

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE OXYDASENARTIGEN
WIRKUNGEN GEWISSE R METALL-
KOMPLEXSALZE. X.

Von Yuji SHIBATA und Kazuo YAMASAKI.

Eingegangen am 23. Juni, 1934. Ausgegeben am 28. Juli, 1934.

Im Jahre 1918 wurde von K. Shibata und Y. Shibata eine interessante Beobachtung über das oxydaseartige Verhalten gewisser Metallkomplexsalzen angestellt, und seither wurde eine Reihe von experimentellen, insbe-

sondere reaktionskinetischen Untersuchungen dieser Erscheinung von den genannten Autoren und ihren Mitarbeitern⁽¹⁾ vielfach mitgeteilt.

Die Substrate, die bisher in diesbezüglichen oxydativen Versuchen gebraucht wurden, waren immer Polyphenole, deren OH-Gruppen sich besonders leicht von Metallkomplexsalzen angreifbar erwiesen. In vorliegender Arbeit wird aber die Oxydation von einem Aminophenol, d.h. N-methyl-p-aminophenolsulfat (Metol), durch verschiedene Komplexsalze von Kobalt und Chrom näher studiert.

Da die wässrige Lösung des Metols (N-methyl-p-aminophenolsulfat) merklich sauer reagiert und das Oxydationsvermögen von Metallkomplexsalzen durch Säuren stark verzögert wird, so wurden die Versuchsgemische mit einer Pufferlösung von $pH=9.4$ versetzt, um die Lösung schwach alkalisch reagieren zu lassen.

Wie weiter unten im experimentellen Teil angegeben, absorbiert die schwach alkalisch gemachte Metollösung an sich selbst den Sauerstoff und durch Versetzung eines Komplexsalzes wird diese Autoxydation im Gegensatz zum Falle gewöhnlicher Polyphenole, vielmehr mehr oder minder gehemmt, indem etwaige Niederschläge immer zwischen Metol und Komplexsalze gebildet werden. Dabei ist es sehr interessant zu bemerken, dass die Intensität dieser verzögernden Wirkung der Metallkomplexsalze auf die Autoxydation des Metols in ganz gleicher Reihenfolge zu der beschleunigenden bei der Oxydation von Polyphenolen steht; nämlich wirken solche Komplexsalze, welche auf Polyphenole am stärksten oxydativ wirksam sind, auch am bedeutendsten verzögernd auf die Autoxydation von Metol.

(1) 1. Y. Shibata und K. Shibata, Untersuchungen über die oxydasenartigen Wirkungen gewisser Metallkomplexsalze. *J. Chem. Soc. Japan*, **41** (1920), 35; *Acta Phytochimica*, **4** (1929), 363.

2. K. Shibata, Über die Wirkungsmechanismus der oxydoreduktiven Enzyme. *Acta Phytochimica*, **4** (1929), 373.

3. Y. Shibata u. H. Kaneko, Kinetik der katalytischen Oxydation durch gewisse Metallkomplexsalze. *J. Chem. Soc. Japan*, **43** (1922), 833; *Chem. Abst.*, **17** (1923), 2811.

4. Y. Shibata u. H. Kaneko, Hydroperoxydzersetzung durch gewisse Metallkomplexsalze. *J. Chem. Soc. Japan*, **44** (1923), 166; *Chem. Abst.*, **17** (1923), 2812.

5. H. Kaneko, Eigenschaften der wässrigen Lösungen einiger Kobaltkomplexsalze. *J. Chem. Soc. Japan*, **48** (1927), 391; **49** (1928), 380; **54** (1933), 259.

6. A. Watanabe, Jodidoxydation durch Metallkomplexsalze. *J. Chem. Soc. Japan*, **49** (1928), 476; *Chem. Abst.*, **22** (1928), 3431; Über die vitale Oxydation der Pflanzenzellen mit den Kobaltaminkomplexsalzen. *Japanese J. of Botany*, **4** (1928), 31.

