

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. STOCKMAN, J. comp. Path. Therap. 29, 95 (1916).  
 [2] E. BASS, Deutsche tierärztliche Wschr. 32, 355 (1924); H. EICKMANN, *ibid.* 32, 648 (1924); K. BARTH, Diss. Landw. Hochschule Hohenheim 1956 («Ist mit Trichloräthylen extrahiertes Sojaschrot für die Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere verwendbar?»), wo sich weitere Lit.-Angaben finden.  
 [3] L. L. MCKINNEY *et al.*, J. Amer. Oil Chemist's Soc. 34, 461 (1957).  
 [4] T. A. SETO *et al.*, J. agr. Food Chemistry 6, 49 (1958).  
 [5] J. C. PICKEN & H. E. BIESTER, Abstracts 132nd Meeting, Amer. Chem. Soc., New York, Sept. 1957.  
 [6] L. L. MCKINNEY *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 79, 3932 (1957); 81, 909 (1959).  
 [7] M. SIVETZ, «Coffee Processing Technology», Vol. 2, 207, The Avi Publishing Company, Westport, Conn., 1963.

## 54. Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVII<sup>1)</sup>

### Die Autoxydation von Cu<sup>I</sup>-Komplexen mit Ammoniak und Imidazol

von A. ZUBERBÜHLER

(9. I. 66)

Über die Autoxydation von Komplexen des einwertigen Kupfers ist bis jetzt relativ wenig bekannt. Detaillierte Studien liegen vor für die Oxydation von Cu<sup>I</sup>-Halogeniden in saurem Milieu [2]. Eine neuere Arbeit befasst sich mit dem Einfluss verschiedener Liganden auf die Reaktivität des einwertigen Kupfers mit molekularem Sauerstoff [3].

Wir haben die Autoxydation der Cu<sup>I</sup>-Komplexe mit zwei einzähnigen Stickstoffbasen, Imidazol (IM) und NH<sub>3</sub>, einerseits durch Messung des Sauerstoffverbrauchs mit einer CLARK-Elektrode [4] und andererseits durch spektrophotometrische Bestimmung der Bildung von Cu<sup>II</sup> mit Hilfe einer «Stopped Flow»-Technik verfolgt. Es wurde so die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von [O<sub>2</sub>], [Cu<sup>I</sup>] und [Ligand] und im Falle des Cu(IM)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Komplexes auch von pH, Ionenstärke und Temperatur ermittelt.

**Reagenzien und Instrumentation.** – Ammoniak-Puffer wurde aus *p. a.* NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (MALLINCKRODT) und festem NaOH (MERCK) hergestellt. Imidazol (EASTMAN) wurde vor Gebrauch zweimal aus Benzol umkristallisiert. – Ohne weitere Reinigung verwendeten wir CH<sub>3</sub>CN (EASTMAN, spectrograde), HClO<sub>4</sub> und HCl (MERCK, konz.) und NaNO<sub>3</sub> (BAKER). – Alle Versuche wurden in zweifach destilliertem Wasser durchgeführt.

Bei der Untersuchung des Einflusses des pH wurde das molare Verhältnis des freien Liganden zu seinem Salz variiert, in allen andern Versuchen war es 1:1. Als Cu<sup>I</sup>-Salz verwendeten wir Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> [5], gelöst in CH<sub>3</sub>CN. Diese Lösung ist praktisch unbeschränkt haltbar; quantitative ESR.-Spektroskopie zeigte, dass nach vier Monaten weniger als 1/2% des Cu<sup>I</sup> zu Cu<sup>II</sup> oxydiert waren. Durch Mischen von zwei Teilen einer mit Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> gesättigten Lösung mit einem Teil Acetonitril wurden etwa 0,1M Stammlösungen von Cu<sup>I</sup> in Acetonitril hergestellt. Zur genauen Konzentrationsbestimmung wurden 0,5 ml Stammlösung mit 4,5 ml 0,2N NH<sub>3</sub>-Puffer versetzt. Nach Oxydation durch Spülen mit Luft wurde die Konzentration des gebildeten Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>-Komplexes spektrophotometrisch (Messen der Extinktion bei 610 nm, Vergleich mit einer Standardkurve) bestimmt.

<sup>1)</sup> XVI = [1].

Der Sauerstoffverbrauch wurde mittels eines BECKMAN Oxygen Analyzer 777 mit BAUSCH & LOMB Schreiber Spectrochart 25 gemessen. Die Empfindlichkeit des Instrumentes wurde mit Hilfe eines Variable Recorder Amplifier 12 (INSTRUMENTS AND COMMUNICATIONS INC.) von 5 auf 1% O<sub>2</sub> für Vollausschlag erhöht.

