

heraus. Sie ist eine der sieben Assoziationen, die die «Union Internationale de Géodésie et Géophysique» bilden. An Kongressen und Symposia ermöglicht diese Organisation den persönlichen Kontakt zwischen den Forschern aller Länder und trägt dadurch wesentlich zum Fortschritt der Vulkanologie bei.

Riassunto

L'autore mette in evidenza che gli studi vulcanologici hanno avuto negli ultimi decenni un notevole impulso in seguito alla sempre più perfezionata attrezzatura scientifica

degli osservatori vulcanologici e soprattutto per il progresso degli studi geologici, petrografici, geofisici e geochimici.

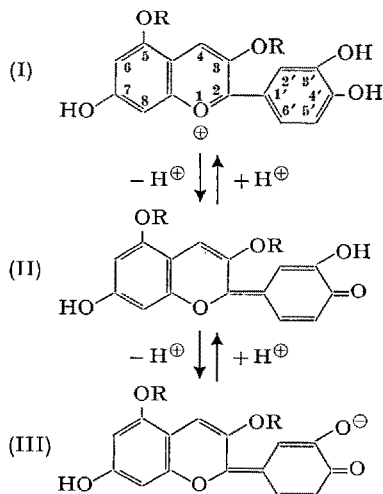
Egli illustra i più importanti risultati (ottenuti) riguardanti principalmente l'origine dei magmi (primario ed anatettico), il meccanismo delle eruzioni, la distribuzione geografica dei vulcani e delle «serie magmatiche» e gli intimi rapporti fra fenomeni vulcanici e fenomeni tettonici.

Da questo quadro risulta che il vulcanismo deve essere considerato come un processo di degassazione della Terra e che la recente applicazione di metodi di ricerca fisici e chimici contribuisce all'ulteriore progresso della vulcanologia, la quale rimane essenzialmente una scienza geologica.

Vorgänge bei pH-Änderung und bei Belichtung eines Anthocyanidins

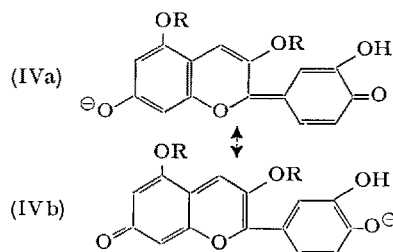
Von H. KUHN und W. SPERLING

Nach WILLSTÄTTER¹ und KARRER² beruhen die Farbunterschiede von roten und blauen Blüten auf pH-Unterschieden in den Zellsäften der Blütenblätter; es wird angenommen, dass in saurer Lösung das rote Kation (I), in neutraler Lösung die violette chinoide Form (II) und in alkalischer Lösung das blaue Anion (III) auftritt:



Andererseits ist nach ROBINSON³ die blaue Farbe der Blütenblätter auf eine Adsorption der Anthocyane an kolloidale Teilchen in den Zellsäften zurückzuführen; nach SHIBATA⁴ beruht sie auf dem Vorliegen von Metallkomplexen der Anthocyane, und Komplexe des Eisens und Aluminiums mit Anthocyanen konnten kürzlich von BAYER⁵ eindeutig nachgewiesen werden. Somit kann aus dem Verhalten wässriger oder alkoholisch-wässriger Lösungen von Anthocyanen oder Anthocyanidinen bei pH-Änderung nicht ohne weiteres auf das Verhalten der Anthocyane in den Blütenblättern geschlossen werden. Dennoch ist es von Interesse zu untersuchen, ob die Formen (I), (II) und (III) in Anthocyanidin-Lösungen auftreten und in welchen pH-Bereichen sie zu finden sind.

Es kann als gesichert gelten, dass in stark saurer Lösung die Form (I) vorliegt; die Absorptionsspektren solcher Lösungen sind eingehend untersucht worden⁵⁻⁷. Dagegen fehlen Angaben über die Spektren in neutraler oder alkalischer Lösung und die Angaben über die Farbumschlagbereiche sind widersprechend. So existiert die Form (II) nach FIESER⁸ im pH-Bereich 7 bis 8, nach BAYER⁵ liegt sie schon bei pH 4,45 vor und nach KLAGES⁹ tritt eine neutrale Form nicht auf. Auf Grund des Elektronengasmodells ist nicht zu verstehen, wie die Form (III) bereits blau sein kann¹⁰, und es liegt daher nahe zu vermuten, dass an Stelle von (III) die Form (IV), welche besser mesomerie-stabilisiert ist (Grenzstrukturen (IVa), (IVb)), auftritt^{9,10},



¹ R. WILLSTÄTTER und A. E. EVEREST, *Liebigs Ann.* **401**, 194 (1913). – R. WILLSTÄTTER und TH. J. NOLAN, *Liebigs Ann.* **408**, 3 (1915). – R. WILLSTÄTTER und E. K. BOLTON, *Liebigs Ann.* **408**, 42 (1915), siehe insbesondere p. 60.

² P. KARRER, ROSE WIDMER, H. HELFENSTEIN, W. HÜRLIMAN, O. NIEVERGELT und P. MONSARRAT-THOMS, *Helv. chim. Acta* **10**, 742 (1927).

³ R. und G. M. ROBINSON, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1605, 1606 (1939).

⁴ K. SHIBATA, Y. SHIBATA und I. KASIWAGI, *J. Amer. chem. Soc.* **41**, 208 (1919).

⁵ E. BAYER, *Chem. Ber.* **91**, 1115 (1958), **92**, 1062 (1959).

⁶ S. A. SCHOU, *Helv. chim. Acta* **10**, 907 (1927). – E. SONDHEIMER und Z. J. KERTESZ, *Analyt. Chem.* **20**, 245 (1948).

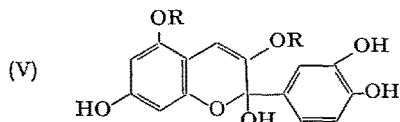
⁷ R. WIZINGER u. CH. MICHAELIDIS, *Helv. chim. Acta* **34**, 1761 (1951).

⁸ L. F. und M. FIESER, *Lehrbuch der organischen Chemie* (Verlag Chemie, Weinheim 1960), p. 962.

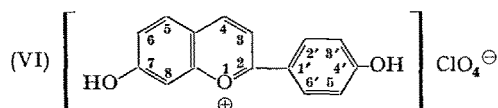
⁹ F. KLAGES, *Lehrbuch der organischen Chemie* (Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1958), Bd. 3, p. 172.

¹⁰ H. KUHN, *Fortschr. Chem. org. Naturst.* **16**, 169 (1958), insbesondere p. 174.

und dass die blaue Farbe der *in vivo* vorliegenden Metallkomplexe ebenfalls auf eine mit (IV) vergleichbare Form zurückzuführen ist¹¹. Nach WILLSTÄTTER¹² sind Anthocyanidine in wässriger Lösung nicht stabil und sollen in farblose Pseudobasen (V) übergehen.



