab. Die Geschwindigkeit der nicht katalysierten Autoxydation von  $\text{FoH}_3$  ist darum schwer festzulegen.  $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$  Lösungen von Präparaten, die nach dem unten angegebenen Verfahren gereinigt wurden, zeigten nach Tagen eine merkliche Abnahme der Absorptionsfarbe. Die Autoxydationsgeschwindigkeit  $v_0 = -d[\text{FoH}_3]/dt$  liegt bei solchen Lösungen bei  $25^\circ$  etwa in der Grössenordnung von  $10^{-9} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . In Gegenwart einer äquivalenten Menge eines Eisen(II)-Salzes beträgt  $v_0$  bei  $\text{pH} 3$  ca.  $10^{-6} \text{ Mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Das Eisen(II)-Chelat reagiert also bedeutend schneller mit dem in Lösung befindlichen molekularen Sauerstoff. Im Gegensatz hierzu sind andere Metallchelate wie  $\text{Co}^{\text{III}}\text{Fo}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Fo}^-$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fo}^-$  gegen Sauerstoff bemerkenswert stabil. In

diesen Fällen wirkt offenbar die Chelatbildung stabilisierend auf den Farbstoffliganden.

Die weiter unten beschriebene Kinetik der Reaktion zwischen  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$  und  $\text{O}_2$  konnte spektrophotometrisch untersucht werden, da  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$  bei  $525 \text{ nm}^2)$  ein Absorptionsmaximum mit  $\epsilon = 8 \cdot 10^3$  aufweist und das Oxydationsprodukt praktisch farblos ist. Im Moment, da die unter  $\text{N}_2$  gehaltene Lösung mit  $\text{O}_2$  in Berührung kommt, tritt eine rasche Verschiebung der Absorptionsbande von  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$  um ca.  $15 \text{ nm}$  ein. Erst dann beginnt die eigentliche Oxydation, erkenntlich an der Abnahme der Absorptionsbande. Die rasch eintretende spektrale Änderung muss als Zeichen der Bildung eines Reaktionszwischenproduktes zum Beispiel nach (3) interpretiert werden.



Ein solcher Vorgang ist ohne weiteres plausibel, da, wie sich zeigte, auch  $\text{CN}^-$  als einzähniger Ligand mit dem tetragonal-planaren Eisenchelate reagiert. Die Reaktion von  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$  mit  $\text{CN}^-$  erfolgt unter deutlicher Farbänderung von violett nach orangefarben. Der neue Komplex hat ein Absorptionsmaximum bei  $525 \text{ nm}$  mit  $\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$  und ist gegen Autoxydation stabil:  $\text{CN}^-$  hemmt die Reaktion mit  $\text{O}_2$ . Es ist daher anzunehmen, dass es sich um eine Partikel von der Formel  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}(\text{CN}^-)_2$  handelt, in der die beiden Koordinationsstellen senkrecht zur Ebene der Farbstoffmolekel durch  $\text{CN}^-$  besetzt sind und die dadurch vor dem Zutritt der  $\text{O}_2$ -Molekel vollkommen geschützt ist.

**Experimentelles.** – 1) Die Darstellung des Dinatriumsalzes des Farbstoffliganden erfolgte nach BRULARD [5]. Das Produkt war auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig noch mit nicht umgesetzten sauren Ausgangskomponenten verunreinigt<sup>3)</sup>. Ein reines Präparat der Formel  $\text{FoH}_3\text{Ba} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  liess sich aber durch Ausfällung des Bariumsalzes und Umsetzung mit ca. 10 Äquivalenten der sauren Form von Dowex 50 W X 8 erhalten. Die intensive Absorptionsfarbe zum Beispiel des Cu-Chelats, erlaubt eine bequeme colorimetrische Titration des Farbstoffliganden durch Verfolgung der Extinktion beim Absorptionsmaximum  $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$  mit  $\epsilon = 3,05 \cdot 10^4$ <sup>4)</sup>. In Übereinstimmung mit den Resultaten der pH-metrischen Untersuchung der Komplexbildung wird hierbei pro Ligand ein  $\text{Cu}^{2+}$  gebunden. Bei der acidimetrischen Titration der freien Farbstoffsäure werden 4 Basenäquivalente verbraucht (Neutralisation der beiden Sulfonsäuregruppen, der Carboxylgruppe und der Hydroxygruppe). Das Bariumsalz  $\text{FoH}_3\text{Ba} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verbraucht, wie zu erwarten, nur noch 2 Äquivalente. Die Dissoziation der äusserst schwach sauren Iminogruppe in der Formazankette lässt sich acidimetrisch nicht mehr feststellen. Titriert man aber die Farbstoffsäure in Gegenwart eines stark komplexbildenden Metallions wie  $\text{Cu}^{2+}$  oder  $\text{Ni}^{2+}$  im Überschuss, so ergibt sich der pH-Sprung genau bei 5 Basenäquivalenten.

