

262. Weitere Untersuchungen über den Mechanismus der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen

von M. Schellenberg und H. Mollet

Forschungsabteilung der CIBA-GEIGY Photochemie AG, Fribourg

(28. VIII. 71)

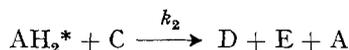
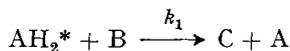
Summary. The experimental results of our earlier investigation of the azodye bleach mechanism are interpreted in a revised manner. The reductive cleavage of methylorange by a dihydroquinoxaline proceeds in two steps. In the medium pH-range the first step (production of the hydrazo derivative) is slower (and not faster, as considered before) than the second (reductive splitting of the hydrazo derivative). In strongly acid solution this relation is reversed.

The rate of disproportionation of the hydrazo derivative of methylorange is proportional to the concentration of the protonated hydrazo compound. For this reaction a two step mechanism is proposed in which a molecule of hydrazo compound is cleaved in a rate determining first step to an oxidizing particle and an amine molecule. In the following fast reaction the oxidizing intermediate attacks a second hydrazo molecule yielding methylorange and a further amine molecule. Based on this reaction sequence an azodye bleach mechanism is formulated which is able to explain the kinetics of the reductive cleavage of methylorange by a 1,4-dihydroquinoxaline at any pH value.

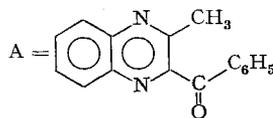
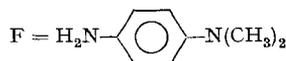
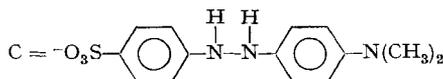
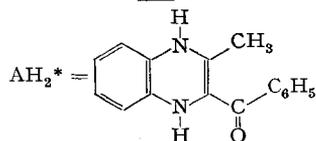
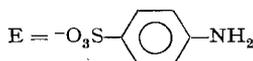
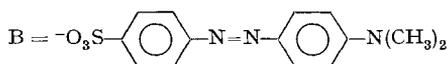
The azodye bleach mechanism is much more complex if the 1,4-dihydroquinoxaline used is able to form a radical or to tautomerize. The resulting reaction kinetics are discussed.

In einer früheren Arbeit [1] über die reduktive Spaltung von Azobenzolen durch Dihydrochinoxaline wurde vor allem die Kinetik und der Mechanismus der Reaktion von Methylorange mit 1,4-Dihydrochinoxalinen im mittleren und hohen pH-Bereich im Detail diskutiert. Mangels eines Strömungsspektralphotometers konnten wir damals diese Reaktion nicht in saurer Lösung untersuchen, wo sie sehr schnell abläuft. In der vorliegenden Arbeit werden der Spaltungsmechanismus in stark saurer Lösung auf Grund neuer kinetischer Messungen diskutiert und die früheren experimentellen Daten [1] neu interpretiert.

1. Korrigierte Interpretation der früheren Messungen [1]. - Der Umsatz von 2 Molen eines 1,4-Dihydrochinoxalins (AH_2^*) mit einem Mol Methylorange (B) läuft als konkurrierende Folgereaktion II. Ordnung ab.



wobei:



Innerhalb der Fehlergrenze der damaligen kinetischen Messungen waren die experimentellen Daten im pH-Bereich 5,5–7,5 mit einem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_1/k_2 = 2$ vereinbar, da eine lineare Abhängigkeit von $1/[\text{AH}_2^*]$ von der Zeit gefunden wurde.

Auch für das Geschwindigkeitsverhältnis $k_1 \ll k_2$ ergibt sich die gleiche Zeitabhängigkeit von AH_2^* . Diese zwei Fälle lassen sich jedoch unterscheiden, wenn man die Abhängigkeit von $[\text{AH}_2^*]$ von $[\text{B}]$ untersucht: Fig. 1 zeigt, dass von $t = 0$ bis $t = \infty$ nur beim Fall $k_1 \ll k_2$, nicht aber bei $k_1 = 2k_2$ eine lineare Korrelation vorhanden ist.

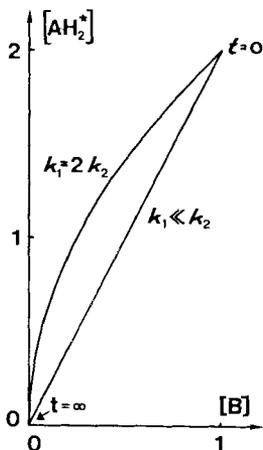


Fig. 1. $[\text{AH}_2^*]$ als Funktion von $[\text{B}]$ für $k_1 \ll k_2$ bzw. $k_1 = 2k_2$ bei der Anfangsbedingung $[\text{AH}_2^*]_0 = 2[\text{B}]_0 = 2M$

Im Fall $k_1 \ll k_2$ werden pro B immer zwei AH_2^* umgesetzt, so dass $[\text{AH}_2^*] = 2[\text{B}]$ während der ganzen Reaktion erhalten bleibt. Für das Geschwindigkeitsverhältnis $k_1 = 2k_2$ ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den beiden Edukten:

$$\begin{aligned}
 &([\text{AH}_2^*]_0 = 2[\text{B}]_0) \\
 &-\frac{d[\text{AH}_2^*]}{dt} = k_2 \cdot [\text{AH}_2^*]^2 \qquad -\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{AH}_2^*] \cdot [\text{B}] \\
 &[\text{AH}_2^*] = \sqrt{4 \cdot [\text{B}]_0 \cdot [\text{B}]}
 \end{aligned}$$

Fig. 2 stellt die nach diesem Verfahren analysierten früheren Messungen dar: Es ist ein eindeutiger linearer Zusammenhang zwischen den Extinktionen von AH_2^* und B vorhanden; die Gerade schneidet jedoch den Nullpunkt nicht. Dieser Befund zeigt, dass $k_1 \ll k_2$ ist, wobei aber alle früheren Messungen mit einem systematischen Fehler behaftet sein müssen. Neuere Messungen im pH-Bereich von 5,5–7,5, bei denen peinlichst auf Sauberkeit der Küvetten und auf Einhaltung der stöchiometrischen Anfangsbedingungen geachtet wurde, ergaben sowohl Geraden für $1/[\text{AH}_2^*] = f(t)$ und $1/[\text{B}] = f(t)$ als auch eine durch den Koordinatennullpunkt gehende Gerade beim Auftragen von $E_{550\text{ nm}}$ gegen $E_{400\text{ nm}}$. Dies bestätigt das Vorliegen eines systematischen Fehlers bei den alten Messungen.

Im neutralen pH-Bereich wird also das zweite Mol AH_2^* beim Umsatz mit Methylorange wesentlich schneller verbraucht als das erste. Aus Messungen in diesem pH-Bereich ist deshalb nichts über den Mechanismus der reduktiven Spaltung der Hydrazostufe (C) zu erfahren, für die wir uns speziell interessierten. Zur Untersuchung

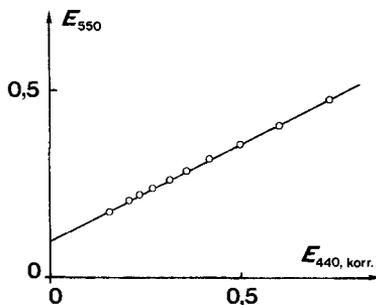


Fig. 2. Darstellung von E_{550} als Funktion von $E_{440, \text{Korr.}}$ (Extinktionswerte von Fig. 1 aus [1])

dieser zweiten Reduktionsstufe gingen wir deshalb primär nicht von Methylorange, sondern von der entsprechenden Hydrazoverbindung des Methylorange aus, die sich bei hohen pH-Werten präparativ herstellen lässt.