Um das Verhalten der Anthocyanidine in den verschiedenen pH-Bereichen zu untersuchen, wurde als Modells substanz die Verbindung (VI)



gewählt, welche nur die zur Bildung des interessierenden (zu (IV) analogen) Anions notwendigen OH-Gruppen in 4' und 7 Stellung aufweist. Sie ist nach WIZINGER⁷ präparativ leicht zugänglich. Die im folgenden betrachteten Versuche wurden, falls nicht näher beschrieben, in 10%iger Lösung von Methanol in Wasser bei 19°C und bei praktisch konstanter Ionenstärke (0,2 Mol/l) in gepuffertem Medium (Citrat-Phosphat-Borat-Puffer nach TEORELL und STENHAGEN¹³) durchgeführt. Der Methanolzusatz erfolgte zur Erhöhung der Löslichkeit des Farbstoffs.

1. *Allgemeines über das Verhalten von (VI) bei pH-Änderung und bei Belichtung.* Im Bereich unterhalb pH 2 und oberhalb pH 8 sind die Absorptionsspektren vom pH praktisch unabhängig. Abbildung 1 zeigt die Spektren bei pH 1,86 (Kurve 1; Absorptionsmaximum bei 459 mμ) und pH 8,6 (Kurve 2; Absorptionsmaximum bei 537 mμ).

In dem dazwischen liegenden pH-Bereich sind die Lösungen nicht stabil; die anfänglich orange bis violett farbigen Lösungen werden nahezu farblos, nachdem

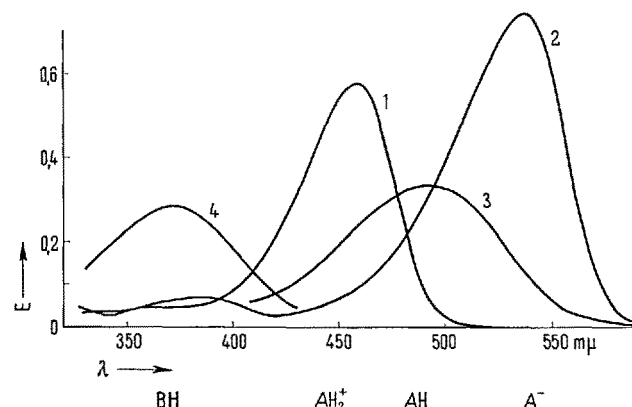
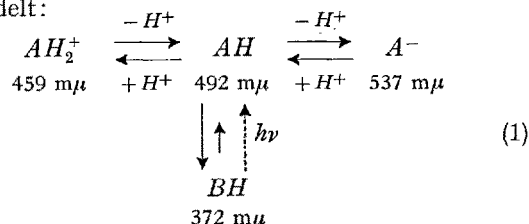


Abb. 1: Absorptionsspektrum von Farbstoff VI in methanolisch wässriger Lösung. Kurve 1: pH 1,86; Bande von Kation AH_2^+ . Kurve 2: pH 8,6; Bande von Anion A^- . Kurve 3: pH 6,5, Messung sofort nach Mischen der sauren Farbstofflösung mit dem Puffer; Bande von neutraler Form AH . Kurve 4: pH 6,5, Messung nach Gleichgewichtseinstellung im Dunkeln; Bande von neutraler Form BH . Konzentration $6,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l, Schichtdicke 2 cm

sie einige Minuten bis Tage, je nach pH, im Dunkeln gestanden haben, und beim Belichten gewinnen sie die ursprüngliche Farbe wieder zurück. Die Vorgänge sind beliebig oft wiederholbar. Unmittelbar nach Zusammengeben der sauren Farbstofflösung mit dem Puffer zeigen die Spektren eine neue Bande bei etwa 492 mμ, welche bei pH 6 besonders deutlich erscheint (Kurve 3). Lässt man die Lösung im Dunkeln stehen, so nimmt das Maximum bei 492 mμ wieder ab, und es baut sich ein Maximum bei 372 mμ auf (Kurve 4).

Es ist anzunehmen, dass das Maximum bei 459 mμ dem Kation AH_2^+ , das Maximum bei 492 mμ der neutralen Form AH und das Maximum bei 537 mμ der alkalischen Form A^- zuzuschreiben ist, wobei AH_2^+ zu Form (I) analog ist, AH zu Form (II) und A^- zu Form (IV). Ferner kann angenommen werden, dass die Formen AH_2^+ , AH und A^- , die als stets im Gleichgewicht miteinander stehend zu betrachten sind, bei einem pH von beispielsweise 6 im Dunkeln allmählich in eine neue Form BH mit Absorptionsmaximum bei 372 mμ, übergehen. Im Licht wird diese Form wieder in das Gleichgewichtsgemisch von AH_2^+ , AH und A^- zurückverwandelt:



Wird die betrachtete Lösung vom pH 6, nachdem sie im Dunkeln gestanden hat und somit vorwiegend die Form BH enthält, angesäuert, so tritt unmittelbar danach keine Änderung des Spektrums auf, allmählich verschwindet jedoch die Bande bei 372 mμ und das für die Form AH_2^+ charakteristische Spektrum erscheint. Das im Dunkeln im Verlauf einiger Stunden sich einstellende Gleichgewicht zwischen BH und AH_2^+ steht somit in stark saurer Lösung ganz auf der Seite von AH_2^+ , bei pH 6 auf der Seite von BH . Wird eine Lösung, die vorwiegend die Form BH enthält, alkalisch gemacht, so wird unmittelbar danach oberhalb pH 7 eine Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen beobachtet (bei pH 9 liegt es bei 435 mμ) und eine Verbreiterung der Bande festgestellt, was offenbar darauf beruht, dass oberhalb pH 7 mehrere zu BH konjugierte Basen gebildet wer-

¹¹ Wie von BAYER⁵ nachgewiesen werden konnte ist in diesen Komplexen das H-Atom der OH-Gruppe in 3' durch ein Metallatom ersetzt, das mit dem O-Atom in 4' eine Chelatbrücke bildet. Bei kovalenter Schreibweise der Bindung zwischen Metallatom und O-Atom in 4, ergibt sich eine Grenzstruktur, die an diesem O-Atom eine positive Ladung trägt; durch Vertauschen von Einfach- und Doppelbindungen geht sie in eine Grenzstruktur über, in der diese Ladung am O-Atom in 7 sitzt. Die beiden Grenzstrukturen liefern wie (IVa) und (IVb) einen je ungefähr gleich grossen Beitrag zum Grundzustand des Moleküls.

