

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -195,5^{\circ}$ in Pyridin ($c = 1,6$); *B. Helferich*⁵: -165° ; Schmp. 152° (Zers.).

p-Toluidin-N-D-fruktosid

Ansatz: 6 g Fruktose und 4,6 g *p*-Toluidin werden, wie oben beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Rohausbeute 4,09 g (45,8% d. Th.).

Büschelige Stäbchen aus absol. Alkohol-Tierkohle, Schmp. 155 bis 156° .

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 58,00, H 7,06, N 5,20.

Gef. C 58,30, H 7,22, N 5,20.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -190,4^{\circ}$ in Pyridin ($c = 1$) (*C. P. Barry*⁶ $-198,2^{\circ}$; Schmp. 138°).

Für die Ausgangsstoffe danke ich der Laevosan-A. G., Linz (Chem.-pharmaz. Industrie, Franck u. Dr. Freudl), für die Förderung der Arbeiten dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *A. Zinke*, bestens.

Über selbsttätige Autoxydationshemmung. II

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Abel*

(Eingegangen am 18. März 1957)

Vor kurzem¹ habe ich in Autoxydation alkalischer Hydrazinlösung² einen Fall selbsttätiger Autoxydationshemmung aufgezeigt und habe darzulegen versucht, in welcher Weise sich hier solche Hemmung experimentell zu äußern vermag: der Verlauf der Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Alkalikonzentration durchschreitet einen Maximalwert. In Anbetracht der wenig zahlreichen exakt-kinetischen Untersuchungen auf dem Gebiete der Autoxydation war ich bei Durchsicht der Literatur vorerst nur dieser einen Untersuchung begegnet, die die genannte Erscheinung klar nachweisen ließ. Nun sind mir inzwischen prinzipiell gleichartige Ergebnisse einer weiteren Experimentaluntersuchung bekannt geworden, und ich möchte hierüber, wenn auch nur in aller Kürze, berichten, zumal hier in Gegensatz zu dem vorerwähnten Fall nicht alkalisches, sondern — analytisch — saures System vorliegt und infolgedessen das aus dem Widerstreit entgegengesetzter Abhängigkeiten sich ergebende Extrem sich nicht als Maximum, sondern als Minimum auswirkt.

Es handelt sich um Autoxydation von Ferrochlorid in Essigsäure und Acetat (vornehmlich Kalziumacetat) enthaltender Pufferlösung³.

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

¹ Mh. Chem. 88, 421 (1957).

² *E. C. Gilbert*, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2744 (1929).

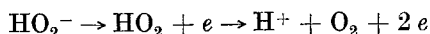
³ *A. Chrétien* und *R. Rohmer*, Recherches sur l'oxydation par l'air des sels de fer bivalent, Ann. Chim. XI. Serie 18, 267 (1943).

Die in Hinblick auf die Autoxydationsgeschwindigkeit gegensätzlichen Einflüsse sind, wie in der oben erwähnten Arbeit, auch hier primär an OH^- -Ion gebunden, sekundär aber im vorliegenden Falle, und zwar ersichtlicher Weise in umgekehrter Richtung, an den jeweiligen Gehalt an Essigsäure, gleiche Pufferung durch Acetat vorausgesetzt. Ausgehend von reiner Acetatlösung wird bei Zusatz von Essigsäure *zunächst* die OH^- -Ion-Katalyse⁴ der Autoxydation zurückgedrängt, ohne daß die hierdurch eintretende Oxydationsverlangsamung überkompensiert würde durch die Oxydationsbeschleunigung, die der Zurückdrängung der reduktiven Funktion zwischenzeitlich gebildeten Wasserstoffsperoxyds entstammt⁵; dieser letztere — beschleunigende — Einfluß vermag erst bei *höheren* Konzentrationen von Essigsäure zu überwiegen, und dann in steigendem Maße mit steigender Säurekonzentration. Auf diese Weise kommt es im Verlaufe der Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit vom CH_3COOH -Gehalt zu einem Geschwindigkeits*minimum*. Das nachfolgende Beispiel⁶ illustriert dieses Verhalten.