7. Y. Shibata u. R. Tsuchida, Studies on Asymmetric Oxidation, I. (prelim. note). This Bulletin, **4** (1929), 142.

8. Y. Shibata, Y. Tanaka, u. S. Goda, Studies on the Asymmetric Oxidation, II. This Bulletin, **6** (1931), 210.

9. Y. Shibata u. S. Goda, The Action of Light on Catalytic Oxidation by Some Metallic Complex Salt. This Bulletin, **6** (1931), 217.

Von dieser Tatsache aus, kann man wohl den Schluss anziehen, dass für die oxydationskatalytische Wirkung von Metallkomplexsalzen eine vorübergehende Vereinigung zwischen denselben und den Substraten erforderlich ist, und zwar ergeben die Metallkomplexe desto leichter die Molekülverbindungen mit dem Substrat, je stärker sie oxydierend einwirken vermögen. Da aber solche Molekülverbindungen zwischen Kobaltkomplexe und Metol unlöslich sind und folglich sofort vom Reaktionskreis ausgeschieden werden, so scheint es, dass die stärksten Oxydatoren für Phenole gerade die bedeutendste Hemmung der Autoxydation von Metol bewirken.

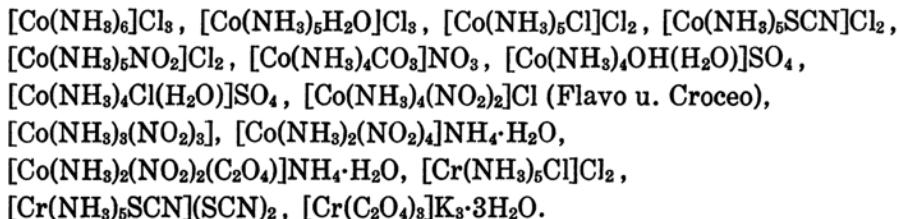
Weiterhin wurde die Beeinflussung der in Betracht kommenden Vorgänge durch einige Substanzen studiert, welche auf die katalytischen Oxydation der Phenole durch Kobaltkomplexe immer hemmend einwirken, so z. B. Chromkomplexe,⁽²⁾ Kaliumcyanid und Hydroxylamin.

Beschreibung der Versuche.

Der Sauerstoffverbrauch wurde mit zwei Warburgschen Manometern messend verfolgt. Die Volumen der beiden Reaktionsgefässe betrugen je 50.8 c.c. und 50.7 c.c., und diese zwei Manometern wurden gänzlich ins Wasser der Thermostat (25°C.) eingetaucht, um den Temperatureinfluss auf Gasvolumen möglichst gut auszuschliessen.

Als Sperrflüssigkeit diente wie gewöhnlich die Brodielösung und die Schüttelungszahlen des Apparates war 50/min. .

Das käufliche N-methyl-p-aminophenolsulfat (Metol) wurde aus Wasser zweimal umkristallisiert, während die unten bezeichneten Metallkomplexsalze von den Autoren selbst bereitet wurden.



Das Gemisch von NH_4OH (0.046 N) und NH_4Cl (0.050 N) zu gleichen Teilen wurde als Pufferlösung (pH 9.4) verwendet.

(2) Chromkomplexe sind im allgemeinen sehr beständig in wässerigen Lösungen und oxydativ unwirksam. Wenn solche Komplexe vorher der Substratlösung zugesetzt wird, dann wird das Oxydationsvermögen von der nachher zugefügten wirksamen Komplexsalze bedeutend gehemmt. (Siehe Y. Shibata und K. Shibata, loc. cit.)

(I) Autoxydation von N-methyl-*p*-aminophenolsulfat; Kontrollversuch.

Das Versuchsgemisch bestand aus:

Substrat	1/500 M.	2 c.c. } 30%ige KOH (in Einsatz)	1 c.c. } Hauptraum
Pufferlösung			2 c.c. } Wasser

(II) Sauerstoffaufnahme von Metollösung in Gegenwart von Komplexsalzen. (Siehe Tabelle 1 und Abb. 1 u. 2.)

