

Über den Mechanismus einiger „Jod“-Reaktionen.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 20. Februar 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)

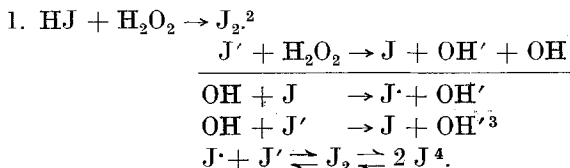
Vor einer Reihe von Jahren habe ich, teilweise in Gemeinschaft mit Mitarbeitern, deren vorzüglicher Hilfe ich gerne gedenke, die Kinetik einer Anzahl von Reaktionen, an denen das Element Jod beteiligt ist, in einer Reihe von Arbeiten, die teils an dieser Stelle, teils in der Z. f. physik. Chem. erschienen sind, aufzuklären gesucht. Es waren darunter Reaktionen komplizierten Charakters, in denen eine verzweigte Kinetik einen recht detaillierten Einblick gewonnen werden konnte. Der jeweils gefundenen Kinetik wurde ein plausibler Mechanismus zugeordnet; diesen suchte ich so zu formulieren, wie er nach den damaligen Anschauungen wohl als der nächstliegende gelten konnte.

Seither hat eine große Reihe von Arbeiten auf verschiedensten chemischen Gebieten die Rolle aufgedeckt, die labile Moleküle, Radikale, als Reaktionsträger zu spielen vermögen. Hat seit der Frühzeit der physikalischen Chemie das Studium der chemischen Kinetik gezeigt, wie außerordentlich einfach die Teilvorgänge sind, die sich zu den stöchiometrischen Umsetzungsgleichungen gruppieren, so konnte die neuere Forschung dartun, daß diese Teilvorgänge sich in Wirklichkeit in noch einfachere aufspalten, dem Dazwischentreten labiler, ungesättigter Molekülgruppen sehr geringer Konzentration zu Dank. Unter Freisetzung solcher Radikale sind Oxydationen und Reduktionen wahrscheinlich allgemein auf ganz elementare Reaktionsformen zurückzuführen, auf schrittweise Übergänge von Einzelelektronen — „electron transfer“ —, deren einleitender Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist.¹

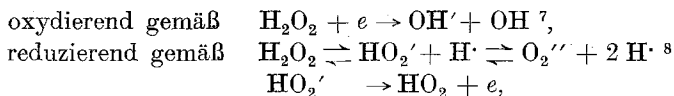
Das Element Jod ist besonders reich an zugänglichen Oxydationsstufen, — 1, 0, + 1, + 3, + 5, + 7; es wird im folgenden versucht, an

¹ Der geschwindigkeitsbestimmende Elektronübergang ist im folgenden unterstrichen.

Hand der von mir seinerzeit untersuchten „Jod“-Reaktionen den Mechanismus aufzuzeigen, wie sich dieser nun im Sinne der genannten Anschauungen darbietet.



Im Sinne der auf *F. Haber* und *R. Willstätter*⁵ zurückgehenden und zur Zeit allgemein angenommenen Theorie, nach der H_2O_2 nicht anders⁶ zu wirken vermag als



muß die seinerzeit wohl allgemein übliche Annahme, daß der zeitbestimmende Reaktionsschritt $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}' \rightarrow \text{JO}' + \text{H}_2\text{O}$ sei, durch die nun

² Über das System J' , J_2 , H_2O_2 s. *E. Abel*, *Z. Elektrochem.* **14**, 598 (1908); *Z. physik. Chem.* **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928); *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **129**, 401 (1920); *E. Abel*, *O. Redlich* und *W. Stricks*, *S.-B. Akad. Wiss. Wien* **144**, 70 (1935); daselbst auch die ältere Literatur, die bekanntlich vielfach den klassischen Beiträgen zur chemischen Kinetik zuzuzählen ist. Siehe auch die bezüglichen Arbeiten aus der Schule *W. C. Brays*, *J. Amer. Chem. Soc.*, etwa ab 1930.

³ Die Reaktion $\text{OH}' + \text{H}' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ wird hier wie im Folgenden nicht angeschrieben.