¹² R. WILLSTÄTTER, Liebigs Ann. 412, 234 (1917).

¹³ T. TEORELL und E. STENHAGEN, Biochem. Z. 299, 416 (1938).

den. Das Spektrum bleibt dann, auch nach tagelangem Stehen, unverändert, und auch beim Belichten tritt die für die Form A^- charakteristische Absorptionsbande nicht auf. In einer Lösung, die aus einer Lösung von (VI) nach Zugabe der zur Bildung von A^- nötigen Laugenmenge erhalten wird, lässt sich dagegen nach einigen Tagen eine Umwandlung in BH bzw. in die zu BH konjugierten Basen nachweisen. Im alkalischen Medium stellt sich also das Gleichgewicht zwischen BH und den zu BH konjugierten Basen einerseits und AH_2^+ , AH , A^- andererseits nur sehr langsam ein und steht ganz auf der Seite von BH und von den zu BH konjugierten Basen; die photochemische Rückbildung von A^- gelingt im alkalischen Medium nicht.

Um zu bestätigen, dass die Verbindung (VI) im sauren Medium als Kation AH_2^+ , nach der Laugenzugabe von etwa pH 8 an als Anion A^- vorliegt, wurde die Wanderung im elektrischen Feld untersucht. Bei pH 2 wandern die farbigen Ionen zur Kathode, bei pH 8,7 zur Anode.

Zur Feststellung der Acidität von AH_2^+ und AH wurde die Verbindung (VI) mit $n/100$ NaOH schnell titriert. Jeder der durch Kreise markierten Punkte der ausgezogenen Titrationskurve in Abbildung 2 wurde so erhalten, dass man je 15 mg des Farbstoffs in 10 ml Methanol schnell löste, 90 ml Wasser und die durch den Abszissenwert des interessierenden Punktes gegebene Laugenmenge zugab, und den pH bestimmte. Es trat nach Zugabe von einem Äquivalent Lauge und ebenso nach Zugabe von zwei Äquivalenten je ein Sprung in der Titrationskurve auf. Die Feststellung von KLACES⁹, dass man bei Alkalizusatz zu der Lösung des Oxonium-Ions AH_2^+ unter Überspringen der Stufe AH durch Abgabe von zwei Protonen direkt zum Anion A^- gelangt, kann somit in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten spektroskopischen Befund nicht bestätigt werden. Man erkennt, dass die Substanz im Bereich zwischen pH 5 und 7 vorwiegend in der Form AH vorliegt. Aus dem nach Zugabe von $1/2$ bzw. $3/2$ Äquivalenten Lauge erreichten pH-Wert ergeben sich für die Dissoziationskonstanten der Säuren AH_2^+ und AH die Werte

$$K_{AH_2^+} = \frac{[AH][H^+]}{[AH_2^+]} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \quad (2)$$

$$K_{AH} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/l} \quad (3)$$

Bei der Titration unter üblichen Bedingungen tritt nur ein Sprung in der Titrationskurve auf, und zwar nach Zugabe von einem Laugenäquivalent, und bei weiterer Laugenzugabe steigt die Titrationskurve relativ steil an (gestrichelte Kurve in Abb. 2). In diesem Fall hat die im Verlauf der Titration gebildete Form AH Zeit, in die Dunkelform BH überzugehen, die bei weiterem Alkalizusatz nicht mehr in das Anion A^- verwandelt wird, sondern nach und nach in die zu BH konjugierten Basen übergeht.

Um zu einer weiteren Begründung des angenommenen Reaktionsverlaufs (1) zu gelangen, wurden die zeitlichen Veränderungen der Absorptionsspektren im Dunkeln und nach dem Belichten näher untersucht. Abbildung 3 zeigt das Absorptionsspektrum, welches wenige Minuten nach dem Zusammengeben der sauren Farbstofflösung mit einem Puffer vom pH 6,5 erreicht wird (Kurve 1), sowie die Spektren, die 20 min bzw. 5 h später erhalten werden, falls man die Lösung in der Zwischenzeit im Dunkeln stehen lässt (Kurve 2 bzw. 3). Kurve 4 gibt das Spektrum der Lösung, die 5 h im Dunkeln gestanden hatte, nach 5minütigem Bestrahlen mit einer Hg-Spektrallampe wieder.

Es ist zu erkennen, dass alle Kurven durch einen gemeinsamen Punkt bei 423 m μ gehen. Das Vorhandensein eines isosbestischen Punktes bestätigt die Annahme, dass neben den Formen AH_2^+ , AH und A^- , die wie erwähnt als stets im Gleichgewicht miteinander stehend zu betrachten sind und bei gegebenem pH somit

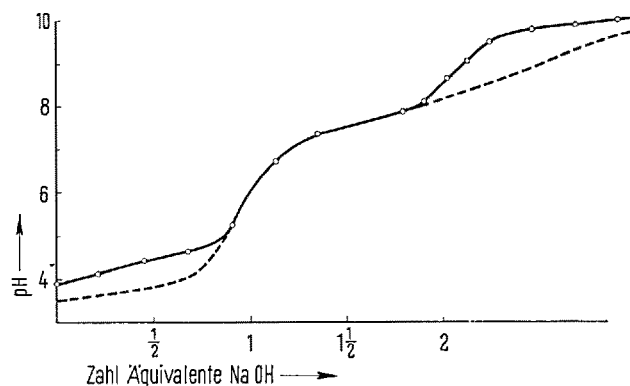


Abb. 2: Titrationskurve von Farbstoff VI. Abszisse: pro Mol Farbstoff zugegebene Zahl Mole Lauge ($n/100$ NaOH in Gemisch von Wasser und 10% Methanol). Ordinate: pH. Ausgezogene Kurve (Kreise): pH-Messung sofort nach Mischen der sauren Farbstofflösung mit dem Puffer. Gestrichelte Kurve: pH-Messung nach Gleichgewichtseinstellung

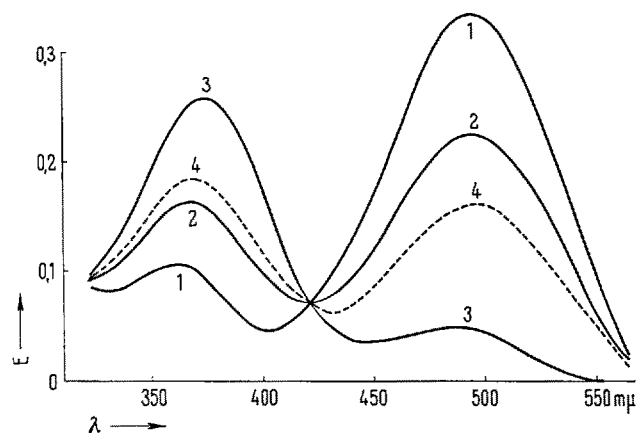


Abb. 3: Absorptionsspektrum des Farbstoffs VI bei pH 6,5. Kurve 1: sofort nach Mischen der sauren Farbstofflösung mit dem Puffer. Kurve 2: 20 min später als Kurve 1. Kurve 3: 5 h später als Kurve 1. Kurve 4: nach Belichten der Lösung Kurve 3
Konzentration $6,9 \cdot 10^{-6}$ Mol/l, Schichtdicke 2 cm

in stets gleichbleibendem Konzentrationsverhältnis auftreten, nur die Form BH an der Absorptionsänderung im Dunkeln und bei der anschliessenden Belichtung beteiligt ist.