Versuchsgemisch:

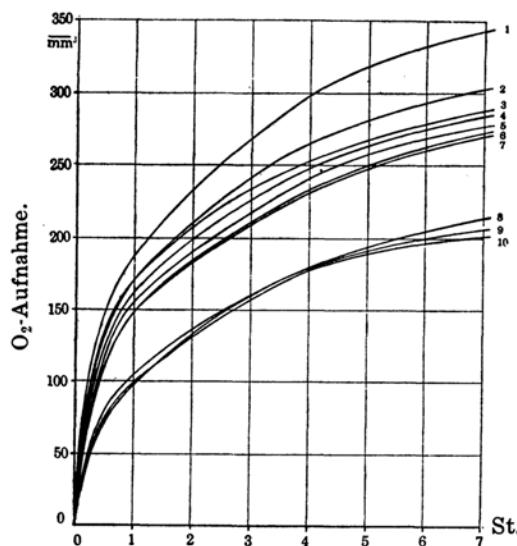
Substrat	1/500 M.	2 c.c. } 30%ige KOH (in Einsatz)	1 c.c. } Hauptraum
Pufferlösung			2 c.c. } Komplexsalzlösung

Tabelle 1.

Zeit	Metol	Metol+Komplexsalz															
		(1) ⁽⁴⁾	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
St. 1/2	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³
	153	141	135	141	141	120	126	74	86	86	125	137	139	151	137	165	157
1	190	179	179	169	157	155	151	97	103	97	151	153	163	161	186	187	191
1 1/2	209	191	188	175	171	161	162	115	118	114	165	172	171	173	204	204	216
2	228	209	208	193	183	181	178	136	135	129	181	190	191	190	221	222	238
2 1/2	251	228	220	209	204	199	196	148	148	146	198	208	202	216	242	243	258
3	270	242	234	227	218	210	209	162	161	159	212	220	216	224	256	260	278
3 1/2	286	255	244	238	230	224	220	172	173	—	224	230	232	238	272	276	286
4	298	266	252	248	242	—	233	180	180	—	232	240	242	248	286	290	304
4 1/2	312	276	260	258	250	244	242	188	187	186	240	246	252	254	296	300	315
5	320	282	270	266	256	252	250	194	191	192	246	254	258	262	—	—	324
5 1/2	328	287	274	272	268	259	256	200	197	194	—	258	266	266	—	—	330
6	334	294	282	—	272	263	260	205	203	196	—	264	270	274	320	326	336
6 1/2	340	300	286	—	274	268	268	210	204	198	—	266	—	276	326	331	242
7	343	302	288	286	278	272	270	—	205	201	262	270	278	278	330	334	344

(3) Mit Ausnahme von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/800 M.

(4) Diese Nummer sind dieselben wie die in den Kurven in Abb. 1 und 2 angegebenen.

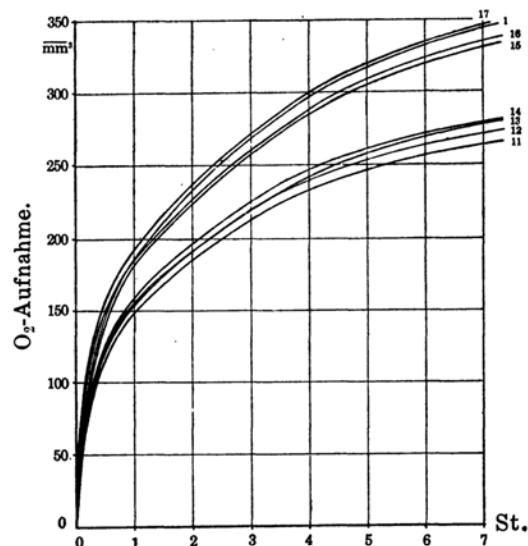


Kurve. 1. Substrat + Pufferlösung.
(Kontrollversuch).

2-17. Oxydation in Gegenwart von
Komplexsalze.