Die Titrationskurve des Bariumsalzes zeigt das typische Bild überlappender Puffergebiete. Nach üblichen Methoden [7] ermittelten wir die zwei pK-Werte 3,5 und 5,4, welche der Carboxylgruppe bzw. der Phenolgruppe zuzuordnen sind. Diese pK-Werte lassen sich auch auf Grund der Bandenverschiebungen im Absorptionsspektrum des Farbstoffliganden abschätzen. Im pH-Bereich 4–7 zeigt die Ableitung der Funktion  $\lambda_{\text{max}} = f(\text{pH})$  ein deutliches Maximum bei pH 5,4. Auf diese Weise konnten wir in stark alkalischen Lösungen (10–50-proz. KOH), in denen die Absorptionsfarbe deutlich von rot nach violett umschlägt, den pK-Wert der Iminogruppe zu 14,6 bestimmen. Die pH-Messungen wurden unter Berücksichtigung des Alkalifehlers mit einer Glas-

<sup>2)</sup> Entsprechend den IUPAC-Regeln wird die Bezeichnung  $m\mu$  durch  $\text{nm}$  (= Nanometer) ersetzt.

<sup>3)</sup> Die früher angegebenen [3] molaren Extinktionskoeffizienten des Farbstoffliganden und der Metallchelate sind aus diesem Grunde unrichtig.

<sup>4)</sup> Auch das Zink-Chelat ist intensiv blau mit  $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$  und  $\epsilon_{\text{max}} = 2,7 \cdot 10^4$ . Die Komplexbildungsreaktion mit  $\text{Zn}^{2+}$  macht eine bequeme colorimetrische Bestimmung von  $\text{Zn}^{2+}$  im Brunnenwasser möglich [6].

elektrode METROHM UX vorgenommen. Die Stabilitätskonstanten der Formazanchelate wurden nach SCHWARZENBACH durch Auswertung von Metallüberschusstitrationskurven [8] bestimmt.

2) Für die *kinetischen Versuche* wurde die Reaktionslösung in einer 1-cm-Glasküvette bei 25° gemischt; darauf wurde mit Hilfe der Kombination Spektrophotometer BECKMAN DB, Photovoltanschreiber «Varicord» die Funktion  $E_{525} = f(t)$  aufgezeichnet und hieraus die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0 = dE_{525}/dt$  graphisch ermittelt. In einem parallelen Versuch wurde der pH-Wert der Reaktionsmischung festgehalten. Fig. 2 stellt einen derartigen Versuch bei pH 3,19 dar, in dem die Anfangskonzentration an  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$   $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  war. Die totale Ionenstärke wurde mittels  $\text{NaClO}_4$  auf 0,1M gehalten. Der in Fig. 2 ersichtliche Anstieg der Extinktion zu Beginn der Reaktion ist auf die messbar langsame Komplexbildung zurückzuführen. Die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von  $[\text{H}^+]$  lässt sich nur in einem relativ eng begrenzten pH-Bereich untersuchen. Unterhalb pH 3 stört die Langsamkeit der Komplexbildung. Oberhalb pH 5 aber verläuft die Autoxydation so rasch, dass sie mit den konventionellen Methoden nicht mehr zu messen ist.

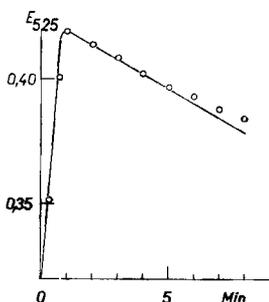


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf von  $E_{525}$  einer  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe}^{\text{II}}\text{FoH}$ -Lösung bei pH 3,19

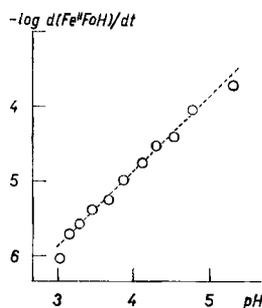


Fig. 3. pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit

In Fig. 3 ist die gefundene pH-Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit  $v_0$  im pH-Bereich 3–5 dargestellt. Daraus ergibt sich die kinetische Beziehung (4). In Lösungen, die  $\text{Fe}^{2+}$  und den

$$v_0 = k'/[\text{H}^+] \quad (4)$$

Farbstoffliganden in äquivalenten Mengen enthalten, ist bei konstantem pH-Wert  $v_0$  proportional  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}]$ . Aus Versuchen, in denen durch Verwendung verschiedener  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Gemische  $[\text{O}_2]$  variiert wurde, fanden wir überdies eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von  $[\text{O}_2]$ . Die Kinetik lässt sich somit zusammenfassend in einfacher Weise mit (5) wiedergeben. Eine

$$v_0 = k[\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}] \cdot [\text{O}_2]/[\text{H}^+] \quad (5)$$