⁴ Wo im folgenden J' auftritt, entstammt dieses dem obigen Gleichgewicht oder reagiert gemäß diesem Gleichgewicht zu J_2 .

⁵ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **64**, 2844 (1931).

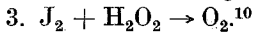
⁶ *F. Haber* und *J. Weiß*, *Naturwiss.* **20**, 948 (1932); *Proc. Roy. Soc. (London)* **147**, 332 (1934).

⁷ Diese Wirkungsweise des Wasserstoffsperoxyds kann in Hinblick auf die Fähigkeit seiner Reaktion mit Ferroion, Substanzen mit Kohlenstoff-Doppelbindungen im Wege deren Öffnung unter Anlagerung der OH-Gruppe zu polymerisieren, als experimentell gesichert gelten. (*M. G. Evans* und Mitarbeiter, *Baxendale*, *Beywater*, *Kilham*, *Park*, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 155, 668, 675 [1946]; *J. chem. Soc. London* **1947**, 266). Da diese Fähigkeit kaum von einem anderen Parameter abhängig ist als von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten, in welche sich das OH-Radikal zwischen der zu oxydierenden und der zu polymerisierenden Komponente aufzuteilen vermag, so dürfte solch polymerisierende Funktion ganz allgemein oxydativen, auf electron transfer beruhenden H_2O_2 -Reaktionen zukommen. In diesem Sinne mag es, wie ich an anderer Stelle näher auszuführen beabsichtige, vorteilhaft sein, die eine oder andere der von mir seinerzeit kinetisch untersuchten Wasserstoffsperoxydumsetzungen ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}'$, $\text{S}_2\text{O}_3''$, Cu , As_2O_3 , MoO_3) zu Polymerisationen heranzuziehen.

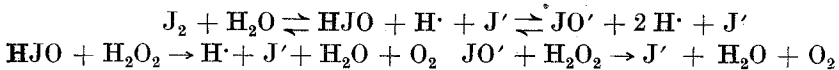
⁸ S. die Ausführungen ad 3.

sehr viel wahrscheinlichere des obigen Elektronenübergangs ersetzt werden.⁹

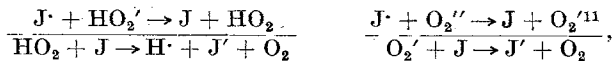
2. Die vielbehandelte *Jodionenkatalyse des Wasserstoffsperoxyds*² fällt unter das sub 1. Gesagte.



Der „alte“ Mechanismus

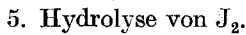
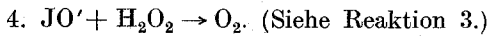


ist gemäß dem Gesagten zu ersetzen durch

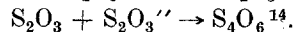
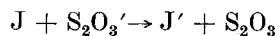
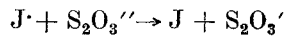
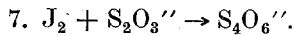
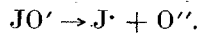
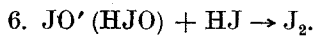


wobei $J\cdot$, HO_2' und O_2'' den bereits vorher genannten Gleichgewichten entstammen.

$$\begin{aligned} \text{Kinetik: } \frac{d(O_2)}{dt} &= [J\cdot] (k [HO_2'] + k' [O_2'']) = \\ &= \frac{[J_2]}{[J']} \cdot \frac{[H_2O_2]}{[H\cdot]} \left(k^* + \frac{k^*'}{[H\cdot]} \right).^{12, 13} \end{aligned}$$



$$-\frac{d(J_2)}{dt} = k [J_2] - k' [J\cdot] [J'].$$



⁹ Die H⁻-Ionenkatalyse der genannten Reaktion ist allerdings, soweit ich sehe, durch den oben genannten Mechanismus nicht gedeckt.

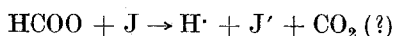
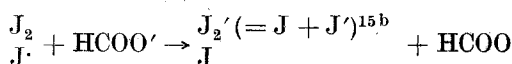
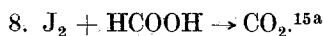
¹⁰ Daß diese Reaktion nicht isolierbar ist, sondern in den Bereich der Reaktionen 1 und 2 fällt, spielt in diesem Zusammenhang keine Rolle.