Wiederholt man diese Versuche bei einem anderen pH-Wert zwischen 3 und 7, so erscheint wiederum deutlich ein isosbestischer Punkt; die Lage dieses Punktes hängt wie zu erwarten vom pH ab, da das Verhältnis der Konzentrationen von AH_2^+ , AH und A^- pH-abhängig ist; man findet, dass der isosbestische Punkt jeweils an der Stelle liegt, wo man ihn auf Grund der Absorptionsspektren der beteiligten Formen AH_2^+ , AH , BH und der Dissoziationskonstanten (2) und (3) zu erwarten hat. Auch oberhalb pH 7, also in dem Bereich, wo neben BH zu BH konjugierte Basen auftreten, wird ein isosbestischer Punkt erwartet, da bei gegebenem pH BH und die konjugierten Basen in konstantem Konzentrationsverhältnis auftreten. Ein solcher Punkt wird auch gefunden und liegt beispielsweise bei pH 8,6 bei 475 m μ .

2. Dunkelgleichgewicht und Kinetik der Dunkelreaktion. Wird eine saure Farbstofflösung mit einem Puffer von bestimmtem pH gemischt, so findet nach dem Vorangehenden im Dunkeln eine teilweise Umwandlung der Formen AH_2^+ , AH und A^- in die Form BH (bzw. in die zu BH konjugierten Basen) statt und es stellt sich allmählich ein Gleichgewicht zwischen diesen Formen ein. Abbildung 4 zeigt für verschiedene pH-Werte die Extinktion E der Lösung für Licht der Wellenlänge 460 m μ in Abhängigkeit von der Zeit t nach Zugabe des Puffers. Alle Kurven beziehen sich auf gleiche Einwaagekonzentrationen ($5,7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) und Schichtdicke (2 cm). Die gewählte Wellenlänge liegt an der Stelle des Absorptionsmaximums von AH_2^+ und die Extinktion nimmt daher vom Anfangswert E_0 beginnend mit der Zeit ab und erreicht einen Endwert E_∞ . Im pH-Bereich 5 bis 7, also im Bereich, wo nach (2) und (3) AH_2^+ und A^- neben AH zu vernachlässigen

sind, ist der erreichte Endwert E_∞ und somit auch das Verhältnis $[AH]/[BH]$ konstant. Unterhalb pH 5 ist E_∞ um so grösser (also der Anteil an BH zur Gesamtkonzentration um so kleiner) je tiefer das pH ist. Aus den Werten von E_0 und E_∞ kann $[BH]$ und damit die Lage des Gleichgewichts bestimmt werden (Es ist

$$\frac{E_\infty - E_{BH}}{E_0 - E_{BH}} = \frac{C_0 - [BH]}{C_0},$$

wobei C_0 die Einwaagekonzentration an Farbstoff darstellt und $E_{BH} = 0,007$ die Extinktion ist, die vorhanden wäre, wenn die gesamte Substanz in der Form BH vorliegen würde). Es ergibt sich aus einer Reihe von Messungen, dass im untersuchten pH-Bereich 2 bis 7 das Verhältnis der im Dunkelgleichgewicht vorhandenen Konzentrationen $[AH]$ und $[BH]$ vom pH unabhängig ist. Daraus folgt, dass beim Übergang von AH zu BH keine Protonen frei oder gebunden werden, dass also BH wie AH ungeladen ist. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich der Wert:

$$K = \frac{[BH]}{[AH]} = 13. \quad (4)$$

Nach (2) und (4) ist $[BH]/[H^+]/[AH_2^+] = 6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Danach liegt bei einem pH unterhalb 3 das Gleichgewicht $AH_2^+ \rightleftharpoons BH + H^+$ auf der Seite von AH_2^+ , bei einem pH oberhalb 4 auf der Seite von BH ; bei beiden pH-Werten liegt das Gleichgewicht $AH_2^+ \rightleftharpoons AH + H^+$ nach (2) auf der Seite von AH_2^+ . Bringen wir also die saure Farbstofflösung auf einen pH 4, so liegt der Farbstoff zunächst vorwiegend in der Form AH_2^+ vor, nach Einstellung des Dunkelgleichgewichts jedoch vorwiegend in der Form BH ; es findet also während der Dunkelreaktion eine Umwandlung von AH_2^+ in BH unter Freiwerden von Protonen statt, und umgekehrt werden beim Belichten der Lösung Protonen entzogen. Tatsächlich zeigt sich, dass der pH-Wert einer frisch angesetzten ungepufferten Lösung nach dem Stehen im Dunkeln abnimmt und nach dem Belichten wieder ansteigt.

Wir gehen aus von der Annahme, dass bei der Dunkelreaktion eine Umwandlung von AH in BH stattfindet und dass die Geschwindigkeit der Reaktion $AH \rightarrow BH$ proportional $[AH]$ ist, die Geschwindigkeit der Rückreaktion $BH \rightarrow AH$ proportional $[BH]$. Somit ist

$$\frac{d[BH]}{dt} = k_{AH \rightarrow BH} [AH] - k_{BH \rightarrow AH} [BH] \quad (5)$$

$$K = \frac{k_{AH \rightarrow BH}}{k_{BH \rightarrow AH}} = 13 \quad (6)$$

Im Gleichgewicht ist $d[BH]/dt = 0$ und somit gilt wegen (5) und (4) die Beziehung (6). Ferner ist bei pH < 7

$$C_0 = [AH_2^+] + [AH] + [A^-] + [BH]. \quad (7)$$

Da anzunehmen ist, dass sich das Gleichgewicht zwischen AH_2^+ , AH und A^- sofort einstellt, ist nach (2) und (3)