Die Möglichkeit der präparativen Herstellung der Hydrazostufe beruht darauf, dass mit steigendem pH-Wert k_2 weit stärker abnimmt als k_1 und k_2 bei sehr hohen pH-Werten praktisch Null wird.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Modelluntersuchung für das photographische Silber-Farbbleich-Verfahren dar, bei welchem das Bild durch gezielten reduktiven Abbau von Azofarbstoffen in stark saurer Lösung gebildet wird. Deshalb richtete sich unser Hauptinteresse auf den Farbbleichmechanismus in saurer Lösung. Im folgenden berichten wir über die Farbbleichkinetik von Methylorange bei tiefen pH-Werten und insbesondere über Schlüsse aus der Disproportionierungskinetik der Hydrazoform von Methylorange.

2. Untersuchung der Farbbleichkinetik bei tiefen pH-Werten. – Wird Methylorange (B) bei pH 0 mit ca. 2 Mol-Äquivalenten eines 1,4-Dihydrochinoxalins (AH_2^*) versetzt, so verschwindet der Farbstoff schnell (Messungen bei 515 nm, Absorptionsmaximum von BH^+). Die Lösung bleibt dann für einige hundert Millisekunden praktisch farblos. Darauf wird in einer wiederum recht schnellen Reaktion ein Teil des Farbstoffes zurückgebildet. Die genauere Untersuchung zeigte, dass der Farbstoff dann rückgebildet wird, wenn $[\text{AH}_2^*]_0 < 2[\text{B}]_0$ oder wenn AH_2^* durch eine mit der Farbbleichung konkurrierende Parallelreaktion verbraucht wird.

Unsere ersten Messungen wurden mit 2-Phenyl-1,4-dihydrochinoxalin durchgeführt, das sich bei pH 0 mit einer Halbwertszeit von 80 ms in inaktives 3-Phenyl-1,2-dihydrochinoxalin (AH_2) umlagert, wodurch dem Reaktionssystem AH_2^* entzogen wurde. Aber auch bei den Arbeiten mit dem umlagerungsstabilen 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin ging infolge seiner extremen Oxydationsempfindlichkeit oft etwas AH_2^* durch Luftenwirkung verloren. Luftenoxydation ist im verwendeten Strömungsspektralphotometer nicht völlig auszuschliessen, da die Kolben der Sprit-

zen nicht dicht in die Zylinder eingepasst sind und somit Luft eindiffundieren kann, wenn kein Überdruck im System herrscht.

2.1. *Disproportionierungskinetik der Hydrazoverbindung aus Methylorange (Dihydromethylorange)*. Für die Interpretation der zu untersuchenden Bleichkinetik war das quantitative Verständnis der reduktiven Spaltung von Dihydromethylorange nötig. Wir haben zu diesem Zweck die Kinetik der Disproportionierung der Hydrazoverbindung studiert, die beim Ansäuern in je 50 Mol-% Spaltamine und Azokörper umgewandelt wird. Die Reaktion ist protonenkatalysiert. Bei sehr hohen pH-Werten ist sie sehr langsam, d.h. die Hydrazoverbindung ist da relativ stabil.

Für die Brutto-Disproportionierung



gelten folgende Beziehungen:

$$-\frac{d[C]}{dt} = 2 \frac{d[B]}{dt} \quad ^1)$$

$$[C] = [C]_0 - 2[B] \quad \text{wobei: } [C]_0 = \text{Anfangskonzentration von C}$$

und mit $[C]_0 = 2[B]_\infty$ $[B]_\infty = \text{Konzentration von B nach Ablauf der Reaktion}$

$$[C] = 2([B]_\infty - [B]) \quad (1)$$

Die Hydrazoverbindung C wird unabhängig vom pH nach einer Reaktion I. Ordnung umgesetzt, d.h. der Farbstoff B entsteht nach (2). Die Geschwindigkeitskonstante k_d nimmt oberhalb $\text{pH} \sim 5,2$ linear proportional zur Protonenaktivität ab und ist darunter pH-unabhängig (Fig. 3, Tab. 1). Der Knickpunkt der pH-Abhängig-

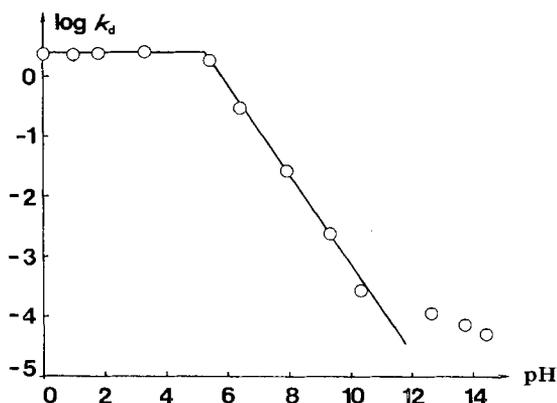


Fig. 3. *Disproportionierungskinetik von Dihydromethylorange 50-Vol.-proz. Alkohol, 20°C* (Dimension von k_d : s^{-1})

¹⁾ Die Protonierungszustände aller Teilchen sind selbstverständlich pH-abhängig. In gepufferten Lösungen sind aber die Protonierungsgrade konstant und spielen daher in kinetischen Diskussionen keine Rolle. Die Ausdrücke in Klammern bedeuten die Gesamtkonzentrationen der betreffenden Teilchen, unabhängig vom Protonierungsgrad.

keit von $\log k_d$ bei pH 5,2 zeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Disproportionierung vom protonierten Hydrazoteilchen CH^+ ausgeht. Unterhalb des

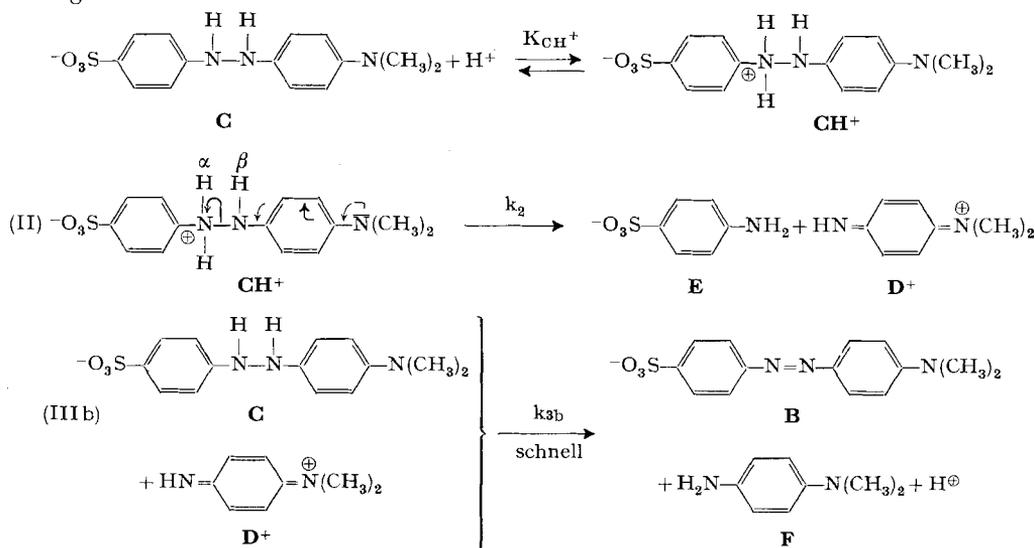
$$\frac{d[B]}{dt} = k_d \cdot ([B]_{\infty} - [B]) \quad (2)$$

pK 's von CH^+ bei 5,2 ist alles C protoniert, so dass hier die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom pH wird. Oberhalb von pH 5,2 nimmt der prozentuale Gehalt von CH^+ mit steigendem pH ab, wodurch in der Darstellung vom $\log k_d = f(\text{pH})$ ein linearer Abschnitt mit der Steigung -1 entsteht. Die beobachtete erste Reaktionsordnung der Disproportionierung zeigt, dass der von CH^+ ausgehende geschwindigkeitsbestimmende Schritt monomolekular oder pseudomonomolekular abläuft.