¹¹ S. z. B. P. George, General Discussion on „The labile Molecule“. Meeting Faraday Society, Oxford, 1947.

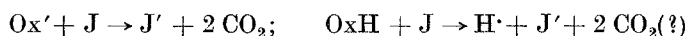
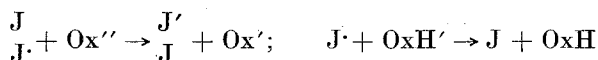
¹² In „alter“ Schreibweise wurde der Faktor $\frac{[J_2]}{[J'][H\cdot]}$ im Sinne von prop. HJO diskutiert.

¹³ Die von den ionalen Konzentrationen abhängigen Aktivitätskoeffizienten sind in dieser Notiz, die ja lediglich das tatsächliche Reaktionenbild aufzuzeigen beabsichtigt, durchwegs weggelassen.

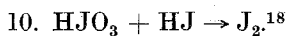
¹⁴ E. Abel, S.-B. Akad. Wiss. Wien **96**, 1145 (1907).



$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{J}_2)}{dt} &= [\text{HCOO}'] (k [\text{J}_2] + k' [\text{J}\cdot]) \\ &= k [\text{J}_2] [\text{HCOO}'] + k^* [\text{HJO}] [\text{HCOOH}]. \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{J}_2)}{dt} &= [\text{Ox}'''] (k [\text{J}] + k' [\text{J}\cdot]) + k'' [\text{OxH}'] [\text{J}\cdot] \\ &= k [\text{Ox}'''] [\text{J}] + [\text{J}\cdot] (k' [\text{Ox}'''] + k'' [\text{OxH}']) \\ &= k^* [\text{Ox}'''] \sqrt{[\text{J}_2]} + [\text{HJO}] (k^* [\text{OxH}'] + k''^* [\text{Ox}''']) \end{aligned}$$



Trotz der Ausführlichkeit, mit der die Kinetik dieser wichtigen Reaktion untersucht worden ist, hat sich der dieser Kinetik zugrunde liegende Mechanismus bisher nicht befriedigend ermitteln lassen. Insbesondere der Umstand, daß die Geschwindigkeit der Jodentwicklung in jedem der additiven Reaktionsanteile $\text{JO}_3' + \text{J}'$ (a), $\text{JO}_3' + 2 \text{J}'$ (b) und $\text{JO}_3' + \text{J}' + \text{J}_3'$ (c) dem *Quadrat* der $\text{H}\cdot$ -Ionen-Konzentration proportional ist, hat sich bisher der Klarstellung entzogen, wenn es auch an Versuchen hierfür nicht gefehlt hat.¹⁹ Daß vorgelagerte Gleichgewichte eine Rolle spielen, macht eine Studie²⁰ über die Kinetik der Halogenat-Halogenid-Reaktion in schwerem Wasser sehr wahrscheinlich.

^{15a} E. Abel und A. Bildermann, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145**, 435 (1936).

^{15b} S. z. B. R. O. Griffith, A. McKeown und A. G. Winn, Trans. Faraday Soc. **29**, 386 (1933).

¹⁶ Im Bereich nicht allzu großer Konzentrationen an HCOOH.

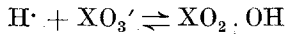
¹⁷ E. Abel, Z. physik. Chem. Abt. A. **154**, 167 (1931); E. Abel und K. Hilferding, Z. physik. Chem. Abt. A. **172**, 353 (1935); E. Abel, K. Hilferding und O. Smetana, Z. physik. Chem. Abt. B. **32**, 85 (1936). Im folgenden wird die Gruppe COO—COO als Ox bezeichnet.

¹⁸ E. Abel und F. Stadler, Z. physik. Chem. **122**, 49 (1926); E. Abel und K. Hilferding, Z. physik. Chem. **136**, 186 (1928); S.-B. Akad. Wiss. Wien **146**, 599 (1938); daselbst ältere Literatur.

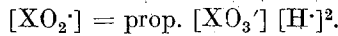
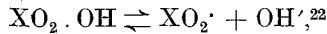
¹⁹ E. Abel und F. Stadler, l. c., im Anschluß an J. N. Brønsted, Z. physik. Chem. **102**, 169 (1922); W. C. Bray, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3580 (1930); A. Skrabal, Z. Elektrochem. **40**, 232 (1934).