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{NH}_4$
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, Flavo.
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, Croceo.
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{NO}_3$
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$
10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4$

Abb. 1.



- Kurve. 11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}]\text{Cl}_2$
 12. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]\text{NH}_4$
 13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$
 14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$
 15. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{SCN}](\text{SCN})_2$
 16. $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$
 17. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
 1. Kontrollversuch.

Abb. 2.

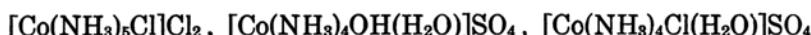
Durch Hinzufügen von Kobaltkomplexsalz zur Substratlösung tritt ein sofortiger Farbenumschlag ins Braun ein und nach einigen Stunden wird schwarzer Niederschlag gebildet. Bemerkenswert ist hierbei, dass die Sauerstoffaufnahme dieser Reaktionsgemische immer geringer ist als die des Kontrollversuchs.

Der eben erwähnte schwarze Niederschlag ist pulverig, leicht löslich in Alkali und konz. Ammoniak, schwer in heißen Schwefelsäure und Salpetersäure und unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Der Niederschlag enthält Kobalt und Stickstoff, dessen Anwesenheit durch Erhitzen mit Natronkalk nachgewiesen wurde. Es ist also höchst wahrscheinlich, dass diese Niederschläge aus den unlöslichen Molekülverbindungen zwischen den Kobaltkomplexsalzen und dem Substrat bestehen. Da ein Teil der Sub-

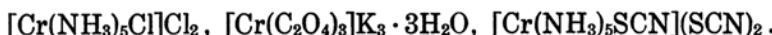
stratmenge auf diese Weise von der Lösung entzogen wird, so macht es sich ganz verständlich, dass die Sauerstoffaufnahme der Metollösung durch Zusatz von Kobaltkomplexen immer geringer wird als die des Kontrollversuchs.

Nach der Grösse der beobachteten Sauerstoffaufnahme werden die untersuchten Komplexsalze in 3 Gruppen eingeteilt.

(a) Die Kobaltkomplexsalze, die beim Zusammenbringen mit Metollösung die Fällung schon nach 1/2-1/3 Stunden verursachen. Die Sauerstoffabsorption dieser Gemische sind immer sehr gering, trotzdem die Komplexe dieser Art als die stärksten Oxydatoren auf Polyphenole galten.⁽⁶⁾



(b) Die Chromkomplexsalze, welche beim Zufügen zu Metollösung keinen Niederschlag ergaben und deswegen ihre Sauerstoffaufnahmen ungefähr gleich mit der des Kontrollversuchs sind.



(c) Diejenigen Kobaltkomplexsalze, welche nach bisherigen Untersuchungen als schwache Oxydatoren klassifiziert wurden, scheinen auch in jetzigem Falle nur eine geringe Bindungskraft gegen das Substrat zu zeigen, so dass die Fällung erst nach etwa 2-4 Stunden zur Erscheinung kommt und die Sauerstoffaufnahme dementsprechend wenig gehemmt wird.

(III) Die Einflüsse von einigen Substanzen, die auf die Oxydationswirkung der Komplexsalze hemmend einwirken.

Genau so wie bei Oxydationsenzymen, erleiden die Metall-Komplexsalze die Hemmung von ihren Wirkungen durch verschiedene Substanzen, wie Säuren, Cyanide, Sublimat, Hydroxylamin u. a. Hier sollen die Einflüsse der Anwesenheit solcher Verbindungen auf die in Frage kommenden Vorgänge näher untersucht werden.

(a) Einfluss der oxydativ unwirksamen Chromkomplexsalze.

Wenn man die Kobaltkomplexsalzlösung mit einem oxydativ unwirksamen Chromkomplexsalze versetzt und alsdann dieses Gemisch zur Metollösung zufügt, wird die Wirkung des Kobaltsalzes um so mehr unterdrückt, je grösser ist die Menge des zugefügten Chromsalzes. Siehe Tabelle 2 und Abb. 3.