«Stopped Flow»-Experimente führten wir mit einer DURRUM-GIBSON Mischkammer nach GIBSON & MILNES [6] mit Wolframjodid Lichtquelle mit Monochromator (BAUSCH & LOMB) und permanent schreibendem Oszilloskop (TEXTRONIX) Typ 201, Modell C, durch.

Für die «Continuous Flow»-Versuche wurden die ESR.-Spektren mit einem VARIAN-V-4500-Spektrometer mit Zusatz nach YAMAZAKI, MASON & PIETTE [7] aufgenommen.

**Resultate.** – Die Liganden NH<sub>3</sub> und Imidazol seien mit L bezeichnet. In allen unseren Lösungen liegt Cu<sup>I</sup> praktisch ausschliesslich als CuL<sub>2</sub><sup>+</sup> vor. Der freie Ligand war stets in genügendem Überschuss vorhanden um das Auftreten der Partikel CuL<sup>+</sup> in grösserem Ausmass zu verhindern. Die Stabilitätskonstanten der zwei Komplexe sind einander recht ähnlich; als Werte für -log β<sub>2</sub> werden 11,2 (Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>) [8] und 10,8 (Cu(IM)<sub>2</sub><sup>+</sup>) [9] angegeben (β<sub>2</sub> wie üblich nach (1) definiert). Komplexe wie CuL<sub>3</sub><sup>+</sup>

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{L}]^2}{[\text{CuL}_2^+]}. \quad (1)$$

oder CuL<sub>4</sub><sup>+</sup> werden bei den hier benutzten Konzentrationen nicht gebildet.

### 1. Messungen auf Grund der Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs

Wenn nicht anders erwähnt, war die Reaktionstemperatur 25°. In einer Lösung bestehend aus Ligandpuffer, NaNO<sub>3</sub> zur Einstellung der Ionenstärke und CH<sub>3</sub>CN in Wasser, wurde durch Spülen mit reinem Stickstoff [O<sub>2</sub>] auf den gewünschten Wert von gewöhnlich 1–5% Sättigung bei Atmosphärendruck oder 10–50 μM abgesenkt. Dann wurde das Reaktionsgefäss mit einem durchbohrten Glasstopfen verschlossen und nach Äquilibrierung eine Cu<sup>I</sup>-Lösung in CH<sub>3</sub>CN mit Hilfe einer AGLA-Mikrometerspritze zugegeben.

1.1. *Autoxydation von Cu(IM)<sub>2</sub><sup>+</sup>*. Es wurde der Einfluss folgender Parameter untersucht: [O<sub>2</sub>], [Cu<sup>I</sup>], [IM], [CH<sub>3</sub>CN], [NaNO<sub>3</sub>], pH und Temperatur. In jeder Versuchsreihe wurde nur je ein bestimmter Parameter variiert (Resultate s. Tabelle).

*Geschwindigkeitskonstanten dritter Ordnung mit Standardabweichungen<sup>a)</sup>*

Ligand	Variierter Parameter	Grenzen der Variation	$\bar{k} \cdot 10^{-3}$ (l <sup>2</sup> · Mol <sup>-2</sup> · s <sup>-1</sup> )
IM	[Cu <sup>I</sup> ]	56–400 μM	5,5 ± 0,6
IM	[Cu <sup>I</sup> ]	0,58–1,37 mM	6,4 ± 0,7 <sup>b)</sup>
IM	[O <sub>2</sub> ]	1,52–5,05% <sup>c)</sup>	5,2 ± 0,5
IM	[IM]	7,5–50 mM	5,1 ± 0,5
IM	[IM]	25–250 mM	6,0 ± 1,0 <sup>b)</sup>
IM	pH	6,13–7,7	5,1 ± 0,25
IM	[CH <sub>3</sub> CN]	0,015–5 M	4,9 ± 0,25 <sup>d)</sup>
NH <sub>3</sub>	[Cu <sup>I</sup> ]	9,6–140 μM	17,3 ± 1,7
NH <sub>3</sub>	[Cu <sup>I</sup> ]	9,6–77 μM	16,4 ± 1,8
NH <sub>3</sub>	[NH <sub>3</sub> ]	10–50 mM	15,5 ± 0,8; 13,9 <sup>e)</sup>
NH <sub>3</sub>	[O <sub>2</sub> ]	0,7–4,4% <sup>c)</sup>	16,5 ± 1,5

a) Gültig für I = 0,1.

b) Resultate erhalten mit der «Stopped Flow»-Methode; alle ändern mit der Sauerstoffelektrode.

c) Prozent Sauerstoffsättigung bei 1 Atm.; 1% entspricht ungefähr 12 μM.

d) Berechnet mit [CH<sub>3</sub>CN]-Werten 15–400 mM.

e) Berechnet nach (6) mit der Methode der kleinsten Quadrate.