$$[AH_2^+] + [AH] + [A^-] = a [AH] \quad (8)$$

mit

$$a = \frac{[H^+]}{K_{AH_2^+}} + 1 + \frac{K_{AH}}{[H^+]} \quad (9)$$

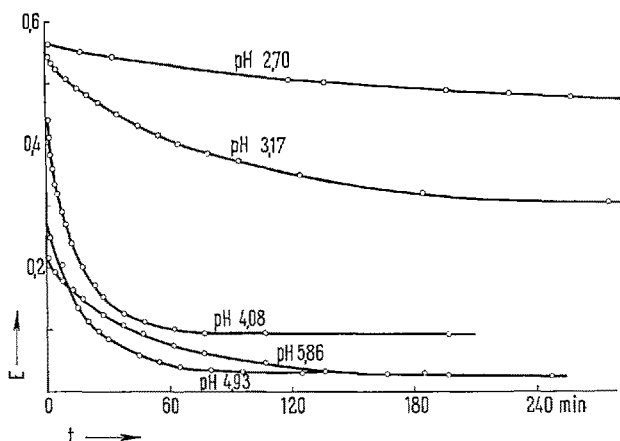


Abb. 4: E (Extinktion bei 460 m μ) in Abhängigkeit von t (Zeit nach Mischen der sauren Farbstofflösung mit dem Puffer) für verschiedene pH-Werte. Bei 460 m μ absorbieren AH_2^+ und AH stark, BH schwach

und damit nach (5), (7) und (8)

$$\frac{d[BH]}{dt} = k_{AH \rightarrow BH} \cdot \frac{C_0 - [BH]}{a} - k_{BH \rightarrow AH} [BH] \quad (10)$$

Die integrierte Form von (10) lautet bei Berücksichtigung der Anfangsbedingung $[BH] = 0$ für $t = 0$

$$[BH]_t = [BH]_\infty - \frac{C_0}{1 + k_{BH \rightarrow AH} a / k_{AH \rightarrow BH}} \times e^{-(k_{BH \rightarrow AH} + k_{AH \rightarrow BH}/a)t} \quad (11)$$

Darin ist $[BH]_t$ die Konzentration von BH zur Zeit t , $[BH]_\infty$ die Gleichgewichtskonzentration. Auf Grund dieser Beziehung ergibt sich für die Extinktion E_t der Lösung zur Zeit t die Beziehung

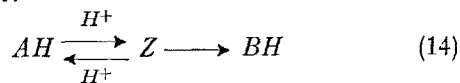
$$\log(E_t - E_\infty) = \text{const} - (k_{BH \rightarrow AH} + k_{AH \rightarrow BH}/a) \times (1/2,303) \cdot t \quad (12)$$

falls E_∞ wiederum die Extinktion nach Einstellung des Dunkelgleichgewichts ist. Trägt man die Grösse $\log(E_t - E_\infty)$ gegen t auf, so müssen die Messpunkte auf einer Geraden liegen, falls der Ansatz zutrifft. Dies ist tatsächlich im untersuchten pH-Bereich 2 bis 7 der Fall. Aus der Steigung der Geraden kann die Grösse $(k_{BH \rightarrow AH} + k_{AH \rightarrow BH}/a)$ berechnet werden. Da bei festgelegtem pH-Wert der Zahlenwert der Grösse a nach (9), (2) und (3) gegeben ist und nach Gleichung (6) $k_{AH \rightarrow BH} = 13 k_{BH \rightarrow AH}$ ist, kann daraus $k_{AH \rightarrow BH}$ ermittelt werden. In dieser Weise wurde $k_{AH \rightarrow BH}$ für eine Reihe von pH-Werten zwischen 2,7 und 7 ermittelt und festgestellt, dass in diesem Bereich

$$k_{AH \rightarrow BH} = \frac{\alpha}{\beta + 1/[H^+]} \quad \text{mit } \alpha = 2 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \beta = 2 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \quad (13)$$

gesetzt werden kann.

Dieser Befund kann durch die Annahme gedeutet werden, dass die Reaktion $AH \rightarrow BH$ über ein Zwischenprodukt Z verläuft und dass die Geschwindigkeit der Reaktion $AH \rightarrow Z$ proportional der Wasserstoffionenkonzentration ist, während die Geschwindigkeit der Reaktion $Z \rightarrow BH$ von der Protonenkonzentration unabhängig ist:



Für den Fall, dass die Konzentration $[Z]$ des Zwischenproduktes gegenüber $[AH]$ vernachlässigt werden kann, ist für kleine Wasserstoffionenkonzentrationen der Schritt $AH \rightarrow Z$ geschwindigkeitsbestimmend ($k_{AH \rightarrow BH}$ proportional $[H^+]$), für grosse Wasserstoffionenkonzentrationen dagegen der Schritt $Z \rightarrow BH$ ($k_{AH \rightarrow BH}$ unabhängig von $[H^+]$).

Bei Vernachlässigung von $[Z]$ neben $[HA]$ kann $d[Z]/dt = 0$ gesetzt werden und es folgt somit, falls nur die Hinreaktion $AH \rightarrow BH$ betrachtet wird:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_{AH \rightarrow Z}^{H^+} [H^+] [AH] - k_{AH \rightarrow Z}^{H^+} [H^+] [Z] - k_{Z \rightarrow BH} [Z] = 0 \quad (15)$$

$$\text{Ferner ist: } \frac{d[BH]}{dt} = k_{Z \rightarrow BH} [Z] \quad (16)$$

Andererseits gilt für die Reaktion $AH \rightarrow BH$

$$\frac{d[BH]}{dt} = k_{AH \rightarrow BH} [AH] \quad (17)$$

Indem man $[Z]$ aus (15) in (16) einsetzt und mit (17) vergleicht ergibt sich:

$$k_{AH \rightarrow BH} = \frac{k_{AH \rightarrow Z}^{H^+}}{\frac{k_{Z \rightarrow AH}^{H^+}}{k_{Z \rightarrow BH}} + 1} [H^+] \quad (18)$$

(18) stimmt mit (13) überein, falls gesetzt wird:

$$k_{AH \rightarrow Z}^{H^+} = 2 \cdot 10^2 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \frac{k_{Z \rightarrow AH}^{H^+}}{k_{Z \rightarrow BH}} = 2 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \quad (19)$$

Die betrachteten Geschwindigkeitskonstanten sind ferner verknüpft durch eine Beziehung, welche sich auf Grund der Überlegung ergibt, dass im Gleichgewicht Hin- und Rückreaktion gleich rasch erfolgen, dass also nach Erreichen des Dunkelgleichgewichts

$$k_{Z \rightarrow AH}^{H^+} [Z] = k_{AH \rightarrow Z}^{H^+} [AH]$$

und

$$k_{Z \rightarrow BH} [Z] = k_{BH \rightarrow Z} [BH]$$

und somit

$$\frac{[BH]}{[AH]} = K = \frac{k_{AH \rightarrow Z}^{H^+} k_{Z \rightarrow BH}}{k_{Z \rightarrow AH}^{H^+} k_{BH \rightarrow Z}}$$

ist. Es ist also

$$k_{BH \rightarrow Z} = \frac{1}{K} \cdot \frac{k_{Z \rightarrow AH}^{H^+}}{k_{Z \rightarrow BH}} k_{AH \rightarrow Z}^{H^+} = \frac{1}{13} \cdot \frac{1}{2 \cdot 10^5} \cdot 2 \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1} = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