Abweichung von (5) stellten wir bei  $\text{Fe}^{2+}$ -Überschuss fest. Das dann vorhandene freie  $\text{Fe}^{2+}$  beschleunigt zusätzlich die Autoxydation, so dass hier  $v_0$  mit (6) wiedergegeben werden kann. Der

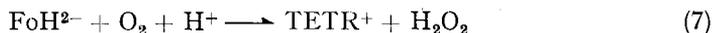
$$v_0 = k_1 [\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}] \cdot [\text{O}_2]/[\text{H}^+] + k_2 [\text{Fe}^{\text{II}}\text{FoH}] \cdot [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{O}_2]/[\text{H}^+] \quad (6)$$

Einfluss der Ionenstärke war unter allen Versuchsbedingungen äusserst gering.

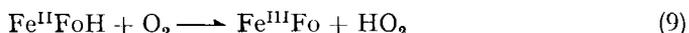
Eine analoge Untersuchung führten wir mit den auf gleichem Wege gereinigten Farbstoffen 1-(2-Hydroxy-3-nitro-5-sulfophenyl)-5-(5-sulfophenyl)-3-phenyl-formazan, 1,5-Bis-(2-hydroxy-5-sulfophenyl)-3-phenyl-formazan und 1-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-5-(5-sulfophenyl)-3-phenyl-formazan durch. Bei den ersten beiden Verbindungen, die eine bzw. zwei Phenolgruppen in *o*-Stellung zur Formazankette tragen, beobachteten wir ebenfalls eine stark erhöhte Autoxydationsgeschwindigkeit in Gegenwart von  $\text{Fe}^{2+}$ . Bei der letzteren Verbindung hingegen katalysiert  $\text{Fe}^{2+}$  die Autoxydation nicht.

<sup>5)</sup> Das Reaktionsprodukt, ein Tetrazoliumkation, wird in der Folge mit  $\text{TETR}^+$  abgekürzt. – Die Reaktion kann zur präparativen Darstellung von Tetrazoliumsalzen benützt werden [9].

Wie eingangs bereits formuliert wurde, handelt es sich bei der beobachteten Reaktion mit dem in der Lösung befindlichen O<sub>2</sub> um die 2-Elektronenoxydation (7)<sup>5</sup>.



Das entstehende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reagiert mit dem Farbstoffliganden so rasch nach (8), dass die Kinetik der Gesamtreaktion durch die Folgereaktion (8) nicht gestört wird. Da eine Reaktion vom Typ (7) häufig durch Schwermetall-Ionen mit leicht spielendem Redoxsystem wie Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> oder Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> katalysiert wird, war es naheliegend anzunehmen, dass der erste Reaktionsschritt in der Oxydation des Katalysator-Ions Fe<sup>2+</sup> zur



3-wertigen Stufe besteht (9). Im so gebildeten Eisen(III)-Chelat könnte die Oxydation des Liganden unter Rückbildung des Katalysator-Ions Fe<sup>2+</sup> stattfinden (10) und ein zweiter 1-Elektronenschritt würde alsdann das Tetrazoliumkation liefern. Da



Fe<sup>III</sup>Fo in Lösung direkt gebildet werden kann, liess sich diese Hypothese durch Untersuchung von Reaktion (10) leicht prüfen. Fe<sup>III</sup>Fo ist zwar im Sinne von (10) instabil, die Zerfallsreaktion ist erster Ordnung bezüglich Fe<sup>III</sup>Fo und unabhängig von [Fe<sup>3+</sup>], [H<sup>+</sup>] und [O<sub>2</sub>], ist jedoch um ein Vielfaches langsamer als die Autoxydation des Farbstoffliganden in Gegenwart von O<sub>2</sub> und Fe<sup>2+</sup>. Damit fällt der Reaktionsmechanismus (9)–(10) ausser Betracht und es muss angenommen werden, dass der Elektronentransfer vom Liganden auf die O<sub>2</sub>-Molekel ohne Bildung einer Eisen(III)-Partikel stattfindet.