Versuchsgemisch :

Chromkomplexsalz wurde in Kobaltkomplexsalzlösung gelöst.

Substrat	1/500 M.	2 c.c. } 1 c.c. }	Hauptraum
30%ige KOH (in Einsatz)			

(6) Shibata u. Kaneko, loc. cit.

- Pufferlösung
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 M. 2 c.c. }
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 od. 1/800 M. } 2 c.c. } Ansatzbirne

Tabelle 2.

Zeit	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	
	1/400 M.	1/800 M.
St.	mm ³	mm ³
1/2	115	93
1	127	107
1 1/2	153	125
2	163	142
2 1/2	183	157
3	196	169
3 1/2	208	180
4	218	190
4 1/2	224	194
5	232	202
6	236	210
6 1/2	242	212
7	244	214

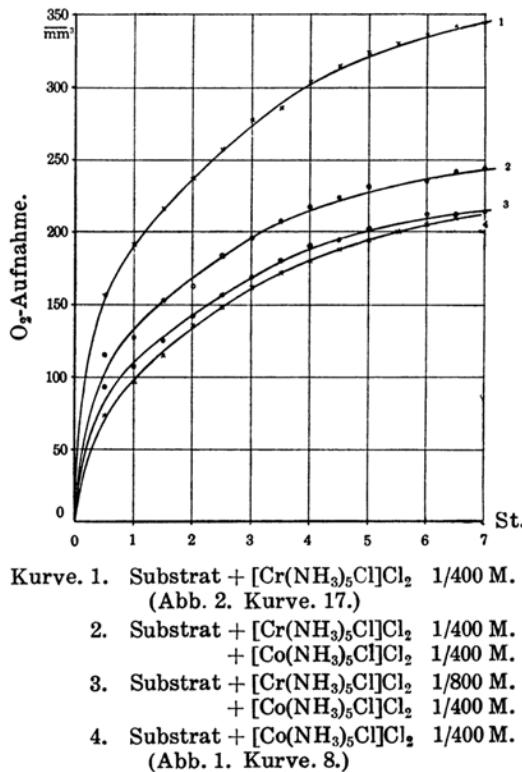


Abb. 3.

(b) Kaliumcyanid.

Da die wässrige Lösung des KCN ziemlich stark alkalisch ist und Metollösung selbst sauer reagiert, so verwendet man in diesem Falle keine Pufferlösung. Die Konzentration des KCN ist 1/100, 1/200, und 1/400 M.

Versuchsgemisch :

- Substrat 1/500 M. 2 c.c. } Hauptraum
- 30%ige KOH (in Einsatz) 1 c.c. } 1 c.c. }
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 M. 2 c.c. } Ansatzbirne
- KCN 2 c.c. }

Im Kontrollversuch wurde an Stelle der Komplexsalzlösung reines Wasser angewandt. Die hemmende Wirkung des Kaliumcyanides steht der von Chromsalzen merklich nahe. Siehe Tabelle 3 und Abb. 4.

Tabelle 3.

Zeit	Metol			Metol+[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂		
	KCN			KCN		
	1/100 M.	1/200 M.	1/400 M.	1/100 M.	1/200 M.	1/400 M.
St.	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³
1/4	100	32	-10 ⁽⁶⁾	65	20	-2
1/2	165	129	-4	125	79	4
1	181	169	6	127	111	77
1 1/2	205	180	10	141	-	103
2	231	195	16	155	125	105
2 1/2	257	215	22	175	135	113
3	278	238	30	190	149	125
3 1/2	298	258	38	202	166	139
4	310	270	44	218	169	151
4 1/2	324	280	48	224	178	155
5	328	288	62	232	188	169
5 1/2	340	298	69	238	196	178
6	342	304	82	244	198	182
6 1/2	350	310	92	246	204	190
7	354	310	113	254	208	198