Die Kinetik der Autoxydation von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ist im untersuchten Konzentrationsbereich von dritter Ordnung (2;  $L=\text{IM}$ ). Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ergibt sich aus der

$$-d[\text{O}_2]/dt = k_{\text{L}} \cdot [\text{CuL}_2^+] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{L}]. \quad (2)$$

Anfangsgeschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs  $v_{\text{max}}$  nach (3). Mit dem Oxygen Analyzer erhält man nicht direkt die Konzentration an  $\text{O}_2$  in Mol/l. Das Instrument

$$v_{\text{max}} = k \cdot [\text{Cu(IM)}_2^+]_{t=0} \cdot [\text{O}_2]_{t=0} \cdot [\text{IM}]. \quad (3)$$

gibt den Partialdruck des  $\text{O}_2$  über der Messlösung an, geeicht in Torr oder Prozent Sättigung bei 1 Atm. Da die Löslichkeit von  $\text{O}_2$  in Wasser stark abhängig ist von der Art und der Konzentration der gelösten Salze und organischen Lösungsmittel, wäre in jedem Einzelfall eine unabhängige Standardisierung nötig, um  $[\text{O}_2]$  zu erhalten. Für unsere Versuche war jedoch diese Kenntnis nicht wesentlich.  $v_{\text{max}}$  kann leicht in Einheiten von  $\% \cdot \text{s}^{-1}$  gemessen werden und, da  $v_{\text{max}}$  proportional ist zu  $[\text{O}_2]$ , bestimmen wir die Geschwindigkeitskonstante dritter Ordnung nach (4) (Einheiten in Klammern). In Fig. 1 ist  $v_{\text{max}}/([\text{O}_2] \cdot [\text{Cu(IM)}_2^+])$  gegen  $[\text{IM}]$  aufgetragen. Die aus-

$$k_{\text{IM}} (1^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{v_{\text{max}}(\% \cdot \text{s}^{-1})}{[\text{O}_2]_{t=0}(\%)} \cdot \frac{1}{[\text{Cu(IM)}_2^+]_{t=0} \cdot [\text{IM}] ((\text{Mol/l})^2)}. \quad (4)$$

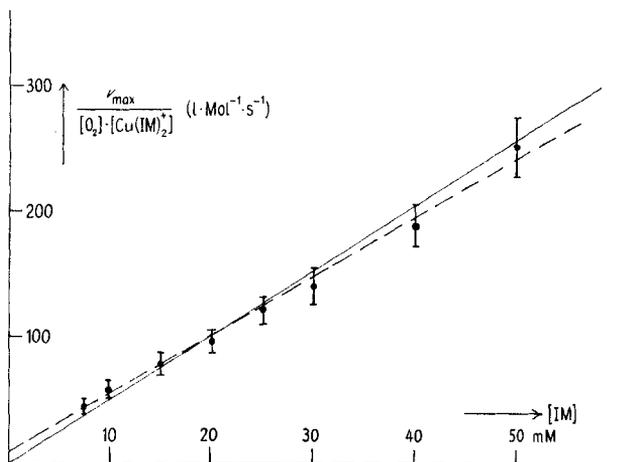


Fig. 1. Autoxydationsgeschwindigkeit von  $\text{Cu(IM)}_2^+$  in Funktion von  $[\text{IM}]$

Die ausgezogene Linie entspricht  $\bar{k}$  definiert nach (4) und (5). Die gestrichelte Linie erhält man mit der Methode der kleinsten Quadrate und (6). Standardabweichungen sind durch I dargestellt, Mittelwerte von zwei Messungen durch •.

gezogene Kurve repräsentiert  $\bar{k}$ , welches nach (5) definiert ist, worin  $n$  die Zahl von Einzelexperimenten bedeutet. Die gestrichelte Kurve in Fig. 1 ergibt sich aus der-

$$\bar{k} = \sum k/n. \quad (5)$$

selben Versuchsreihe mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate. In diesem Fall werden die Daten erklärt durch (6).

$$v_{\text{max}}/([\text{O}_2] \cdot [\text{Cu(IM)}_2^+]) = k \cdot ([\text{IM}] + C). \quad (6)$$