²⁰ E. Abel und F. Fabian, S.-B. Akad. Wiss. Wien **146**, 599 (1938).

Im folgenden wird versucht, die Kinetik aus der Annahme abzuleiten, daß, gleich den unterhalogenigen Säuren,²¹ auch die Halogen-sauerstoffsäuren HXO_3 , wiewohl nur in sehr geringem Grade, ampho-teren Charakter aufweisen; sie vermögen insofern auch als „Halogenoxyhydroxyd“, $\text{XO}_2 \cdot \text{OH}$, zu reagieren als sie mit dieser Base und mit deren Kation, XO_2^+ , „Halogenoxyion“, wenn auch in analytisch verschwindender Konzentration, im Gleichgewichte stehen. Ist es dieses Kation, das in der HXO_3 -HX-Reaktion zur kinetisch maßgeblichen Reaktionskomponente wird, so wäre die Rolle, die das H^+ -Ion spielt, geklärt. Denn da

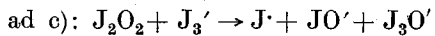
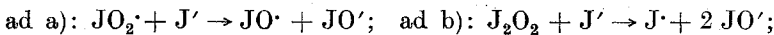


ist



Was die Rolle der X' -Ionen betrifft, so scheint es mir ungezwungen, anzunehmen, daß die geschwindigkeitbestimmende Reaktion im allgemeinen die des Halogenids X_2O_2 ²³ dieses Kations, der Konzentration $[\text{X}_2\text{O}_2]$ (= prop. $[\text{XO}_2^+] [\text{X}']$), mit X' und mit X_3' ist. Die Reaktion des Kations selbst mit X' wird nur dann *merklich* geschwindigkeitbestimmend, wenn $[\text{X}']$ klein genug ist, um $[\text{X}_2\text{O}_2]$ und daher dessen Anteilnahme an dem Reaktionsausmaß hinreichend herabzudrücken. Dies würde erklären, warum die Monomolarität der JO_3' -J'-Reaktion in bezug auf J' nur unter ganz extremen Bedingungen in Erscheinung tritt.²⁴

Im einzelnen ergäbe sich somit der Mechanismus der HJO_3 -HJ-Reaktion in schematischer Schreibweise²⁵ wie folgt, wobei die unterstrichenen — bimolaren — Umsetzungen geschwindigkeitbestimmend wären:



²¹ Im speziellen: (Unterjodige Säure) $\text{HJO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{JO}' \rightleftharpoons \text{J} \cdot + \text{OH}'$ (Jodhydroxyd (J · OH)).

²² Diese Formulierung sei der hiermit identischen $2 \text{H}^+ + \text{XO}_3' \rightleftharpoons \text{XO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ vorgezogen, um hervortreten zu lassen, daß nach der hier vorgeschlagenen Auffassung der Verbindung $\text{XO}_2 \cdot \text{OH}$ naturgemäß nur äußerst schwacher Basencharakter zugesprochen wird.

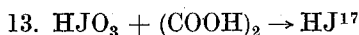
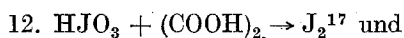
²³ S. A. Skrabal, l. c.; W. C. Bray, l. c.; X_2O_2 (= $\text{XO}_2 \cdot \text{X}$) wäre chemisch als Halogenoxyhalogenid anzusprechen.

²⁴ E. Abel und K. Hilferding, l. c.

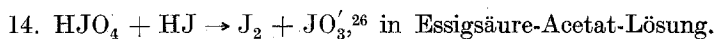
²⁵ S. Fußnoten 3 und 4.

über die weiteren Teilreaktionen (JO' , $J' \rightarrow J_2$) s. Reaktion 6 und die letztangeführte Folgereaktion ad Reaktion 1.

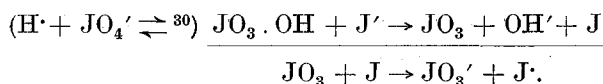
Der Mechanismus der Reaktionen



ergibt sich aus dem Zusammenhalt der Reaktionen 8 und 10 bzw. 9 und 10.