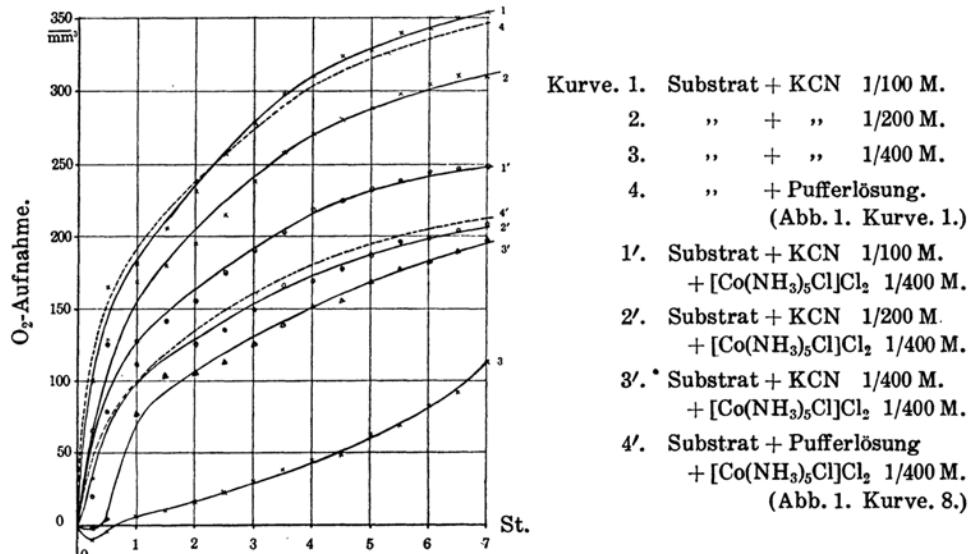


Abb. 4.

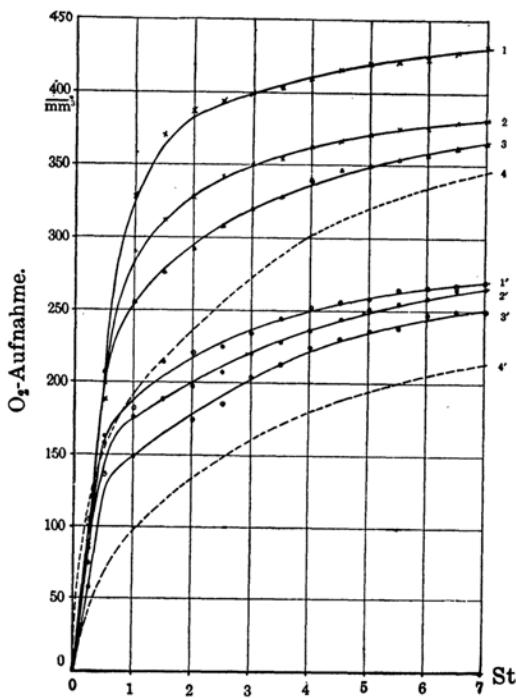
(6) Die Konzentration von H₂SO₄ im Substrat ist 1/250 N. und grösser als die von KCN 1/400 M., also wird diese Druckzunahme durch Entwicklung von HCN-Gas verursacht. Dadurch wird auch die spätere Sauerstoffabsorption scheinbar herabgesetzt.

(c) Hydroxylamin.

Die Konzentration von Hydroxylaminhydrochlorid ist 1/100, 1/250, und 1/500 M. Siehe Tabelle 4 und Abb. 5.

Tabelle 4.

Zeit	Metol			Metol + $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$		
	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$			$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$		
	1/100 M.	1/250 M.	1/500 M.	1/100 M.	1/250 M.	1/500 M.
St.	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³	mm ³
$\frac{1}{4}$	100	87	105	85	75	58
$\frac{1}{2}$	199	188	207	163	159	137
1	329	290	265	176	182	149
$1\frac{1}{2}$	370	313	276	214	188	—
2	387	328	292	220	197	176
$2\frac{1}{2}$	394	342	308	224	207	185
3	399	350	320	234	220	203
$3\frac{1}{2}$	403	354	329	244	228	212
4	410	362	340	252	236	224
$4\frac{1}{2}$	416	366	346	255	244	230
5	420	371	350	258	251	236
$5\frac{1}{2}$	420	375	354	265	255	238
6	423	375	357	265	259	247
$6\frac{1}{2}$	427	379	362	267	265	249
7	430	381	365	269	265	249