Ist die Konstante  $C$  positiv, dann kann aus (7) die Geschwindigkeitskonstante

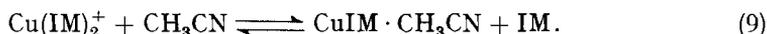
$$k_{\text{bim}} = k \cdot C. \quad (7)$$

zweiter Ordnung  $k_{\text{IM}, \text{bim}}$  für die Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  in der Abwesenheit von überschüssigem Liganden bestimmt werden. Der experimentell durch die Methode der kleinsten Quadrate gefundene Mittelwert für  $C$  ist nie gleich Null. Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, hat  $C$  einen kleinen positiven Wert, aus welchem sich  $k_{\text{IM}, \text{bim}}$  nach (7) zu  $10 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ergibt. Allerdings liegt der errechnete Wert für  $C$  wenig oder gar nicht ausserhalb der Fehlergrenze unserer Messungen. Es ist gut möglich, dass sich  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  in Abwesenheit von überschüssigem Liganden nicht autoxydiert. Der angegebene Wert dient deshalb zur Abschätzung der oberen Grenze für  $k_{\text{IM}, \text{bim}}$ .

Ebenfalls angegeben in Fig. 1 ist die Standardabweichung  $\sigma$  der Messpunkte (ermittelt ohne Berücksichtigung von  $k_{\text{bim}}$ ), wie sie sich aus (8) ergibt.

$$\sigma^2 = \left[ \sum k^2 - 1/n(\sum k)^2 \right] / n - 1. \quad (8)$$

In derselben Weise erhielten wir Geschwindigkeitskonstanten nach (5) und Standardabweichungen nach (8), wenn  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]$ ,  $[\text{CH}_3\text{CN}]$  oder das pH die variierten Parameter waren.  $[\text{O}_2]$  wurde variiert von 1,5 bis 5% Sättigung (etwa  $20\text{--}60 \mu\text{M}$ ),  $[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]$  von  $55$  bis  $400 \mu\text{M}$ , und  $[\text{CH}_3\text{CN}]$  von  $15\text{mM}$  bis  $5\text{M}$ . Für  $[\text{IM}] = 25\text{mM}$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von  $[\text{CH}_3\text{CN}]$ , solange diese unter  $400\text{mM}$  liegt. Oberhalb dieses Wertes verläuft die Reaktion langsamer; in  $5\text{M}$   $\text{CH}_3\text{CN}$  beträgt  $v_{\text{max}}$  nur noch 40% der Geschwindigkeit bei  $[\text{CH}_3\text{CN}] < 400 \text{ mM}$ . Dies rührt zweifellos vom Gleichgewicht (9) her.



pH-Werte zwischen 6,0 und 7,7 wurden durch Mischen von 5 ml einer 0,1 M Imidazolösung ( $I = 0,1$ ) mit  $x$  ml 100mM Imidazol-hydrochlorid und  $(20-x)$  ml 100mM  $\text{NaNO}_3$  eingestellt. Wie Fig. 2 zeigt, ist die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs im untersuchten Bereich unabhängig vom pH.

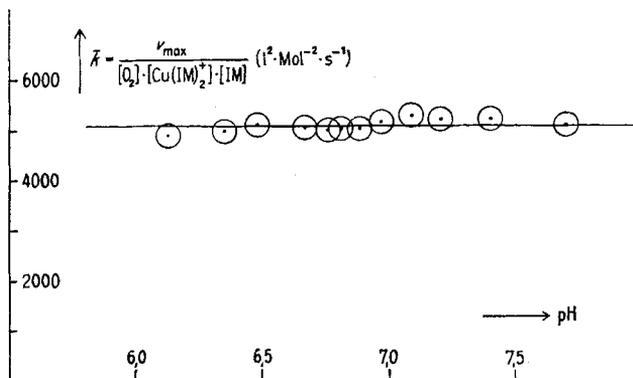


Fig. 2. Autoxydationsgeschwindigkeit von  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  in Funktion des pH  
Durchmesser der Kreise entspricht der Standardabweichung

Bei steigender Ionenstärke  $I$  (von 0,04 bis 0,5) ist eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten, die sich durch Gleichung (10) ausdrücken lässt, wobei allerdings der Zahlenwert 1550 mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet ist.

$$k = (5070 + 1550 \cdot \sqrt{I}) I^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (10)$$

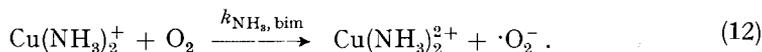
Die Aktivierungsenergie  $E$  wurde aus der ARRHENIUS-Gleichung (11) bestimmt. Aus zwei Versuchsreihen wurden für  $E$  Werte von 1,4 und 1,8 Kcal/Mol erhalten.

$$\ln k = c - E/R \cdot 1/T. \quad (11)$$

Normalerweise haben Redoxreaktionen mit molekularem Sauerstoff Aktivierungsenergien von mehr als 6 Kcal/Mol. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde bei der Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  nicht beobachtet.