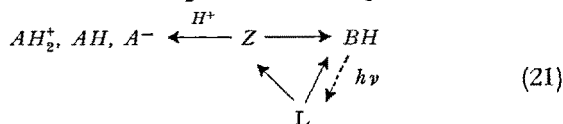
Im Vorangehenden wurde der zeitliche Verlauf der Bildung von BH bis zur Gleichgewichtseinstellung untersucht. Wird eine Lösung vom pH 5 bis 6 nach Einstellung des Dunkelgleichgewichts auf ein tieferes pH gebracht, so kann umgekehrt durch Messung der Extinktion in Abhängigkeit von der Zeit die Umwandlung von BH in AH_2^+ bis zum Gleichgewicht verfolgt werden. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich wiederum der Wert (4), und man kann zeigen, dass an Stelle von (12) die Beziehung

$$\log(E_\infty - E_t) = \text{const} - (k_{BH \rightarrow AH} + k_{AH \rightarrow BH}/a) \times (1/2,303) \cdot t \quad (20)$$

gilt. Der gemäss (20) zu erwartende lineare Zusammenhang von $\log(E_\infty - E_t)$ und t wird festgestellt. Die damit nach (20) und (6) für verschiedene pH-Werte sich ergebenden Werte von $k_{AH \rightarrow BH}$ stimmen mit den durch Gleichung (13) gegebenen Beträgen praktisch überein.

3. Lichtrückreaktion. Nach Abschnitt 1 geht bei der Belichtung der im Dunkelgleichgewicht sich befindenden Lösung die Form BH in AH_2^+ , AH , A^- über. Die Zeit nach der bei gleichbleibender Lichtintensität ein bestimmter photochemischer Umsatz erreicht ist, ist im pH-Bereich unterhalb 4 pH-unabhängig, im pH-Bereich 6 bis 7 proportional $[H^+]$. So findet man, dass bei Belichtung einer Lösung unter konstanten Bedingungen (Quecksilberhöchstdrucklampe SP 500 W der Firma Philips, Abstand von der Küvette 30 cm, Schichtdicke 2 cm, Konzentration $6 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) bei pH 2 bis 4 die Hälfte von BH nach 15 s umgesetzt wird, bei pH 5,3 nach 30 s, bei pH 6,3 nach 160 s, bei pH 7,3 nach 1500 s. Bei höherem pH ist, wie bereits in Abschnitt 1 erwähnt wurde, eine Lichtrückreaktion nicht mehr zu beobachten.

Nehmen wir an, dass durch Einstrahlen von Licht die Form BH in eine Form L verwandelt wird, die sich rasch entweder in BH zurückwandelt oder in das oben betrachtete Zwischenprodukt Z übergeht,



so kann dieses Verhalten quantitativ gedeutet werden: Falls die Belichtungszeit gross ist gegen die Lebensdauer der Form L , stellt sich während der Belichtung ein stationärer Zustand ein, wobei die Konzentration von L konstant ist und Z aus L mit konstanter Geschwindigkeit $g = (d[Z]/dt)_{\text{Licht}}$ gebildet wird.

Bei grosser Wasserstoffionenkonzentration wird das photochemisch gebildete Z sofort durch die Reaktion $Z \xrightarrow{H^+} AH$ vernichtet, die Reaktion $Z \rightarrow BH$, also die Rückbildung von BH , kann vernachlässigt werden und die Geschwindigkeit der photochemischen Bildung von AH_2^+ , AH , A^- ist somit vom pH unabhängig und sie besitzt den Wert g . Weiter folgt, dass bei kleiner Wasserstoffionenkonzentration die Reaktion $Z \rightarrow BH$ gegenüber $Z \xrightarrow{H^+} AH$ stark überwiegt; es stellt sich praktisch ein photostationärer Zustand ein, bei dem die Konzentration von Z konstant ist; die Geschwindigkeit der photochemischen Umwandlung von Z in AH und damit von BH in AH ist also in diesem Fall proportional $[H^+]$.

Bei Vernachlässigung der während der Belichtung allmählich einsetzenden Dunkelreaktion ist:

$$\frac{d(a[AH])}{dt} = k_Z \xrightarrow{H^+} [H^+] [Z] \quad (22)$$

und

$$\frac{d[Z]}{dt} = g - k_Z \xrightarrow{H^+} [H^+] [Z] - k_{Z \rightarrow BH} [Z] \quad (23)$$

Darin ist $a[AH]$ gemäss (8) die Summe der Konzentrationen von AH_2^+ , AH und A^- . Wird wiederum, da $[Z]$ als klein gegenüber der Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer zu betrachten ist, $d[Z]/dt = 0$ gesetzt, so folgt nach (22), (23) und (19)

$$\begin{aligned} \frac{d[AH]}{dt} &= \frac{g}{a} \cdot \left(1 + \frac{k_{Z \rightarrow BH}}{k_Z \xrightarrow{H^+} [H^+]} \right)^{-1} \\ &= \frac{g}{a} \left(1 + \frac{1}{2 \cdot 10^5 [H^+]} \right)^{-1} ([H^+] \text{ in Mol/l}) \quad (24) \end{aligned}$$

Die Zeit, nach der ein bestimmter Umsatz erreicht wird, ist umgekehrt proportional $d[AH]/dt$, also proportional $1 + 1/(2 \cdot 10^5 [H^+])$ und somit bei pH 7,3 bzw. 6,3 bzw. 5,3 101mal bzw. 11mal bzw. 2mal so gross wie bei pH 4 oder tiefer als 4. Dies steht mit dem oben erwähnten Befund, dass die Hälfte des Umsatzes bei pH 7,3 bzw. 6,3 bzw. 5,3 100mal bzw. 11mal bzw. 2mal schneller erfolgt als bei pH 4 oder unterhalb 4 in guter Übereinstimmung und spricht für die Richtigkeit der zugrundegelegten Annahme über den Reaktionsverlauf.

Weiter zeigt sich, dass nur Licht, dessen Wellenlänge in den Bereich der Absorptionsbande der Form BH fällt, photochemisch wirksam ist, wie man auf Grund des angenommenen Reaktionsverlaufs zu erwarten hat.

