

Über einen bemerkenswerten Fall chemischer Induktion

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Abel*

(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Chemische Induktion ist im allgemeinen kein sehr häufiger Reaktionentyp. Um so bemerkenswerter dürfte ein Fall chemischer Induktion sein, deren Eingriff die eigenartige Folge hat, daß der Akzeptor zu einer Wirkungsweise induziert wird, der seiner *sonstigen* Wirkungsweise gegenüber den betreffenden Partnern *entgegengesetzt* ist: wo sonst Reduktion statthat, kommt es zu Oxydation.

Gelegentlich einer Übersicht über die Kinetik des positiven Jodions, des Jodkations J^+ , stieß ich auf eine vor mehr als 30 Jahren durchgeführte Arbeit über die Kinetik der Oxydation von dreiwertigem Titan durch Jod¹, in welcher die Verfasser, *Don M. Yost* und *Sydney Zabaro*, die Schwierigkeit der analytischen Verfolgung dieser Umsetzung schildernd, berichten², daß „hydroxylamine oxidises trivalent titanium, but does not affect iodide in acid solution; but when a mixture of iodide and trivalent titanium is treated with hydroxylamine, both quadrivalent titanium and iodine are formed“.

Die Sachlage ist mithin folgende: *Hydroxylamin ist für sich passiv gegen Jodion*³; wird jedoch gleichzeitig dreiwertiges Titan durch Hydroxylamin zu vierwertigem Titan oxydiert, so wird Jodion zu Jod *mitoxydiert*. Nach gebräuchlicher Bezeichnung ist Ti^{3+} -Ion Induktor, J^- -Ion Aktor, NH_2OH Akzeptor.

Die Sachlage ist um so auffälliger, als Hydroxylamin in Partnerschaft mit Jod-Jodid nicht nur nicht, wie eben bemerkt, im Sinne von $J^- \rightarrow J_2$, sondern in entgegengesetztem Sinne, *reduktiv* in Richtung

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

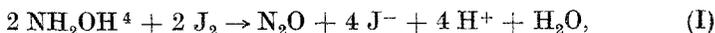
¹ J. Amer. Chem. Soc. 48, 1181 (1926). — Nebenbei sei bemerkt, daß es sich hier wohl in der Tat um Umsetzung mit Jodkation (der Konzentration $K_J \frac{[J_2]}{[J^-]}$) handelt, während die Verfasser ihre experimentellen Ergebnisse in anderer Weise diskutieren.

Bei dieser Gelegenheit seien zwei Druckfehler in einer älteren, gleichfalls von J^+ handelnden Publikation [Mh. Chem. 86, 534 (1955)] richtiggestellt. Statt γ_2 (S. 535) muß es γ_3 heißen; $\bar{k}_3 [H^+] + \bar{\gamma}_3 = \bar{\alpha}_3$ (nicht α_3). Auch sei der größeren Deutlichkeit halber nachgetragen: $e_1 = \frac{k_1}{k_2}$; $e_2 = \frac{k_1 k_2'}{k_2 \bar{\alpha}_3}$.

² L. c., S. 1182.

³ Siehe auch Anm. 5.

$J_2 \rightarrow J^-$ reagiert, und zwar eben auch in saurer Lösung, was in Hinblick auf das oben geschilderte analytische Verhalten betont sei. Diese Reduktion erfolgt nach der wohlbekannten, zu Stickstoffoxydul führenden Umsetzung

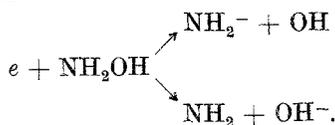


deren Kinetik von *A. Berthoud* und *D. Porret*⁵ untersucht wurde, und deren Mechanismus — unter Ergänzung der Kinetik durch einen zusätzlichen Term — vor einiger Zeit von mir entwickelt worden ist⁶.