Tabelle 1. Disproportionierungsgeschwindigkeitskonstanten von Dihydromethylorange als Funktion des pH in 50-Vol.-proz. Alkohol, 20°C (Ionenstärke variabel)

| pH | k_d (s ⁻¹) | Puffer |
|------|--------------------------|---|
| 0 | 2,33 | HCl |
| 1 | 2,28 | HCl |
| 1,8 | 2,44 | HCl |
| 3,3 | 2,6 | Weinsäure/Hydrogentartrat |
| 5,4 | 1,83 | Hydrogenphthalat/Phthalat |
| 6,4 | $3 \cdot 10^{-1}$ | Triäthanolammonium/Triäthanolamin |
| 7,9 | $2,6 \cdot 10^{-2}$ | Triäthanolammonium/Triäthanolamin |
| 9,3 | $2,3 \cdot 10^{-3}$ | NH ₄ ⁺ /NH ₃ |
| 10,3 | $2,6 \cdot 10^{-4}$ | Hydrogencarbonat/Carbonat |
| 12,6 | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | NaOH |
| 13,7 | $6,9 \cdot 10^{-5}$ | NaOH |
| 14,4 | $4,9 \cdot 10^{-5}$ | NaOH |

Der einfachste Mechanismus, der diesen experimentellen Befund erklärt, ist der folgende:



Das protonierte Dihydromethylorange, CH^+ , spaltet sich in einem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nach I. Ordnung in Sulfanilsäure (E) und N,N-Dimethylchinondiimonium-Ion (D^+), welches in der anschliessenden schnellen Reaktion (III b) eine weitere Molekel Hydrazoverbindung zu Methylorange (B) oxydiert.

Bei der experimentellen Untersuchung der Disproportionierung wurde die Bildung des Farbstoffes spektralphotometrisch gemessen. Für die Folge der Reaktionen (II) und (III b) gelten folgende Zeitgesetze:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{C}] = 2k_2 \cdot ([\text{B}]_{\infty} - [\text{B}]); \quad (3)$$

$$- \frac{d[\text{C}]}{dt} = 2k_2 [\text{C}] = 4k_2 \cdot ([\text{B}]_{\infty} - [\text{B}]). \quad (4)$$

Die gemessene Geschwindigkeitskonstante k_d der Disproportionierung entspricht also $2k_2$.

Der lineare Abschnitt oberhalb pH 5,2 in Fig. 3 besitzt eine etwas zu geringe Steigung. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in einer Abweichung der EMK.-pH-Kurve der verwendeten Glaselektrode vom theoretischen Wert. Solche Abweichungen treten in partiell organischen Lösungen häufig auf und sind, wenn das Produkt $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ und die Grösse des Alkalifehlers für das verwendete Medium nicht bekannt sind, nicht leicht zu erkennen.

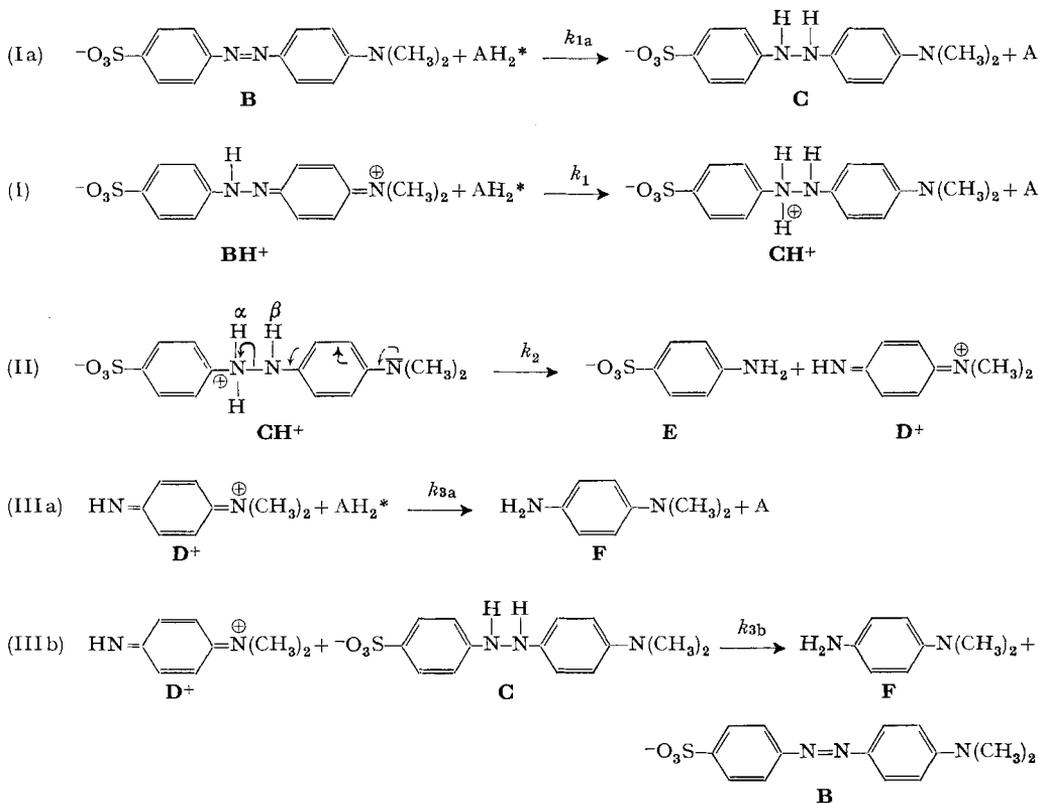
Die deutlich neben der Geraden liegenden Punkte bei sehr hohen pH-Werten deuten darauf hin, dass unprotoniertes C doch auch spaltbar ist. Da die Konstanten aber weniger als 10^{-4}s^{-1} betragen, ist diese Reaktion bei mittleren und tiefen pH-Werten vernachlässigbar.

Selbstverständlich können auch andere Mechanismen formuliert werden, die ohne geschwindigkeitsbestimmende Spaltung von CH^+ zu einem Zeitgesetz I. Ordnung in bezug auf das entstehende B führen. Alle sind aber unwahrscheinlicher als der Spaltungsmechanismus. Z. B. würde eine sehr schnelle und praktisch quantitative Dimerisierung von C zu C_2 , gefolgt von einer zeitbestimmenden monomolekularen Spaltung in B, E und F, eine Kinetik I. Ordnung in bezug auf $[\text{B}]_{\infty} - [\text{B}]$ ergeben. Eine Bildung höherer Assoziante müsste zu einer Abweichung von der I. Reaktionsordnung führen. Auch wenn im Dimerisierungsgleichgewicht erhebliche Konzentrationen an C existenzfähig wären, müssten Abweichungen von der Kinetik I. Ordnung festzustellen sein, die sich mit steigendem C-Anteil immer mehr einer solchen II. Ordnung annähern würde. Es ist aber unwahrscheinlich, dass Dihydromethylorange in 50-Vol.-proz. Alkohol bei Konzentrationen von $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ praktisch quantitativ dimerisiert ist. Bei Methylorange haben wir unter diesen Bedingungen keine Assoziationstendenz festgestellt, und zweifellos ist die Assoziationsneigung der entsprechenden Hydrazoverbindung noch geringer als jene des planareren Azokörpers.