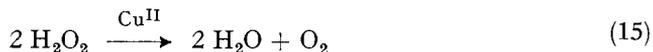
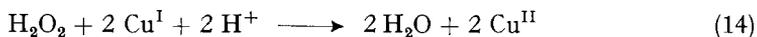
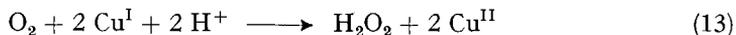
1.2. *Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$* . Die Untersuchung erfolgte auf dieselbe Weise. Die variierten Parameter waren:  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{NH}_3]$  und  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$ . Wie die Tabelle zeigt, ist auch diese Autoxydation dritter Ordnung, gemäss (2). Die Reaktion verläuft etwa dreimal rascher als die Oxydation von  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$ . Da die Ansprechzeit des Oxygen Analyzer etwa 10 s beträgt, mussten wir kleinere Konzentrationen als für  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  verwenden. Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{NH}_3}$ , definiert durch (2;  $L=\text{NH}_3$ ), ergibt sich aus vier Versuchsreihen ein Mittelwert von  $(16,4 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die wie für  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  bestimmte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_{\text{NH}_3, \text{bim}}$  der Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  gemäss Reaktionsgleichung (12) in Abwesenheit von überschüssigem Liganden ergab sich zu  $55 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , doch liegt auch



dieser Wert nur wenig ausserhalb der Standardabweichung der Messungen und es gelten die gleichen Einschränkungen, wie sie für  $k_{\text{IM}, \text{bim}}$  gemacht wurden.

Bei der Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  wird  $\text{O}_2$  vorerst nur bis zur Stufe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert. Die Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$ , die man nach Beendigung der Hauptreaktion vorfindet, hängt von verschiedenen Faktoren, wie Anfangsverhältnis von  $[\text{O}_2]$  zu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$ ,  $[\text{NH}_3]$  und Gegenwart oder Abwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  im Reaktionsmilieu, ab. Je grösser  $[\text{O}_2]/[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$  und  $[\text{NH}_3]$ , je mehr  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird gebildet. Zugabe von  $\text{Cu}^{2+}$  katalysiert die Zersetzung von intermediär gebildetem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Es laufen offenbar gleichzeitig drei Reaktionen ab, die durch die schematischen Bruttoreaktionen (13)–(15) dargestellt werden. Die Bildung und Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist in Fig. 3 dargestellt. Im



Versuch ohne  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Kurve A) bildet sich im ersten Teil der Reaktion (ausgezogene Linie) beinahe quantitativ  $\text{H}_2\text{O}_2$  (94% der Theorie); anschliessend disproportioniert es langsam (gestrichelte Linie). Kurve B zeigt den Einfluss von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  bei einer Konzentration von 1,2mm. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration erreicht einen Maximalwert von 66% der Theorie, das gebildete Wasserstoffperoxid verschwindet anschliessend viel rascher

als in A. In Gegenwart von 12,5 mM (Kurve C) oder 25 mM (Kurve D)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ist am Ende der Autoxydationsreaktion keine nennenswerte Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorhanden, d. h. die Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach (15) verläuft unter diesen Bedingungen rascher als seine Bildung bei der Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  nach (13).

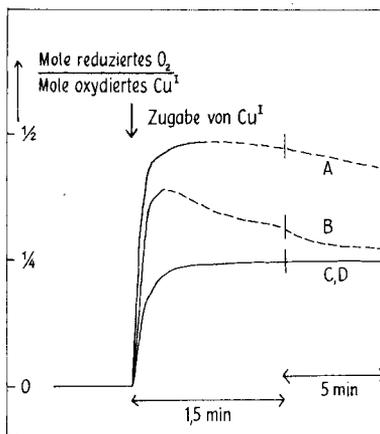


Fig. 3. Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei der Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  und seine Zersetzung durch  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,264 \text{ mM}$ ;  $[\text{NH}_3] = 200 \text{ mM}$ ;  $I = 1,0$  ( $\text{NaNO}_3$ )

Kurve A: Ohne  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , Ausbeute an  $\text{H}_2\text{O}_2 = 94\%$ .

Kurve B:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 1,19 \text{ mM}$ , Ausbeute an  $\text{H}_2\text{O}_2 = 66\%$ .

Kurve C (D):  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 12,5 \text{ mM}$  (25 mM).  $\text{H}_2\text{O}_2$  am Ende der Reaktion nicht nachweisbar.

Neben  $\text{H}_2\text{O}_2$  werden möglicherweise in kleinen Konzentrationen auch radikalische Zwischenprodukte wie  $\cdot\text{OH}$  und  $\cdot\text{O}_2^-$  gebildet. Über (14) wissen wir wenig mehr als dass die Reaktion nicht rascher ist als (13), solange  $[\text{NH}_3]$  grösser als 50 mM ist. (15) wird stark katalysiert durch  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , die genauere Kinetik ist jedoch unbekannt. Wegen (15) wird es schwierig sein, die Oxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu studieren.