Was nun den Mechanismus dieser Induktion betrifft, so scheint mir die „Chemie des NH_2 -Radikals“, wie ich diese an Hand des Verhaltens von Hydrazin und Hydroxylamin zu formulieren suchte⁷, hierfür den Schlüssel zu bieten. Nach der daselbst dargelegten Auffassung ist *Primärschritt* bei *reduktiver* Funktion von Hydroxylamin



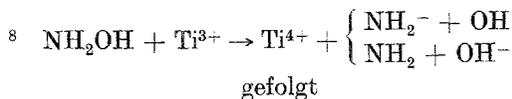
bei *oxydativer* Funktion



Demzufolge gestaltet sich der in Rede stehende

Mechanismus der Induktion

in Gegenwart von Jodion in nachstehender Weise:



einerseits von:

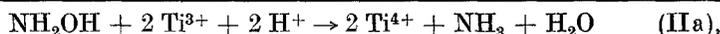
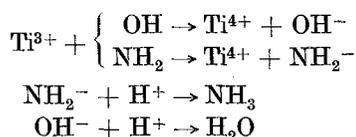
⁴ Vorliegen von Hydroxylammoniumion in saurer Lösung von Hydroxylamin sei bei dieser Erörterung, die lediglich der Bloßlegung der sich verzweigenden Reaktionslinien gilt, der größeren Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt; das gleiche gilt im folgenden für den Partner NH_3 .

⁵ *Helv. Chim. Acta* **17**, 32 (1934). — Stöchiometrie von (I) ist nur unter gewissen Aciditätsverhältnissen exakt gewährleistet [*G. S. Deshmukh* und *Krishna Kumari*, *Z. anorg. Chem.* **273**, 272 (1953)]. — Ob gelegentliche Nebenreaktionen nicht auf Umsetzungen zurückzuführen sind, die bei der hier behandelten Induktion in erhöhtem Ausmaße in Erscheinung treten, bleibe dahingestellt.

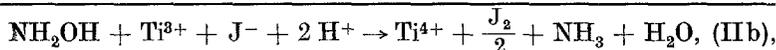
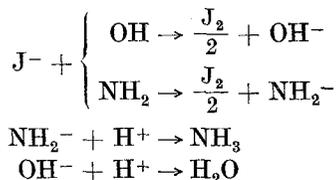
⁶ *Mh. Chem.* **85**, 441 (1954).

⁷ *Mh. Chem.* **84**, 527 (1953).

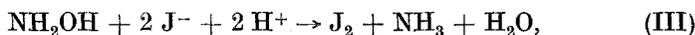
⁸ Von Hydrolyse des vierwertigen Titans sei abgesehen; siehe Anm. 4.



andererseits von:



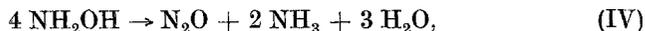
das heißt, neben (IIa) verläuft *Umsetzung zwischen Hydroxylamin und Jodion*:



denn $2 (\text{IIb}) \rightarrow (\text{IIa}) + (\text{III})$.

Die dem Hydroxylamin entstammenden Radikale NH_2 und OH sind es demnach, die bei gleichzeitiger Gegenwart von Jodion sich zwischen diesem und dreiwertigem Titanion *teilen*; diese Aufteilung ist es, die sich als Induktion kundgibt; dank der von der $\text{NH}_2\text{OH} + \text{Ti}^{3+}$ -Reaktion gebildeten Elektron-Akzeptoren kommt es zur $\text{NH}_2\text{OH} + \text{J}^-$ -Reaktion.

Das gesamte Reaktionsbild ist recht kompliziert, denn die teilweise Identität der Partner in (I) und (III) führt zu gleichzeitigem Verlauf auch der letzteren Reaktion; soweit ebensoviele Jod nach (I) reduziert als Jodion nach (III) oxydiert wird, liegt bruttogemäß Zerfall von Hydroxylamin in Stickstoffoxydul und Ammoniak vor:



mit J_2 bzw. J^- als „Katalysator“.

Man erkennt aus obigen Darlegungen, wie Induktion durch seitens einer Fremdreaction erfolgenden Darbietung von Zwischenstoffen (Radikalen) zustande kommt, die ansonsten nicht (oder kaum) zur Verfügung stehen.