Hätte C aber doch eine Dimerisierungstendenz, so zweifellos bevorzugt in der protonierten Form, die als Zwitterion vorliegt. Dann wäre ein pH-abhängiges Gleichgewicht zu erwarten, das mindestens im alkalischen Bereich auf der Seite von C liegen müsste. Die Tatsache, dass wir auch bei pH 14 noch einwandfreie I. Ordnungen gefunden haben, erlaubt zusammen mit den anderen Argumenten, diesen Mechanismus auszuschliessen.

2.2. Farbbleichmechanismus. Ausgehend von der Reaktionssequenz der Disproportionierung von CH^+ lässt sich ein Farbbleichmechanismus formulieren, der in einfacher Weise die Rückbildung von B bei pH 0 unter den Anfangsbedingungen $\text{A}[\text{H}_2^*]_0 < 2[\text{B}]_0$ erklärt.

Farbbleichmechanismus in saurer Lösung:



Zu Beginn der Reaktion wird der protonierte Farbstoff BH^+ durch AH_2^* schnell zur protonierten Hydrazoverbindung CH^+ reduziert. (k_{1a} und k_1 entsprechen den Konstanten k_3^* und k_3 in [1]. k_1 ist viel grösser als k_{1a} , so dass Reaktion (Ia) bei pH 0 neben (I) vernachlässigt werden kann.) CH^+ spaltet sich in einer relativ langsamen Reaktion in E und das oxydierende Teilchen D^+ . Das entstehende D^+ wird in der sehr schnellen Reaktion (III a) durch AH_2^* reduziert. Sobald alles AH_2^* umgesetzt ist, beginnt D^+ C zu oxydieren (III b), d.h. von diesem Moment an wird B wieder gebildet. Voraussetzung für diese Sequenz ist, dass k_{3a} grösser als k_{3b} ist und dass beide Folgereaktionen von D^+ , (III a) und (III b), wesentlich schneller als die Spaltung von CH^+ (II) sind.

Für diesen Mechanismus gelten die folgenden Gleichungen:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1 [B] \cdot [AH_2^*] + k_{3b} \cdot [C] \cdot [D^+]; \quad (5)$$

$$\frac{d[AH_2^*]}{dt} = -k_1 [B] \cdot [AH_2^*] - k_{3a} [D^+] \cdot [AH_2^*]; \quad (6)$$

$$\frac{d[D^+]}{dt} = k_2 [C] - k_{3a} [D^+] \cdot [AH_2^*] - k_{3b} [C] \cdot [D^+]. \quad (7)$$

Aus den stöchiometrischen Beziehungen $[\text{AH}_2^*]_0 = [\text{AH}_2^*] + [\text{C}] + [\text{D}^+] + 2[\text{F}]$, $[\text{B}]_0 = [\text{B}] + [\text{C}] + [\text{D}^+] + [\text{F}]$ erhält man zudem für C:

$$[\text{C}] = 2[\text{B}]_0 - [\text{AH}_2^*]_0 - 2[\text{B}] + [\text{AH}_2^*] - [\text{D}^+] \quad (8)$$

Bei der numerischen Integration der Gleichungen (5) bis (8) auf einem IBM-1130-Computer ergaben sich Schwierigkeiten, indem keine der verwendeten Integrationsmethoden in der Lage war, Kombinationen von stärker voneinander abweichenden Konstanten zu berechnen. Die einzige Methode, mit der wir das vollständige Gleichungssystem mit praktisch beliebigen Parametern berechnen konnten, war CSMP 360 (IBM System 360 Continuous System Modeling Program), wobei nach *Milne* integriert wurde (Prädiktor-Korrektor-Methode).

Da wir ja voraussetzen, dass die Folgereaktionen von D^+ viel schneller sind als dessen Bildungsreaktion, wird $[\text{D}^+]$ immer klein bleiben, was die Stationaritätsannahme $d[\text{D}^+]/dt \cong 0$ rechtfertigt. Unter dieser Annahme vereinfacht sich (7) zu

$$[\text{D}^+] = \frac{k_2 [\text{C}]}{k_{3a} [\text{AH}_2^*] + k_{3b} [\text{C}]} \quad (7a)$$

Das so vereinfachte Gleichungssystem konnten wir in relativ weiten Grenzen der Parameter auf der IBM 1130 integrieren.

In den Fig. 4 bis 8 ist dargestellt, wie sich eine Variation der Parameter $[\text{AH}_2^*]_0$, $[\text{B}]_0$, k_1 , k_2 , k_{3a} und k_{3b} auf die Funktion $[\text{B}]_{(t)}$ auswirkt. Die Berechnungen sind für die angegebene, willkürlich gewählte Kombination der Konstanten durchgeführt worden, wobei der im Diagramm jeweils angegebene Parameter unter Konstanthaltung der übrigen Grössen variiert wurde²⁾. Die ersten vier Kurvenscharen sind mit der Stationaritätsannahme, die letzte mit dem vollständigen Gleichungssystem berechnet worden.

Die Fig. 4 bis 8 zeigen im wesentlichen folgendes:

- Ein ausgeprägtes Minimum in $[\text{B}]_{(t)}$ entsteht nur, wenn k_1 grösser als k_2 ist.
- Falls k_{3b} gross ist gegen k_2 und k_{3a} grösser als k_{3b} , so ist der Kurvenabschnitt, in welchem die Bildung von B stattfindet, allein durch die Spaltungskinetik nach k_2 definiert.
- Einen deutlichen Knick beim Übergang vom Minimum zum wiederansteigenden Kurventeil erhält man nur bei einem grossen Verhältnis k_{3a}/k_{3b} .
- Wenn k_{3a} gegen Null geht, d. h. wenn AH_2^* nicht mit D^+ , sondern nur mit B reagiert, ist der ansteigende Kurvenabschnitt in einem längeren Bereich praktisch linear und kann nicht nach einer I. Reaktionsordnung ausgewertet werden.
- Wenn k_{3b} klein wird, enthält die ausreagierte Lösung erhebliche Konzentrationen an $[\text{D}^+]$. Deshalb darf die Berechnung bei kleinen Werten von k_{3b} nicht mit der Stationaritätsannahme durchgeführt werden.

Diesen qualitativen Resultaten der Berechnung stehen die folgenden experimentellen Beobachtungen gegenüber (verglichen mit den obigen Schlussfolgerungen a-e):

²⁾ Die Konstanten II. Ordnung sind von der gewählten Konzentrationseinheit abhängig. Sollen die Kurven ihre Gültigkeit bei einer Veränderung des Ordinatenmaßstabes, d. h. einer Veränderung von $[\text{B}]_0$ behalten, so sind die Konstanten II. Ordnung durch $[\text{B}]_0$ zu dividieren, während k_2 unverändert bleibt.