$(\text{FeCl}_2) = 0,142 \text{ Mol/l}; (\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,36 \text{ Mol/l}.$
50° C

$(\text{CH}_3\text{COOH}) \text{ Mol/l}$	Betrag der Ferrosalzoxydation Prozente nach einer Reaktionsdauer von		
	1 Std.	2 Stdn.	3 Stdn.
0,0	78,2	87,1	90,7
1,19	71,4	84,3	89,3
2,50	65,0	81,4	87,2
3,68	68,2	82,9	87,0
5,47	74,3	84,3	88,9
7,20	80,0	87,1	91,4
9,50	87,5	92,1	95,0

Auf dem gleichen Effekt beruht der bemerkenswerte Befund der Autoren, wonach, unter sonst übereinstimmenden Verhältnissen, die Oxydationsgeschwindigkeit unter den vorliegenden Versuchsbedingungen mit *steigendem* Ferrosalzgehalt *abnimmt*⁷; die Ursache ist nahelegend: die reduktive Wirksamkeit von H_2O_2 ist der Ferriionkonzentration proportional, und daher tritt die — hemmende — Autoxydationsgegenreaktion



⁴ Daneben ist Cl^- -Katalyse anzunehmen.

⁵ Über weitere Details siehe die in Anm. 1 zitierte Publikation.

⁶ Entnommen der graphischen Darstellung, l. c. S. 273, Fig. 4.

⁷ Z. B. zu gleichem Zeitpunkte, von 92% des möglichen Oxydationsausmaßes zu nur 58% bei Steigerung des FeCl_2 -Gehaltes von 0,071 auf 0,575 Mol/l [$(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,77; (\text{CaAz}_2) 0,36 \text{ Mol/l};$ Reaktionsdauer 2 Stdn.; 50° C].

in um so weitgehendem Umfange in Erscheinung, je höher, *ceteris paribus*, die Konzentration an Ferrisalz zu werden vermag; der zeitliche Verlauf der Fe^{2+} -Oxydation weicht aus gleichem Grunde von Monomolarität erheblich ab.

Bei der Bedeutung, die gelegentlich auch in technischer Hinsicht der Autoxydation von der Ferro- zur Ferristufe durch Luft oder Sauerstoff zukommt, verdient die in Rede stehende sehr sorgfältige und ausführliche Experimentaluntersuchung gewiß Beachtung; die vorliegende Notiz will auch diesem Zwecke dienen⁸.

⁸ Die seit langem bekannte Erscheinung [*J. W. McBain*, *J. Physic. Chem.* **5**, 623 (1901)], daß sich Ferrosulfat weit langsamer autoxydiert als Ferrochlorid — Wegfall von Chlorionkatalyse — wird von den Autoren bestätigt.

Bemerkungen zu neuerer Literatur über Autoxydation

(Kurze Mitteilung)

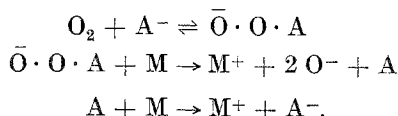
Von

E. Abel*

(Eingegangen am 20. Mai 1957)

I

Im Rahmen des mehrfach diskutierten Autoxydationsmechanismus¹, wonach dessen primärer Schritt in electron transfer an das O_2 -Molekül bestehe, bei gleichzeitiger Anlagerung des seines Elektrons beraubten Elektronsenders X an die solcherart entstandene $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{A}$ Gruppe, war vorauszusehen, daß es zu Anionkatalyse² der sich gemäß nachfolgendem Schema monomolar — und nicht anderenfalls bimolar — autoxydierenden Molgattung M dann kommen dürfte, wenn X ein nicht selbst der Autoxydation unterworfenen, im Sinne des genannten Primärschrittes reagierendes Anion A^- wäre:



In der Tat konnten Autoxydationsreaktionen aufgezeigt werden, in denen vor allem Hydroxylion, dann aber offenbar auch Sulfition, Bisulfition, Chlorion, Oxalatoion, Bithiosulfation, Phosphorsäure-Ion, Cyan-

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

¹ Siehe etwa *Mh. Chem.* **85**, 227 (1954); zusammenfassende Darstellung *Z. Elektrochem.* **59**, 903 (1955).

² *Mh. Chem.* **87**, 113 (1956). — Die zur Reduktion $\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ führenden weiteren $\text{M} \rightarrow \text{M}^+$ -Oxydationsschritte seien der Kürze halber nicht verzeichnet.