Das in (5) formulierte Resultat der kinetischen Untersuchung deutet auf eine bimolekulare Reaktion zwischen Fe<sup>II</sup>FoH und O<sub>2</sub>. Die eingangs beschriebenen Hemmversuche mit CN<sup>-</sup>, sowie die beim Reaktionsbeginn beobachteten raschen spektralen Änderungen belegen, dass dem bimolekularen Elektronenabtausch ein Gleichgewicht (3) vorgelagert ist und dass der eigentliche Redoxschritt innerhalb eines Komplexes mit O<sub>2</sub> stattfindet. Die im pH-Bereich 3–5 beobachtete Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von [H<sup>+</sup>] (4) lässt sich nur so deuten, dass die Autoxydation praktisch ausschliesslich über den nur in geringer Konzentration vorliegenden, vollkommen deprotonierten Komplex Fe<sup>II</sup>Fo<sup>-</sup> · O<sub>2</sub> erfolgt. Der in Fig. 4a dargestellte

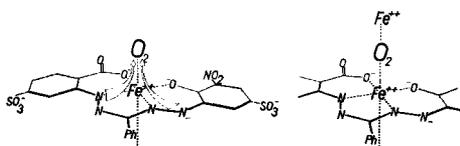


Fig. 4. (a) Elektronentransfer innerhalb des reaktiven Komplexes Fe<sup>II</sup>Fo<sup>-</sup> · O<sub>2</sub>, (b) binucleares, reaktives O<sub>2</sub>-Addukt

Koordinationsverband muss daher als die reaktive Partikel angesehen werden. Die Tatsache, dass die Redoxreaktion vorzugsweise innerhalb des deprotonierten Formazanchelats stattfindet, schliesst zugleich einen H-Transfer eindeutig aus. Die Oxydation

muss in diesem Fall als Elektronenverschiebung von der Formazankette durch das Katalysator-Ion hindurch auf die  $O_2$ -Molekel gesehen werden. Die Rolle des  $Fe^{2+}$  besteht demnach in der räumlichen Fixierung der Reaktionspartner und in der Bereitstellung von Orbitalen für den Elektronentransfer. Die beim Überschuss an  $Fe^{2+}$  beobachtete Reaktionskinetik (6) kann durch die Ausbildung eines reaktiveren binuclearen  $O_2$ -Addukts (Fig. 4b) erklärt werden. Wie in einer späteren Mitteilung gezeigt wird, sind solche binuclearen Gebilde besonders stabil.

Um zu entscheiden, welche Strukturfaktoren im Farbstoffliganden den diskutierten Katalysemechanismus begünstigen, haben wir noch die Autoxydation von Formazanfarbstoffen mit anderen Substituenten in *o*-Stellung zur Formazankette untersucht. Beim Fehlen der Phenolgruppen ergibt sich eine erhöhte Stabilität gegenüber Autoxydation. Beteiligung der Phenolatgruppe an der koordinativen Bindung des  $Fe^{2+}$  begünstigt also wesentlich dessen Redoxreaktivität. Dieser Schluss deckt sich mit früheren Beobachtungen über die Autoxydationsgeschwindigkeit von Eisen(II)-Chelaten [10].

#### SUMMARY

The kinetics and the mechanism of the  $Fe^{2+}$  catalysed autoxidation of a chelate forming formazyl derivative have been studied. Inhibition by  $CN^-$  suggests formation of a ternary complex with  $O_2$  as a reactive intermediate in which oxidation takes place via electron transfer without formation of an iron(III)-compound. The  $Fe^{2+}$  keeps the reactants in a favourable position and provides suitable orbitals for the electron transfer from the ligand to the  $O_2$ -molecule.

Universität Basel  
Institut für Anorganische Chemie

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XII.: K. WÜTHRICH & S. FALLAB, *Helv.* **47**, 1609 (1964).
  - [2] K. TREFZER & S. FALLAB, *Chimia* **16**, 131 (1962).
  - [3] S. FALLAB & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **42**, 1152 (1959).
  - [4] R. KUHN & D. JERCHEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **74**, 949 (1941).
  - [5] Diss. A. BRULARD, Basel 1951.
  - [6] R. WIZINGER, *Z. Naturf.* **9B**, 729 (1954).
  - [7] G. SCHWARZENBACH, A. WILLI & R. D. BACH, *Helv.* **30**, 1303 (1947).
  - [8] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **33**, 974 (1950).
  - [9] W. RIED, *Angew. chem.* **64**, 391 (1952).
  - [10] TH. KADEN & S. FALLAB, *Helv.* **44**, 714 (1961).
-