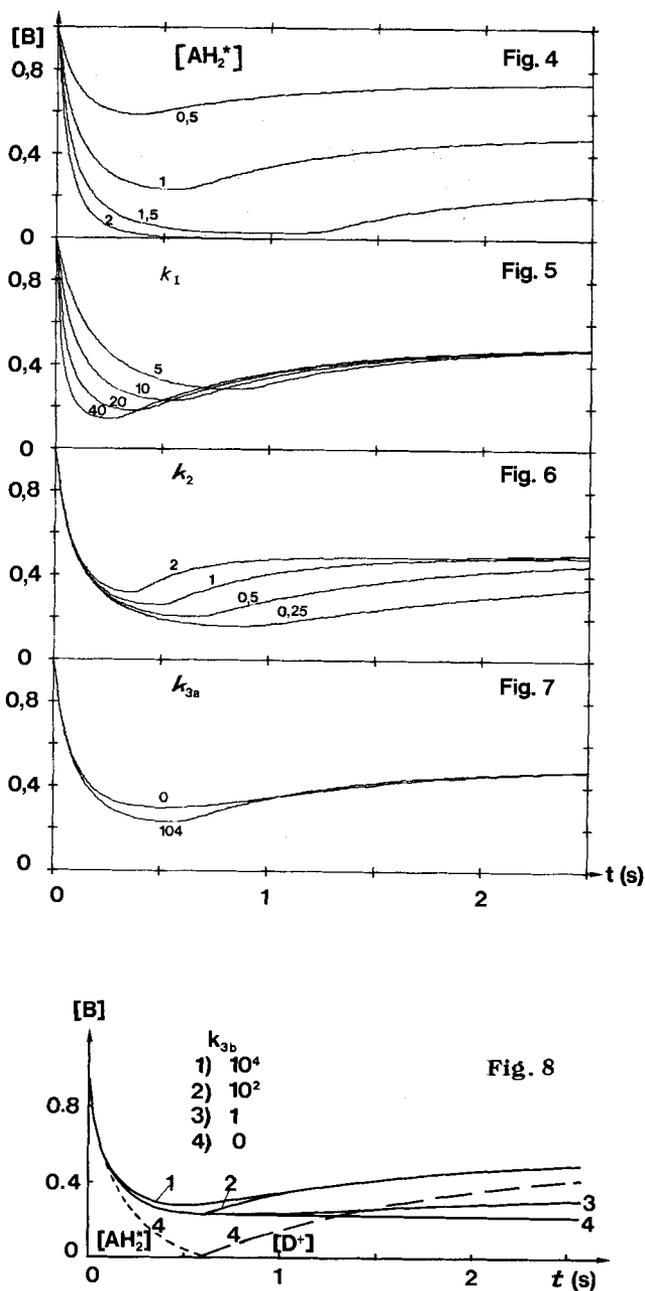


Fig. 4 bis 8. Abhängigkeit der Funktion $[B]_t$ von den verschiedenen Parametern
 $[B]_0 = 1 \text{ M}$, $[AH_2^*]_0 = 1 \text{ M}$, $k_1 = 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 0,7 \text{ s}^{-1}$, $k_{3a} = 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{3b} = 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. In jeder Figur ist jeweils der angegebene Parameter gegenüber der hier angegebenen Grösse variiert. Fig. 8 zeigt zudem die Funktionen $[AH_2^*]_t$ und $[D^+]_t$ für $k_{3b} = 0$

a) Wir haben bei Umsätzen der Anfangsstöchiometrie $[AH_2^*]_0 < 2[B]_0$ immer ausgeprägte Minima in der Funktion $[B]_{(t)}$ gefunden, die beweisen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Bildung von C grösser als diejenige seiner Spaltung ist.

b) Analysen des ansteigenden Kurvenabschnittes ergaben immer einwandfreie erste Ordnungen bezüglich $([B]_\infty - [B])$, wobei die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten $k_2 = 1,2$ bis $1,3 \text{ s}^{-1}$ betrug, was gut mit den Werten übereinstimmt, die aus der Disproportionierungskinetik erhalten worden sind. Die Kinetik der Rückbildung von B ist auch unabhängig vom verwendeten Dihydrochinoxalin. Das beweist, dass die Rückbildung von B eine reine Disproportionierung von CH^+ ist, die nur durch die Spaltungsreaktion nach k_2 kontrolliert wird.

c) Wir haben beim Übergang vom Minimum zum Wiederanstieg von $[B]_{(t)}$ immer sehr kleine Krümmungsradien gefunden, was ein grosses Verhältnis k_{3a}/k_{3b} anzeigt.

d) Siehe b).

e) Dass k_{3b} nicht klein ist, geht schon aus der I. Ordnung der Disproportionierung von CH^+ hervor. Würde die ausreagierte Lösung tatsächlich erhebliche Konzentrationen an D^+ enthalten, so müsste dies mit einer Potentialmessung leicht festzustellen sein, da D^+ ja ein Oxydationsmittel ist. Wir haben bei solchen Messungen immer relativ negative Potentiale ($E \leq 450 \text{ mV}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode) gemessen, was die Abwesenheit messbarer Konzentrationen eines Oxydationsmittels anzeigt. Damit ist experimentell die Zulässigkeit der Stationaritätsannahme bewiesen.

Die Kreuze in Fig. 9 stellen die einer experimentellen Farbbleichfunktion $[B] = f(t)$ entnommenen Werte dar, während die durchgezogene Kurve mit der Stationaritätsannahme berechnet worden ist. Für die Rechnung sind die Parameter empirisch so weit angepasst worden, dass eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment resultierte. Kleinstquadrat-Anpassungen haben wir nicht durchgeführt, da die kine-

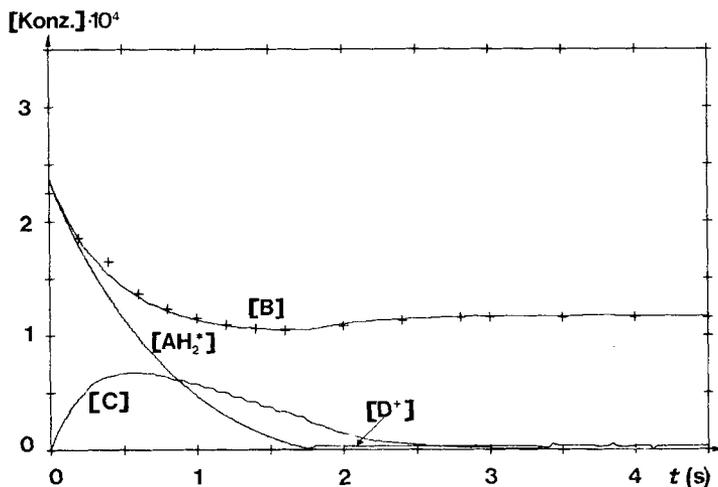


Fig. 9. Kinetik der Reaktion von Methylorange mit 2-Methyl-3-benzoyl-1,4-dihydrochinoxalin bei $pH 0$
 $[B]_0 = [AH_2^*]_0 = 2,375 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $k_1 = 6,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1,2 \text{ s}^{-1}$, $k_{3a} = 4,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{3b} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; + = experimentelle Werte für 20° , $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $50\text{-Vol.}\text{-proz. Alkohol}$

tischen Messungen relativ schlecht reproduzierbar sind. Der Anstieg der Funktion $[B]_{(t)}$ ist hier nicht so gross wie z. B. auf Fig. 10. Trotzdem findet man auch hier einen ausgeprägten Knick, der auf das grosse Verhältnis k_{3a}/k_{3b} zurückzuführen ist. Die Funktion $[AH_2^*]_{(t)}$ erreicht zum selben Zeitpunkt den Wert Null, wobei der Krümmungsradius hier ebenfalls sehr klein ist. Gleichzeitig beginnt die Bildung von D^+ , welches eine Endkonzentration von ca. $3 \cdot 10^{-6} M$ erreicht. (Die Endkonzentration an D^+ hängt von den relativen Geschwindigkeiten der Reaktionen (II) und (IIIb) ab.)