Zur näheren Untersuchung des Reaktionsverlaufs kann die photochemische Umwandlung einer Lösung, die sich im Dunkelgleichgewicht befindet, mit Blitzlicht vorgenommen werden. Nach Schema (21) ist zu erwarten, dass unmittelbar nach dem Blitz die Konzentration von BH abnimmt und L entsteht. L verschwindet nach einer Reaktion erster Ordnung, indem es in Z und BH übergeht. Es ist

$$[L]_t = [L]_0 e^{-(k_{L \rightarrow Z} + k_{L \rightarrow BH}) t}$$

und die Halbwertszeit ist gleich

$$\tau = \ln 2 / (k_{L \rightarrow Z} + k_{L \rightarrow BH}) \quad (25)$$

Die entstandene Form Z geht dann zum Teil in AH_2^+ , AH , A^- , zum Teil in BH über; nach längeren Zeiten stellt sich das Dunkelgleichgewicht wieder ein, indem sich die entstandene Menge der Formen AH_2^+ , AH , A^- allmählich in BH zurückverwandelt. Wir vernachlässigen hier die nachträgliche Einstellung des Dunkelgleichgewichts und betrachten nur die zuerst genannten, gegenüber diesem Vorgang etwa 100mal rascher verlaufenden Vorgänge.

Nehmen wir an, dass die Vorgänge $Z \rightarrow BH$ und $Z \rightarrow AH$, AH_2^+ , A^- schnell sind gegen die Vorgänge $L \rightarrow Z$ und $L \rightarrow BH$ und dass sich das Gleichgewicht zwischen den Formen AH_2^+ , AH , A^- beliebig rasch einstellt, so folgt, dass die Halbwertszeiten für die Bildung von BH , AH_2^+ , AH , A^- gleich sind der Halbwertszeit (25) für die Zersetzung von L .

Bei kleiner Protonenkonzentration ($\text{pH} \geq 6$) findet nach Schema (21) und Gleichung (19) nach dem Blitz im Dunkeln neben der Reaktion $L \rightarrow BH$ praktisch nur die Reaktion $L \rightarrow Z \rightarrow BH$ statt; die Konzentration von AH_2^+ , AH , A^- ändert sich nicht und BH wird vollständig zurückgebildet.

Bei grosser Protonenkonzentration ($\text{pH} \leq 4$) findet nach Schema (21) und Gleichung (19) neben der Reaktion $L \rightarrow BH$ praktisch nur die Reaktion $L \xrightarrow{H^+} AH$, AH_2^+ , A^- statt. Bezeichnen wir mit $[BH]_v$ bzw. $[BH]_n$ die Konzentration von BH vor bzw. unmittelbar nach dem Blitz, mit $[BH]_e$ die Konzentration in einem Zeitpunkt, in dem L praktisch verschwunden ist, so ist, wie man sich leicht überlegt,

$$\frac{[BH]_v - [BH]_e}{[BH]_e - [BH]_n} = \frac{k_{L \rightarrow Z}}{k_{L \rightarrow BH}} \quad (\text{pH} \leq 4) \quad (26)$$

Es wurde mit Blitzlicht der Wellenlänge 350–400 m μ angeregt¹⁴ und die Extinktionsänderung für Licht untersucht, dessen Wellenlänge in den Bereich der Absorptionsbande von BH bzw. AH und AH_2^+ (370 m μ bzw. 490 m μ und 460 m μ) fällt. Es zeigte sich, dass unmittelbar nach dem Blitz im Bereich der Absorptionsbande von BH eine Extinktionsabnahme festzustellen ist, dass also die Konzentration von BH in weniger als 10^{-4} s (Blitzdauer) abnimmt. Das bestätigt die Annahme, dass die Form BH primär durch Licht umgewandelt wird.

Bei kleiner Wasserstoffionenkonzentration ($\text{pH} 7$; Abb. 5a) geht wie erwartet die Extinktion im Bereich der Absorptionsbande von BH nach einigen Sekunden asymptotisch wieder auf den ursprünglichen Wert zurück (Halbwertszeit $\tau = 1,4$ s) und im Bereich der Absorptionsbande von AH findet keine Extinktionsänderung statt.

Bei grosser Wasserstoffionenkonzentration ($\text{pH} 3$; Abb. 5b) nimmt erwartungsgemäss die Extinktion nach dem Blitz sowohl im Bereich der Absorptionsbande von BH als auch im Bereich der Bande von AH_2^+ zu und strebt asymptotisch einem Grenzwert entgegen. Die gesamte Extinktionszunahme nach dem Blitz ist im Bereich der Absorptionsbande von BH nur halb so gross wie die während des Blitzes erfolgende Extinktionsabnahme; somit ist wegen (26)

$$k_{L \rightarrow Z} \simeq k_{L \rightarrow BH}.$$

Die Halbwertszeit ist wie erwartet im Bereich beider Banden gleich gross; es ist $\tau = 0,8$ s und somit kann wegen (25) bei dem betrachteten pH

$$k_{L \rightarrow Z} + k_{L \rightarrow BH} \simeq \ln 2 / 0,8 \text{ sec}^{-1},$$

also

$$k_{L \rightarrow Z} \simeq k_{L \rightarrow BH} \simeq 0,4 \text{ sec}^{-1}$$

gesetzt werden.

Man findet ferner, dass bei 275 m μ und 225 m μ die Extinktion während des Blitzes sofort zunimmt und nach dem Blitz allmählich abnimmt und asymptotisch einem Endwert zustrebt (Abb. 5). Die Halbwertszeit τ dieses Abfalles besitzt denselben Wert bei beiden Wellenlängen wie die Halbwertszeit der Extinktionszunahme, welche beim selben pH im Bereich der Bande von BH oder AH festgestellt wird ($\tau = 0,8$ s bei pH 3, 1,4 s bei pH 7). Ein entsprechender Effekt war im übrigen Wellenlängenbereich zwischen 200 m μ und 800 m μ nicht festzustellen. Der Effekt ist offenbar der Form L zuzuschreiben, welche somit bei 275 m μ und bei 225 m μ je eine Absorptionsbande besitzt. Bei pH 3 geht nach Schema (21) die Form L zum Teil in die Form AH_2^+ über, welche bei 275 m μ eine schwache Bande aufweist, während BH bei dieser Wellenlänge