Die Kinetik dieser — bimolaren — Umsetzung bietet hinsichtlich ihrer Diskussion einige Unsicherheit, da die Dissoziationsverhältnisse der — meh basischen — Überjodsäure in dem genannten Substrat wenig durchsichtig sind. Der ihr seinerzeit zugrunde gelegte Mechanismus $JO_4' + J' \rightarrow JO_3' + JO'$ dürfte nach unseren derzeitigen Anschauungen kaum aufrechtzuhalten sein. Nun liegt es nahe, insbesondere in Hinsicht auf den Verlauf der gleichen Reaktion in saurer Lösung (s. ad 16), auch²⁷ für Überjodsäure anzunehmen, daß sie amphoteren Charakters fähig ist und solcherart mit J' als „Jodperoxyhydroxyd“, $JO_3 \cdot OH$, reagiert²⁸; auf dem so sehr niedrigen H' -Niveau, das durch Essigsäure-Acetat-Gemische geschaffen wird, ist es die Base selbst²⁹ (der Konzentration prop. $[H'] [JO_4']$), die zum Reaktionsträger wird:



Dies gibt bei konstant gehaltener Pufferung ungezwungen die gefundene Kinetik, über die H' -Abhängigkeit läßt sich jedoch wenig Bestimmtes aussagen. Wir fanden diese bei Variation der Substratkomponenten in so undurchsichtiger Form, daß wir uns begnügen mußten, die Art dieser Abhängigkeit zeichnerisch zu registrieren.³¹ Auch mag der Einfluß der hohen ionalen Konzentrationen, wie sie bei dieser Variation nicht zu vermeiden sind, den tatsächlichen Effekt teilweise verdecken.

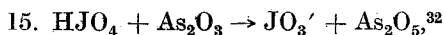
Einer ähnlichen bimolaren Reaktion, gleichfalls in Essigsäure-Acetat-Lösung,

²⁶ E. Abel und A. Fürth, Z. physik. Chem. **107**, 313 (1924).

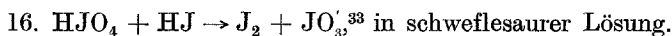
²⁷ S. die Ausführungen ad Reaktion 10.

²⁸ Man erkennt, daß in diesen Darlegungen versucht wird, die Kinetik des Jods in möglichst einheitlicher Weise auf Elektronenübergänge zurückzuführen, an denen mittelbar oder unmittelbar Jodkation beteiligt ist.

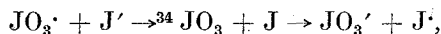
²⁹ S. andererseits die Reaktionen 10 und 16.



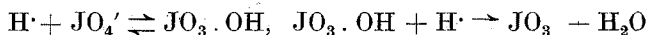
dürfte in bezug auf die JO_4' -Komponente der gleiche Mechanismus zuzuordnen sein. Die Dissoziationsverhältnisse der arsenigen Säure sind wenig geklärt; die hier gefundene Unabhängigkeit von der H^+ -Konzentration könnte dadurch zustande kommen, daß diese in bezug auf die beiden Reaktionskomponenten $\text{JO}_3 \cdot \text{OH}$ und „Arsenigsäure-Ion“ eine gegenläufige ist.



Auf einer der beiden Reaktionslinien, die in experimentell und rechnerisch recht komplizierter Weise isoliert werden konnten, ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der H^+ -Konzentration, ein Befund, der, wie wir feststellten, einer durchsichtigen Erklärung damals ebensowenig zugänglich war wie der analoge Befund bei Jodsäure. Indessen, vom Standpunkt des allfällig amphoterer Charakters aller Jod-(Halogen-)Sauerstoffsäuren ist es hier, in stark saurer Lösung, das Kation JO_3' der ad 14 genannten — sehr schwachen — Base, das mit J' geschwindigkeitbestimmend reagiert:



wobei dessen Konzentration gemäß



dem Quadrate von $[\text{H}^+]$ proportional ist.