Bei der Berechnung haben wir für k_2 den aus den Disproportionierungsmessungen erhaltenen Mittelwert verwendet. Der eingesetzte Wert von $k_1 = 6,3 \cdot 10^3 M^{-1} s^{-1}$ erlaubt eine gute Wiedergabe des ersten Kurvenabschnittes. Der früher publizierte Wert für diese Geschwindigkeitskonstante ($k_3 = 1,6 \cdot 10^4 M^{-1} s^{-1}$ in [1]) lag etwas höher. Jener Wert war aus der pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit im neutralen und alkalischen Bereich berechnet worden. Der neue Wert ist wahrscheinlich deshalb niedriger, weil bei pH 0 nicht nur B, sondern auch AH_2^* protoniert vorliegt, woraus eine elektrostatische Abstossung und damit eine Reaktivitätsverminderung resultiert. Diese Reaktivitätsabnahme in stark saurer Lösung war bei Messungen im neutralen Bereich nicht zu erkennen. Die eingesetzten Werte für k_{3a} und k_{3b} sowie deren Verhältnis sind genügend gross, um Knicke in den Kurven $[B]_{(t)}$ und $[AH_2^*]_{(t)}$, eine I. Ordnung der Rückbildung von B und eine geringe Endkonzentration an D^+ , zu bewirken, ihre absoluten Grössen sind aber recht unsicher. Beide Konstanten könnten deutlich kleiner, aber auch um Zehnerpotenzen grösser sein, ohne dass die berechnete Kurve $[B]_{(t)}$ stark von der experimentellen abweichen würde.

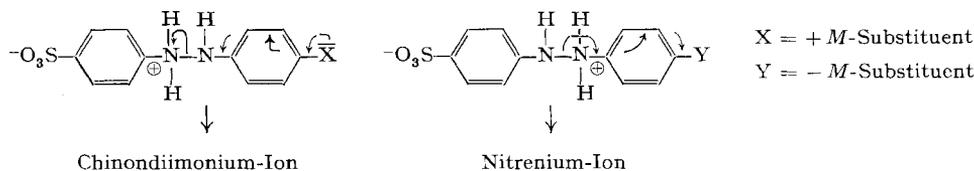
2.3. *Diskussion der Struktur des Zwischenproduktes D^+* . Der in den Gleichungen (I) bis (IIIa) formulierte Reaktionsmechanismus ist im Prinzip für die Reduktion von 2- und 4-Hydroxyazobenzolen schon 1926 von Conant [4] vorgeschlagen worden. Conant stellte fest, dass die Globalkinetik der Reduktion durch einen Schritt erster Ordnung kontrolliert wird und postulierte deshalb eine zu (II) analoge Spaltung, in der ein Chinonimin entsteht, welches mit dem anwesenden Reduktionsmittel reagiert.

Chang [5] hat 1966 die elektrochemische Reduktion von 4-Dimethylaminoazobenzol untersucht und basierend auf den Arbeiten von Laitinen [6] und Florence [7] einen zur Sequenz (I) bis (IIIb) analogen Mechanismus formuliert. Er konnte allerdings nicht angeben, ob das Spaltprodukt der Hydrazoverbindung, das Chinondiimonium-Ion D^+ , direkt an der Elektrode weiterreduziert wird (entsprechend (IIIa)) oder ob D^+ mit C zu B reagiert und nur dieses an der Elektrode reduziert wird.

Da das Teilchen D^+ bisher noch nie nachgewiesen worden ist, haben wir versucht, Indizien für die intermediäre Bildung dieses Chinondiimonium-Ions zu sammeln. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit des postulierten Farbbleichmechanismus ist die hohe Geschwindigkeit von (IIIb) gegenüber (II). Wir haben deshalb versucht, die Reaktion (IIIb) direkt zu untersuchen, und haben dazu bei pH 0 äquimolare Mengen C mit Benzochinon als Modellsubstanz für das Chinondiimonium-Ion umgesetzt. Auf Grund der bekannten Redoxnormalpotentiale des Benzochinons ($E_0(20^\circ) = 703 \text{ mV/NHE}$) und des N,N-Dimethylchinondiimonium-Ions ($E_0(30^\circ) = 751 \text{ mV/NHE}$) [8] sowie der hohen Reversibilität beider Redoxsysteme durften wir eine sehr ähnliche Reaktivität dieser beiden Oxydationsmittel gegenüber C erwarten. Anstelle der erwarteten Reaktion («IIIb»), bei der C mit einer k_{3b} -ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten quantitativ zu B oxydiert worden wäre, fanden wir aber eine reine Dispropor-

scheinlich schon bei pH 0 merklich ist. Es ist auch fraglich, ob das Nitrenium-Ion oder das daraus entstehende Nitren in wässrig-alkoholischer Lösung eine genügende Lebensdauer hätte, um die Wasserstoffabstraktion quantitativ an AH_2^* bzw. C durchzuführen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Wasserstoffabstraktion aus Alkohol durch einige einfache aromatische Nitrene sind bekannt [10]. Sie sind mit ungefähr $100 M^{-1}s^{-1}$ relativ gering. Es ist aber zu bedenken, dass bei den durchgeführten Experimenten die Alkoholkonzentration 8,6M betrug (50-Vol.-%), wogegen die Reaktionspartner C und AH_2^* zu ca. $10^{-4}M$ vorlagen. Die Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des Nitrenium-Ions mit C bzw. AH_2^* müssten also sehr gross sein ($> 10^8 M^{-1}s^{-1}$), wenn ein Reaktionsmechanismus mit einer intermediären Nitrenbildung möglich sein sollte.

Bei der Diskussion, ob D^+ ein Chinondiimonium-Ion oder Nitrenium-Ion darstellt, sind aber die experimentell beobachteten Substituenteneffekte ausschlaggebend. Azobenzole, die in 2- oder 4-Stellung mit +M-Gruppen substituiert sind, d.h. mit Gruppen, die die Elektronendichte auf der Azobrücke erhöhen, werden leicht reaktiv gespalten. Fehlen solche Substituenten, so ist das primär entstehende Hydrazobenzol nicht spaltbar [1]. Auf Grund der Reaktion (II), die vom α -protonierten CH^+ ausgeht, lässt sich dieser Befund mit Hilfe einer einfachen Mesomerieüberlegung erklären. Wendet man dieselbe Überlegung auf die Reaktion (IV) an, so ist offensichtlich, dass –M-Substituenten in 4-Stellung die Elektronen von der Azogruppe abziehen, die Bildung des Nitronium-Ions erleichtern, +M-Substituenten sie dagegen erschweren müssten. Je elektronegativer das β -N-Atom ist, desto begünstigter müsste die Nitrenbildung sein.



Würde die Bleichung von Methylorange über den Nitrenmechanismus ablaufen, so müssten diametral entgegengesetzte Substituenteneffekte beobachtet werden.

Der Chinonimioniummechanismus ist noch nicht bewiesen. Bei Berücksichtigung aller Argumente erscheint er aber als viel wahrscheinlicher als der Nitreniummechanismus.