## 2. Messungen auf Grund von «Stopped Flow»-Spektrophotometrie

2.1. Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$ . Beim Arbeiten mit dem Oxygen Analyzer konnte die Konzentration an  $\text{Cu}^{\text{I}}$  von 0,055 bis 0,4 mM, diejenige von IM von 7,5 bis 50 mM variiert werden. Die «Stopped Flow»-Technik erlaubte, mit  $[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]$  bis auf 1,5 mM, mit [IM] bis auf 250 mM zu gehen.

Das Prinzip der verwendeten Technik besteht im raschen Mischen zweier Flüssigkeiten A und B und anschliessender spektrophotometrischer Verfolgung der Kinetik. Lösung A: Destilliertes Wasser von 25°, gesättigt mit  $\text{O}_2$ ;  $[\text{O}_2]$  wurde jeweils berechnet aus der Löslichkeit von  $\text{O}_2$  in Wasser bei 25° und dem Luftdruck. Lösung B:  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$ , Imidazolpuffer,  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{NaNO}_3$ ; für jedes Experiment frisch hergestellt: Die 20 ml Vorratsspritze wurde vom «Stopped Flow»-Instrument abgeschraubt und durch die untere Öffnung mit gereinigtem  $\text{N}_2$  gespült. Unter andauernder Spülung wurden die Reagenzien mit Ausnahme der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Lösung in die Spritze gegeben und der Kolben lose auf die Spritze gesetzt. Nach 10 Min. führte man die gewünschte Menge an  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit Hilfe einer Mikrospritze und eines dünnen Teflonschlauchs ein ohne den Kolben abzuheben. Anschliessend kehrte man die Spritze mit Kolben um, trieb Blasen von  $\text{N}_2$  aus und schraubte die Spritze wieder auf das Instrument.

Da mit dem Oxygen Analyzer keine Anhäufung von Zwischenprodukten, speziell  $\text{H}_2\text{O}_2$ , beobachtet wurde, werden pro reduzierte Molekel  $\text{O}_2$  vier  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Atome oxydiert. Im mit der «Stopped Flow»-Methode untersuchten Gebiet war die Reaktionsgeschwindigkeit wiederum proportional zu  $[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]$  und zu  $[\text{IM}]$ . Mit dieser Methode verfolgen wir nicht die Abnahme von  $[\text{O}_2]$ , sondern die Zunahme von  $[\text{Cu}(\text{IM})_4^{2+}]$  bei dessen Absorptionsmaximum von 600 nm nach (16).  $k_L$  hat dabei dieselbe Bedeutung wie in

$$d[\text{Cu}(\text{IM})_4^{2+}]/dt = -d[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]/dt = 4 k_L \cdot [\text{Cu}(\text{IM})_2^+] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{IM}]. \quad (16)$$

(2). Das permanent schreibende Oszilloskop, auf dem die Reaktionskurve abgebildet wurde, war in mV/cm geeicht. Da eine gewisse Oxydation des  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  vor der eigentlichen Messung nicht vermieden werden kann, erhielten wir  $[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]_{t=0}$  aus der totalen Änderung der optischen Dichte zwischen Beginn und Ende der Reaktion. Es wurde darauf geachtet, bei jedem Versuch einen Überschuss an  $\text{O}_2$  zu haben, um eine vollständige Oxydation des  $\text{Cu}^{\text{I}}$  zu gewährleisten.  $v_{\text{max}}$  und  $[\text{Cu}(\text{IM})_2^+]_{t=0}$  wurden am einfachsten in Einheiten von  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und mV gemessen. Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich aus (17), einem Ausdruck analog zu (3). Die Resultate (s. Tabelle) stim-

$$k \text{ (l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = \frac{v_{\text{max}}}{4} \text{ (mV} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} / [\text{Cu}(\text{IM})_2^+]_{t=0} \text{ (mV)} \cdot \frac{1}{[\text{O}_2] \cdot [\text{IM}] \text{ ((Mol/l)}^2\text{)}} \quad (17)$$

men recht gut überein mit denjenigen, die durch Beobachtung der Sauerstoffabnahme erhalten wurden. Die Standardabweichungen sind jedoch etwas grösser, nahe 20%.