- Kurve. 1. Substrat + Hydroxylaminhydrochlorid 1/100 M.
 2. Substrat + Hydroxylaminhydrochlorid 1/250 M.
 3. Substrat + Hydroxylaminhydrochlorid 1/500 M.
 4. Substrat + Pufferlösung
 (Abb. 1. Kurve. 1.)
 1'. Substrat + Hydroxylaminhydrochlorid 1/100 M.
 + $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 M.
 2'. Substrat + Hydroxylaminhydrochlorid 1/250 M.
 + $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 M.
 3'. Substrat + Hydroxylaminhydrochlorid 1/500 M.
 + $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 M.
 4'. Pufferlösung
 + $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 1/400 M.
 (Abb. 1. Kurve. 8.)

Abb. 5.

Versuchsgemisch :

Substrat	1/500 M.	2 c.c.	Hauptraum
30%ige KOH (in Einsatz)		1 c.c.	
Hydroxylaminhydrochlorid		1 c.c.	
Pufferlösung		2 c.c.	Ansatzbirne
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	1/400 M.	2 c.c.	
(im Kontrollversuch reines Wasser)			

Durch Zusatz von Hydroxylamin wird die Sauerstoffabsorption der Metollösung stark vermehrt, während die Hemmung der letzteren durch Kobaltkomplexe von der Menge des zugesetzten Hydroxylamin stets unabhängig ist. Die Erklärung für diese unerwartete Erscheinung könnte man vielleicht darin finden, dass irgendeine Molekülverbindung zwischen Hydroxylamin und Metol gebildet wird und diese letztere auf die Autoxydation des Metols beschleunigend einwirkt.

Zur Kontrolle wurde Hydroxylamin zu solchen Lösungen zugefügt, die einmal nur Pufferlösung und andermal Puffer und Komplexsalz zugleich enthalten; jedoch bei diesen beiden Fällen wurde keine Sauerstoffabsorption beobachtet.

Zusammenfassung.

1. Die Einflüsse von verschiedenen Kobalt- und Chromkomplexsalzen über die Autoxydation des N-methyl-*p*-aminophenolsulfat (Metol) wurden durch die Messung von absorbiertem Sauerstoff untersucht.
2. In Gegenwart von Kobaltkomplexsalzen wird die absorbierte Sauerstoffmenge im allgemeinen bedeutend herabgesetzt; also wird die Autoxydation des Metols durch Kobaltkomplexsalze scheinbar gehemmt und zwar wirkt auf die Sauerstoffaufnahme der Metollösung der stärkste Oxydator für Polyphenole (z.B. [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, [Co(NH₃)₄Cl(H₂O)]SO₄ u.a.) am bedeutendsten und der schwächste Oxydator für Polyphenole (z.B. [Co(NH₃)₆]Cl₃) am geringsten hemmend ein.
3. Chromkomplexsalze, die sich bei der Oxydationsbeschleunigung von Polyphenolen fast unwirksam aufweisen, verhalten sich in diesem Falle gleichfalls indifferent.
4. Gewisse Substanzen, die auf die katalytische Wirkung der Kobaltkomplexsalze bei der Oxydation von Polyphenolen hemmend einwirken, zeigen hier auch ähnliches Verhalten; so z.B. durch Zusatz von Chromkomplexsalzen oder Kaliumcyanid wird die Hemmungswirkung der Kobaltkomplexe auf die Metoloxydation mehr oder minder deutlich beseitigt.

5. Hydroxylamin verhält sich hierbei etwas sonderlich ; nämlich wird die Autoxydation der Metollösung in seiner Gegenwart stark beschleunigt, während deren Hemmung durch Kobaltkomplexe dadurch kaum beeinflusst wird.

*Chemisches Institut,
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*