3. Gesamte pH-Abhängigkeit der Farbbleichreaktion mit 2-Methyl-3-benzoyl-1, 4-dihydrochinoxalin. – Die wesentlichen Schritte für die Globalkinetik des reduktiven Abbaus von Methylorange sind die Bildung und die Spaltung der Hydrazostufe, d.h. die Reaktionen (I) und (II). Beide Schritte gehen von den protonierten Edukten BH^+ bzw. CH^+ aus. Da aber neben BH^+ auch B mit AH_2^* reagieren kann (Reaktion (Ia)), was für C nicht gilt, ergibt sich eine stark vom pH abhängige Gesamtkinetik. Qualitativ resultieren für die Bereiche sauer, neutral und alkalisch die folgenden Geschwindigkeitsverhältnisse:

pH 0: Beide Reaktionen gehen von den praktisch quantitativen protonierten Edukten BH^+ und CH^+ aus. Da (I) schnell ist gegenüber (II), konnte hier der zweite Schritt detailliert untersucht werden.

pH 5,5–7,5: In diesem Bereich spielt (I) keine wesentliche Rolle mehr, da B praktisch völlig deprotoniert ist ($pK_{BH^+} = 2,6$). Der erste Schritt läuft über die viel langsamere Reaktion (Ia) ab. C ist aber noch zu einem erheblichen Anteil protoniert ($pK_{CH^+} \sim 5,2$), so dass hier der zweite Schritt schnell ist gegenüber dem ersten, wodurch im Falle von stöchiometrischen Umsätzen ($[AH_2^*]_0 = 2[B]_0$) sowohl AH_2^* als auch B nach einfachen Zeitgesetzen II. Ordnung abnehmen (vgl. 1). Messungen in diesem pH-Bereich lieferten nur quantitative Informationen über den ersten Reaktionsschritt.

pH 12: Hier spielt die Reaktion (I) keine Rolle, der erste Schritt läuft ausschliesslich nach (Ia) ab. Die Reaktion (II) ist praktisch unmöglich, wegen der ausserordentlich geringen Aktivität von CH^+ . Daher ist die Hydrazoverbindung relativ stabil und kann so in Lösung leicht hergestellt werden.

4. Kinetik der Farbbleichung mit radikalbildenden und tautomerisierungsfähigen 1,4-Dihydrochinoxalinen. – Zwecks Vereinfachung des Problems haben wir die Farbbleichreaktion zunächst mit 2-Acyl-1,4-dihydrochinoxalinen untersucht, da von diesen weder stabilere tautomere Formen existieren noch praktisch in saurer Lösung Radikalstufen gebildet werden. Die 1,4-Dihydrostufen der meisten Chinoxaline neigen aber stark dazu, in eine tautomere inaktive Form überzugehen, und zudem bilden fast alle bei der Oxydation recht stabile Radikale. Wir haben nun begonnen, die Bleichung von Methylorange durch 2-Phenyl-1,4-dihydrochinoxaline genauer zu analysieren, da wir von dieser Verbindung die Radikalbildungskonstante und die Geschwindigkeitskonstanten der Tautomerisierung genau kennen [3].

Berücksichtigt man die Radikalbildung nach (V)



und die reversible tautomere Umlagerung nach (VI),



so wird die Bleichkinetik durch den folgenden Satz von Gleichungen beschrieben:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_1 \cdot [AH_2^*] \cdot [B] + k_{3b} \cdot [C] \cdot [D^+]; \quad (5)$$

$$\frac{d[D^+]}{dt} = k_2 \cdot [C] - k_{3a} [AH_2^*] [D^+] - k_{3b} \cdot [C] \cdot [D^+]; \quad (7)$$

$$\frac{dRED}{dt} = -k_1 \cdot [AH_2^*] \cdot [B] - k_{3a} \cdot [AH_2^*] \cdot [D^+]; \quad (9)$$

$$\frac{d[AH_2]}{dt} = k_t \cdot [AH_2^*] - k_{-t} \cdot [AH_2]; \quad (10)$$

$$[AH_2^*] = RED - [AH_2] - \frac{[\cdot AH]}{2}; \quad (11)$$

$$[A] = [AH_2^*]_0 - [AH_2^*] - [AH_2] - [\cdot AH]; \quad (12)$$

$$[C] = 2[B]_0 - [AH_2^*]_0 + RED - 2[B] - [D^+]; \quad (13)$$

$$[\cdot AH] = \sqrt{K_R \cdot [A] \cdot [AH_2^*]}; \quad (14)$$

wobei: AH_2 = 1,2-Dihydro-2-phenylchinoxalin,

$$RED = [AH_2^*] + [AH_2] + \frac{[\cdot AH]}{2} \quad (\text{potentielle Gesamtkonzentration an Dihydrochinoxalin}),$$

$$K_R = [\cdot AH]^2/[A] \cdot [AH_2^*] \quad (\text{Radikalbildungskonstante}),$$

k_t, k_{-t} = Geschwindigkeitskonstanten der Tautomeriereaktionen.

Diese Formulierung des Reaktionsknäuels setzt voraus, dass AH_2 und das Radikal $\cdot AH$ weder mit B oder BH^+ noch mit D^+ reagieren, sondern nur über die in den Gleichgewichten (V) und (VI) vorhandenen geringen Konzentrationen an AH_2^* am Bleichprozess teilnehmen. Im weiteren wird angenommen, dass Gleichgewicht (V) immer eingestellt ist, also Radikalbildungs- und -zerfallsreaktion sehr schnell sind.

Setzt man in einem solchen System bei pH 0 gleiche Konzentrationen von B mit AH_2^* um, so wird die Lösung nach Ablauf der schnelleren Reaktionen, d.h. nach einigen Sekunden noch AH_2 und $\cdot AH$, aber praktisch kein AH_2^* mehr enthalten. Sowohl aus AH_2 als auch aus $\cdot AH$ kann aber AH_2^* entstehen, so dass anschliessend an die Rückbildung des Farbstoffes B erneut eine langsame Abnahme der Konzentration $[B]$ zu erwarten ist. Nach einer wesentlich längeren Zeitspanne dürfte $[B]$ dann einen stabilen Endwert erreichen.

Wir haben das Gleichungssystem (5), (7) und (9) bis (14) numerisch mit CSMP 360 integriert (Integrationsmethode *Milne*), wobei zunächst für die folgenden Parameter die schon bekannten Werte eingesetzt wurden:

$$k_2 = 1,2 \text{ s}^{-1}; k_t = 8 \text{ s}^{-1} [3]; k_{-t} = 0,02 \text{ s}^{-1} [3]; K_R = 1700 [3].$$

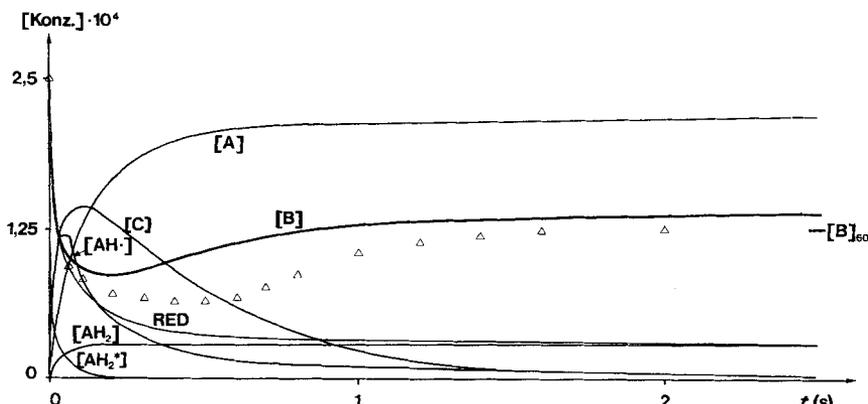


Fig. 10. Reaktion von Methylorange mit 2-Phenyl-1,4-dihydrochinoxalin bei pH 0

$[B]_0 = [AH_2^*]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $k_1 = 3,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1,2 \text{ s}^{-1}$, $k_{3a} = 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{3b} = 4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 8 \text{ s}^{-1}$, $k_{-t} = 0,02 \text{ s}^{-1}$, $K_R = 10$; Δ = experimentelle Werte für 20°, 1 M H_2SO_4 , 50-Vol.-proz. Alkohol

Die übrigen Parameter wurden für die Berechnungen variiert. Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Funktionen ergab, dass eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment nur bei wesentlicher Verkleinerung von K_R zu erreichen ist.