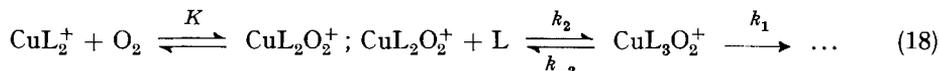
2.2. *Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$* . Im Gegensatz zu den Experimenten mit dem Oxygen Analyzer tragen in den mit der «Stopped Flow»-Technik verfolgten Versuchen die Reaktionen (13) und (14) zur beobachteten Grösse  $d[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]/dt$  bei und der relative Beitrag von (13) und (14) wechselt mit den Reaktionsbedingungen. Geschwindigkeitskonstanten aus dieser Versuchsreihe sind deshalb nicht in der Tabelle aufgeführt.

Um während der Autoxydation gebildete Radikale wie  $\cdot\text{OH}$  und  $\cdot\text{O}_2^-$  eventuell direkt nachzuweisen, wurden die Reaktionslösungen mit einem ESR.-Spektrometer im «Continous Flow»-System [7] untersucht. Die Spektren zeigten keinerlei Anzeichen der genannten Radikale, ebensowenig konnten Kupfer(II)-Partikel nachgewiesen werden, deren Koordinationssphäre nicht dem Gleichgewichtszustand entspricht. Die Versuche schliessen aber nicht aus, dass die gesuchten Partikel dennoch in kleinen Konzentrationen gebildet werden.

**Diskussion.** – Es ergeben sich zwei überraschende und interessante Befunde: Die Geschwindigkeiten der Autoxydation von  $\text{Cu}(\text{IM})_2^+$  und  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  sind 1) linear abhängig von der Konzentration des freien Liganden, 2) unabhängig vom pH. Im untersuchten Bereich sind beide Reaktionen dritter Ordnung, gemäss (2) mit den Durchschnittswerten für die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{IM}} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $k_{\text{NH}_3} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Bei mehreren Ionen der *d*-Elemente konnte gezeigt werden, dass eine hydroxylierte Form  $\text{M}(\text{OH})$  die aktive Partikel bei der Autoxydation ist [10]. Da in unserem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit pH-unabhängig ist, kann dies hier nicht zutreffen. Das ist nicht weiter verwunderlich, da  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ganz allgemein wenig Affinität zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{OH}^-$  besitzt.

Weiter kann geschlossen werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reduktion des  $O_2$  in einer Partikel der Zusammensetzung  $CuL_3O_2^+$  stattfindet. Dabei kann noch nicht entschieden werden, ob  $CuL_3O_2^+$  eine messbare Lebensdauer hat oder ein blosser Übergangszustand ist. Für die Autoxydation von  $Cu(IM)_2^+$  wurde eine Aktivierungsenergie von weniger als 2 Kcal/mol gefunden. Derart niedrige Aktivierungsenergien weisen Reaktionen mit diffusionskontrollierter Geschwindigkeit auf, was hier kaum zutreffen kann. Für den Mechanismus scheint die folgende Annahme plausibel: In einem ersten raschen Gleichgewicht bildet sich zunächst die Partikel  $CuL_3^+$  oder  $CuL_2O_2^+$ . Diese würde dann mit  $O_2$  oder L weiterreagieren, wie dies in (18) für die zweite Möglichkeit dargestellt ist. Ist  $CuL_3O_2^+$  ein wirkliches Zwischen-



produkt, dann ist  $k_1$  geschwindigkeitsbestimmend, andernfalls  $k_2$ . In diesem zweiten Fall hätten  $k_1$  und  $k_{-2}$  keine reale Bedeutung.  $K$  und möglicherweise  $K' = k_2/k_{-2}$  müssen von der Temperatur so abhängen, dass die beobachtete niedrige Aktivierungsenergie simuliert wird.

Die Deutung der Kinetik dritter Ordnung als echten Dreierstoss ist äusserst unwahrscheinlich. Das heisst, dass schon die Übertragung des ersten Elektrons auf die Sauerstoffmolekel aus mehr als einem Schritt besteht.

Im untersuchten Konzentrationsbereich (7,5–250mm für IM, 5–500mm für  $NH_3$ ) hängt die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Ligandkonzentration ab. Berechnungen zeigen, dass bei noch niedrigeren Ligandkonzentrationen in Gegenwart von  $CH_3CN$  vollständige Ausbildung von  $CuL_2^+$  nicht mehr gewährleistet ist. Es war jedoch nicht möglich, einen genauen Wert für eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_{b,im}$  in Abwesenheit von überschüssigem Liganden zu ermitteln. Als obere Grenzen von  $k_{b,im}$  können wir etwa  $10 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für  $Cu(IM)_2^+$  und  $501 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  für  $Cu(NH_3)_2^+$  angeben.