Was die zweite Reaktionslinie betrifft, so erscheint im Hinblick auf die Schwierigkeit ihrer Isolierung ihre Formulierung (prop. $[\text{JO}_4'] [\text{J}']$; in Anlehnung an Reaktion 14) vielleicht nicht in gleichem Grade sicher gestellt wie deren Existenz; soweit ich sehe, ermöglichen es die vorliegenden Daten nicht, eine einwandfreie Entscheidung hinsichtlich der Rolle der H^+ -Ionen zu treffen. In Zusammenhalt mit dem ad Reaktion 14 und 15 Gesagten scheint in der Tat die Kinetik des Perjodations in *schwach* saurer Lösung weiterer Untersuchungen zu bedürfen, ehe unter diesen Verhältnissen ein gesicherter Einblick in den Mechanismus dieser Umsetzung ermöglicht ist.³⁵

³⁰ Schematische Schreibweise.

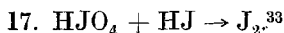
³¹ L. c. S. 323, Abb. 1.

³² E. Abel und A. Fürth, Z. physik. Chem. **107**, 305 (1923); E. Abel, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **41**, 619 (1922).

³³ E. Abel und R. Siebenschein, Z. physik. Chem., Cohen-Festschrift S. 631 (1927).

³⁴ Daß, in Unterschied zu Jodsäure, der mit J' „quadratische“ Reaktionsweg hier nicht aufscheint, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß $\text{JO}_3 \cdot \text{J}$ („Jodperoxyjodid“) stärker dissoziiert ist als $\text{JO}_2 \cdot \text{J}$ („Jodoxyjodid“).

³⁵ Es ist zu beachten, daß die erste Dissoziationskonstante von Überjodsäure und die zweite von Schwefelsäure etwa von gleicher Größenordnung sind [V. Rothmund und K. Drucker, Z. physik. Chem. **46**, 850 (1903); N. Rae, J. chem. Soc. London **1931**, 876].



Der Mechanismus ergibt sich aus dem Zusammenhalt der Reaktionen 10 und 16.

Zusammenfassung.

In dem von mir seinerzeit geleiteten Institute für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien war für eine Reihe von Reaktionen, an denen das Element Jod beteiligt ist, die Reaktionskinetik entwickelt worden; der Kinetik wurde jeweils ein Mechanismus zugrunde gelegt, wie dieser damals wohl als der wahrscheinlichste gelten konnte. Seither hat sich gezeigt, wie weitgehend Reaktionen sich aus Elementarprozessen aufbauen, die aus Elektronenübergängen bestehen. Auf dieser Grundlage wird der — nun vereinfachte — Mechanismus der von mir damals kinetisch untersuchten Reaktionen dargelegt. Im besonderen wird für die Reaktion zwischen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure ein Mechanismus angegeben, der der Kinetik dieser scheinbar pentamolekularen Reaktion eine, wie mir scheint, plausible Reaktionsfolge zuordnet.

Zur Kenntnis der Aminosalicylsäuren.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

F. Wessely, K. Benedikt und H. Benger.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingegangen am 7. Mai 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1948.)

Von den vier möglichen isomeren Aminosalicylsäuren ist u. W. die 2-Oxy-6-amino-benzoesäure unbekannt. Von den anderen Isomeren, die bisher nur auf umständlichen Wegen erhältlich sind, hat in neuester Zeit besonders die 2-Oxy-4-amino-benzoesäure (p-Amino-salicylsäure) im Zusammenhang mit Versuchen zu einer Chemotherapie der Tuberkulose erhöhtes Interesse gefunden. Wir haben uns seit einiger Zeit mit einfachen Synthesen der Amino-salicylsäuren befaßt und sind dabei auf eine Unstimmigkeit gestoßen, über die wir hier kurz berichten. Wir stellen die Verbindungen durch direkte Carboxylierung der entsprechenden Aminophenole dar und die so erhaltene 2-Oxy-3-amino-benzoesäure und 2-Oxy-5-aminobenzoesäure zeigen Eigenschaften, die mit den Literaturangaben übereinstimmen. Hingegen schmolz die von uns als p-Amino-salicylsäure aufgefaßte Verbindung bei 145° unter CO₂-Abspaltung und Bildung des m-Aminophenols, während in der Literatur¹

¹ Seidel, Bittner, Mh. Chem, 23, 423 (1902).