Fig. 10 zeigt das Resultat einer solchen Berechnung mit $K_R = 10$. Das Diagramm enthält die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen sämtlicher reagierender Teilchen ausser D^+ , welches eine Maximalkonzentration von nur $2,5 \cdot 10^{-7} M$ erreicht. Die berechnete Funktion $[B]_{(t)}$ entspricht noch bei weitem nicht dem eingezeichneten experimentellen Konzentrationsverlauf. Setzt man anstelle des für K_R verwendeten Wertes 10 einen grösseren Wert ein, so entfernt sich der Charakter der berechneten Funktion mit Zunahme dieses Wertes immer mehr von jenem der Experimentellen. Man erhält weniger tiefe und weniger breite Minima in $[B] = f(t)$ und höhere Maxima in $[\cdot AH] = f(t)$. Wahrscheinlich muss für eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Resultate K_R noch weiter vermindert werden.

Dass in der Rechnung zu kleine Werte für K_R eingesetzt werden müssen, kann zwei mögliche Ursachen haben. Entweder stellt sich das Radikalgleichgewicht nicht so schnell ein, wie wir annehmen, oder – was wahrscheinlicher ist – das Radikal zeigt gegenüber B und D^+ doch eine erhebliche Reaktivität. Eine stärkere kinetische Hemmung des Radikalgleichgewichtes kann nämlich nicht vorliegen, da im Phenylchinoxalinsystem die Radikalbildung aus A und AH_2 allein durch die Kinetik von (VI) gesteuert wird, die Einstellung von (V) relativ dazu also schnell sein muss [3].

Am rechten Rand des Diagramms 10 ist mit einer Marke der berechnete Wert von $[B]$ nach 60 Sekunden eingezeichnet. Es handelt sich also, wie schon die qualitative Diskussion zeigte, bei diesem Bleichvorgang um eine Art von oszillierender Reaktion, die allerdings nach einer Schwingung asymptotisch einen stabilen Endzustand erreicht. Auch im Experiment ist eine zweite Abnahme von $[B] = f(t)$ zu beobachten, die ungefähr die berechnete Grössenordnung aufweist. Die stabile Endkonzentration von B wird erst nach einigen Minuten erreicht.

Das in den Gleichungen (5), (7) und (9) bis (14) formulierte kinetische Modell kann alle Charakteristiken der gemessenen Farbbleichfunktion erklären. Auch wenn die berechnete und die experimentelle Funktion $[B] = f(t)$ in Fig. 9 nicht gut übereinstimmen, ist nicht zu bezweifeln, dass mit einem grösseren Rechnungsaufwand eine gute Anpassung des rechnerischen Resultates an das Experiment möglich ist.

Experimentelles. – Für die kinetischen Untersuchungen wurde Methylorange (*Merck*) aus Wasser umkristallisiert. Die Herstellung von 2-Methyl-3-benzoyl-chinoxalin ist in [1] beschrieben worden, 2-Phenylchinoxalin haben wir nach *Figueras* [11] dargestellt.

Dihyromethylorange und die Dihydrochinoxaline wurden mittels frisch amalgamiertem gepulvertem Zink hergestellt, das man bei Zimmertemperatur 10 Min. auf eine ca. $10^{-3} M$ -Lösung der zu reduzierenden Substanz einwirken liess. Dabei wurden die gewünschten Reduktionsprodukte im allgemeinen praktisch quantitativ gebildet. Als Lösungsmittel wurde 50-Vol.-proz. Alkohol verwendet. Bei der Herstellung der Dihydrochinoxaline wurden die Lösungen mit je 0,1 M NH_3 und NH_4Cl gepuffert und die Vollständigkeit der Reduktion polarographisch geprüft [3]. Die Reduktion von Methylorange geschah in 0,1 M natronalkalischer Lösung. Die resultierende farblose Lösung wurde spektralphotometrisch analysiert, indem die Hydrazoverbindung durch Ansäuern zur Disproportionierung gebracht und die resultierende Methylorangeextinktion bei 515 nm gemessen wurde. Die in allen reduzierten Lösungen vorhandenen Zink-Ionen beeinflussten nach unseren Erfahrungen die untersuchten Reaktionen nicht merklich.

Bei der Untersuchung der Disproportionierung von Dihyromethylorange haben wir jeweils die reduzierte alkalische Lösung mit einer in 50-Vol.-proz. Alkohol gelösten Puffersubstanz im

Verhältnis 1:1 gemischt. Art und Konzentration der Puffersubstanz waren so gewählt, dass sich in der Mischung bei genügender Pufferung die pH-Werte der Tab. 1 einstellten. Die Ionenstärken lagen zwischen 0,12 und 1.

Für die Messung der Bleichkinetik von Methylorange bei pH 0 wurde die gepufferte Lösung des Dihydrochinoxalins mit dem gleichen Volumen einer Lösung von Methylorange in 2 M H_2SO_4 in 50-Vol.-proz. Alkohol gemischt. Die pH-Erhöhung, die durch die Pufferung der Dihydrochinoxalinlösung gegenüber einer exakt 1 M H_2SO_4 entsteht, ist vernachlässigbar.

Die kinetischen Messungen wurden normalerweise in einem *Durum*-Stopped-flow-Gerät durchgeführt. Nur wenn die ersten Halbwertszeiten über etwa einer Minute lagen, wurden die beiden Lösungen in einer sog. Tandemküvette gemischt und sofort in einem *Beckman*-DB-Spektrophotometer ausgemessen. Sämtliche Operationen mit Hydrazoverbindungen und Dihydrochinoxalinen wurden unter Reinststickstoff vorgenommen.

Den Herren *E. Schumacher* und *Ch. Chylewski* danken wir für die Anregungen und Diskussionen und Herrn *K. Herger* für die CSMP-Programmierung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Schellenberg & R. Steinmetz*, *Helv.* 52, 431 (1969).
- [2] *Ch. Chylewski*, *Angew. Chem.* 83, 215 (1971).
- [3] *M. Schellenberg*, *Helv.* 53, 1151 (1970).
- [4] *J. B. Conant & M. F. Pratt*, *J. Amer. chem. Soc.* 48, 2468 (1926).
- [5] *Jack Che-Man Chang*, «Electrochemical Studies of Aromatic Azo Compounds», Diss. University of Illinois (1966).
- [6] *H. A. Laitinen & T. J. Kneip*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 736 (1956).
- [7] *T. M. Florence*, *Austral. J. Chemistry* 18, 609 (1965).
- [8] *W. M. Clark*, «Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems», The Williams & Wilkins Company, Baltimore 1960.
- [9] *P. G. Gassman*, *Accounts chem. Research* 3, 33 (1970); *W. Lwowski*, «Nitrenes», Interscience Publishers, New York 1970.
- [10] *A. Reiser & L. Leyshon*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 7487 (1970).
- [11] *I. Figueras*, *J. org. Chemistry* 31, 803 (1966).

263. Synthesen in der Carotinoid-Reihe

23. Mitteilung¹⁾

Ein Beitrag zur Chromsäure-Oxydation von Polyenen

von **U. Schwietler, W. Arnold, W. E. Oberhänsli, N. Rigassi und W. Vetter**

Chemische und Biochemisch-physikalische Forschungsabteilung der
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

Herrn Professor Dr. *H. H. Inhoffen* zum 65. Geburtstag gewidmet

(10. IX. 71)

Summary. Chromic acid oxidation of polyenes with terminal β -ionylidene groups has been studied. A number of hitherto unknown and unexpected oxidation products has been isolated. A mechanism for these oxidations is discussed.

Die schonende Chromsäure-Oxydation hat bei der Strukturaufklärung von Carotinoiden eine bedeutende Rolle gespielt. Die Oxydation erfolgt bevorzugt an

¹⁾ 22. Mitteilung: [1].