Der experimentelle Teil dieser Studie wurde an der University of Oregon Medical School, Department of Biochemistry, durchgeführt. Die Arbeit wurde ermöglicht durch ein Stipendium der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIETE DER CHEMIE der Schweizerischen chemischen Industrie und durch U.S. Grants AM 07180 (UNITED STATES PUBLIC HEALTH SERVICE) und ACS E 225 (AMERICAN CANCER SOCIETY), wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt werden soll. Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. H. S. MASON, in dessen Laboratorium die Experimente durchgeführt wurden, für seine Gastfreundschaft und viele nutzbringende Anregungen. Ebenfalls gedankt sei an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. FALLAB für sein stetes Interesse an der vorliegenden Arbeit.

#### SUMMARY

The autoxidation of two cuprous complexes,  $Cu(NH_3)_2^+$  and  $Cu(\text{imidazole})_2^+$ , has been studied by following the oxygen consumption with a coated oxygen sensor, and the formation of  $Cu^{II}$  by means of a stopped flow technique. The reaction was found to be of third order being proportional to the concentrations of  $Cu^I$ , oxygen, and free ligand. pH variation was without effect in the range studied. The rate constants are  $k_{IM} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  for imidazole, and  $k_{NH_3} = 1,6 \cdot 10^4 \text{ l}^2 \cdot \text{Mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  for  $NH_3$  as ligand, resp. An apparent activation energy of less than 2 Kcal/mole has been

found for the autoxidation of the cuprous imidazole complex. This can be explained by the assumption of a rapidly playing equilibrium proceeding the rate determining step.

Institut für anorganische Chemie  
Universität Basel

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] TH. KADEN & S. FALLAB, *Chimia* 20, 51 (1966).
- [2] H. NORD, *Acta chem. scand.* 9, 430 (1955); O. A. CHATTYKYAN, G. S. CHYTYAN & G. DARBINYAN, *Nauch. Trudy Erevan Gosudarst. Univ. Ser. Khim. Nauk.*, 53 [3], 95 (1956); 60 [4], 125 (1957).
- [3] L. GRAF & S. FALLAB, *Experientia* 20, 46 (1964).
- [4] L. C. CLARK, *Trans. Amer. Soc. artificial internal Organs* 2, 41 (1956).
- [5] P. HEMMERICH & C. SIGWART, *Experientia* 19, 488 (1963).
- [6] Q. H. GIBSON, *Disc. Faraday Soc.* 17, 137 (1954); Q. H. GIBSON & L. MILNES, *Biochem. J.* 97, 161 (1964).
- [7] I. YAMAZAKI, H. S. MASON & L. PIETTE, *J. biol. Chemistry* 235, 2444 (1960).
- [8] M. VON STACKELBERG & H. VON FREYHOLD, *Z. Elektrochem.* 46, 120 (1940).
- [9] N. C. LI, J. M. WHITE & E. DOODY, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 6219 (1954).
- [10] S. FALLAB, *Angew. Chem.*, im Druck.

## 55. Gymnemasäure, das antisaccharine Prinzip von *Gymnema sylvestre* R. BR.

### Isolierungen und Identifizierungen<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 288. Mitteilung<sup>2)</sup>

von W. Stöcklin, E. Weiss und T. Reichstein

(13. I. 67)

**Einleitung.** – Die Blätter von *Gymnema sylvestre* R. BR. (*Asclepiadaceae*), einer in Indien und Afrika heimischen Schlingpflanze, besitzen eine interessante physiologische Wirkung. Nach dem Kauen eines Blattes geht das Geschmackempfinden für süsse Substanzen vollständig verloren. Um die Mitte des letzten Jahrhunderts berichtet zum erstenmal FALCONER [2] über diese seltsame Eigenschaft dieser Pflanze. Diese Wirkung soll sich über 2 bis 24 Std. erstrecken. Beim Genuss von süssem Tee ist wohl das Aroma noch voll vorhanden, jedoch lässt sich der süsse Geschmack nicht mehr feststellen. Fester Zucker erscheint wie Sand, der im Munde langsam zerfließt. HOOPER [3] stellte fest, dass das wirksame Prinzip sauren Charakter besitzt und nannte es Gymnemasäure. Er beobachtete als erster, dass auch das Geschmackempfinden für bittere Substanzen (Chininsulfat), wenn auch in viel geringerem Ausmasse, abgeschwächt wurde. Auf die Geschmacksempfindung von salzigen und sauren Substanzen hat das wirksame Prinzip keinen Einfluss. Im Gegensatz dazu berichtet KIESOW [4], dass Gymnemablätter auch einen Einfluss auf das Geschmackempfinden von salzig und sauer besitzen. Auf Tast- und Temperaturreize übt jedoch die Gym-

<sup>1)</sup> Auszug aus Dissertation W. STÖCKLIN, Basel 1965.

<sup>2)</sup> 287. Mitteilung: vgl. H. ALLGEIER *et al.* [1].