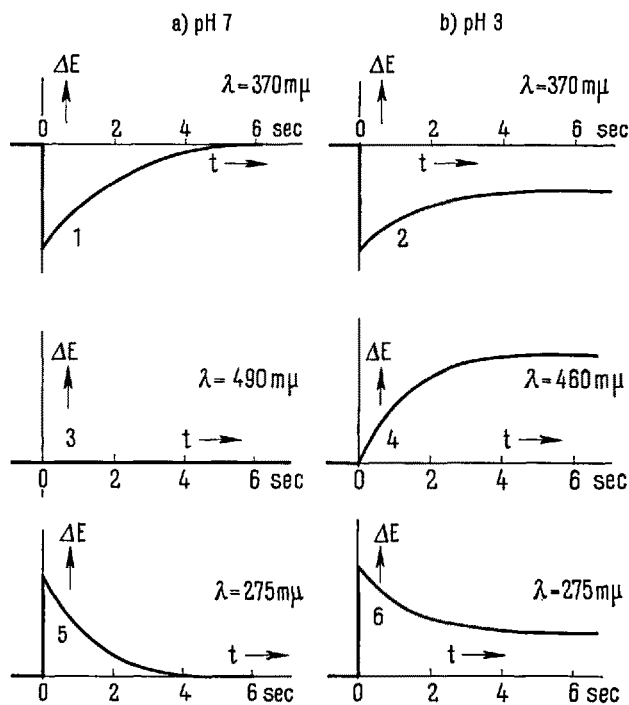


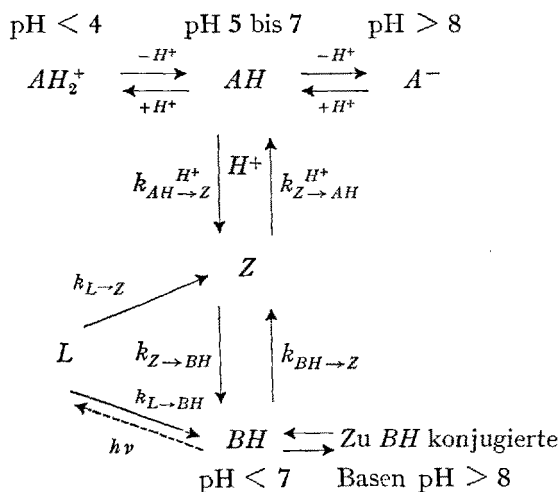
Abb. 5: Blitzlichtanregung einer Farbstofflösung im Dunkelgleichgewicht. Extinktionsänderung ΔE für verschiedene Wellenlängen λ des Messlichts gegen Zeit t . Blitz (Wellenlänge 350 bis 400 m μ) zur Zeit 0

Kurven 1 u. 2: $\lambda = 370$ m μ (Bereich der Absorptionsbande von BH)
 Kurve 3: $\lambda = 490$ m μ (Bereich der Absorptionsbande von AH)
 Kurve 4: $\lambda = 460$ m μ (Bereich der Absorptionsbande v. AH_2^+)
 Kurven 5 u. 6: $\lambda = 275$ m μ (Bereich der Absorptionsbande von L)

¹⁴ Die Vorversuche wurden in der von H. T. WITT *et al.* (H. T. WITT, R. MORAW und A. MÜLLER, Z. physik. Chemie, Neue Folge 20, 193 (1959)) entwickelten Blitzlichtapparat vorgenommen. Wir sind Herrn Dozent Dr. WITT für die Freundlichkeit, seine Apparatur benutzen zu dürfen, sehr dankbar. – Für die Messungen wurde das Spektralphotometer MQ4 von Zeiss benutzt, wobei jedoch der Ausgang des Photomultipliers an einen Oszillographen angeschlossen wurde. Zur Blitzzeugung wurde die Blitzlampe OOG 63 der Vakuumtechnik GmbH. verwendet. Herrn Dipl.-Phys. F. P. SCHÄFER sind wir für die Ratschläge beim Aufbau der Anordnung und bei den Messungen zu grossem Dank verpflichtet.

viel schwächer absorbiert; der Endwert der Extinktion ist daher bei 275 m μ grösser als der Anfangswert vor dem Blitz. Bei pH 7 geht *L* vollständig in *BH* über, der Endwert der Extinktion stimmt daher hier mit dem Anfangswert vor dem Blitz überein.

4. *Überblick.* Nach dem Vorangehenden kann das Verhalten von VI in methanolisch wässriger Lösung durch das Schema



gedeutet werden. Da die Einstellung des Gleichgewichts zwischen AH_2^+ , AH , A^- so schnell erfolgt, dass dieser Vorgang kinetisch nicht verfolgt werden konnte, ist auf Grund der vorliegenden Untersuchung nicht zu entscheiden, über welche dieser Formen das Zwischenprodukt *Z* gebildet wird. Es kann nicht entschieden

werden zwischen der Möglichkeit, dass AH in *Z* übergeht mit einer Geschwindigkeit $k_{AH \rightarrow Z} [H^+] [AH]$, die proportional $[H^+]$ ist, und der Möglichkeit, dass *Z* aus AH^+ gebildet wird mit der Geschwindigkeit

$$k_{AH \rightarrow Z} [H^+] \cdot K_{H_2A^+} \frac{[H_2A^+]}{[H^+]} = k_{AH \rightarrow Z} K_{H_2A^+} [H_2A^+],$$

welche von der Protonenkonzentration nicht abhängt.

Über die Ergebnisse von Versuchen zur Ermittlung der chemischen Struktur der Formen *BH*, *Z* und *L* wird an anderer Stelle berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Summary

The anthocyanidin investigated here exists below pH 4 as a cation AH_2^+ (wave length of absorption maximum $\lambda_{\max} = 459 \text{ m}\mu$), between pH 5 and 7 in the neutral form AH ($\lambda_{\max} = 492 \text{ m}\mu$) and above pH 8 as an anion A^- ($\lambda_{\max} = 537 \text{ m}\mu$). At pH 5 the freshly dissolved substance is partially converted into a colourless form BH ($\lambda_{\max} = 372 \text{ m}\mu$) and a chemical equilibrium between AH and BH is reached within 1 h. A kinetic study of the process of formation of BH shows that an intermediate product *Z* is formed. This process can be reversed by light exposure. It can be concluded from a kinetic investigation by using flash light that BH is transformed by the absorbing light into a new substance *L* ($\lambda_{\max} \approx 275 \text{ m}\mu$ and $225 \text{ m}\mu$), and *L* changes partially into BH , partially into *Z*, which itself is transformed partially into AH_2^+ , AH , A^- , partially into BH . The reaction $Z \rightarrow AH$, AH_2^+ , A^- is proportional to the concentration of protons $[H^+]$, the reaction $Z \rightarrow BH$ independent of $[H^+]$. Thus a photochemical production of AH_2^+ , AH , A^- from BH is readily obtained in the presence of H^+ and not obtained in the absence of H^+ .

A View of Progress in the Chemistry of Indole Alkaloids*

By E. SCHLITTLER and W. I. TAYLOR**

The last decade has been witness to an accelerated development in the successful structural investigation of indole alkaloids. The beginning of this period coincided roughly with the availability of accurate and trouble free infrared and ultraviolet spectrophotometers, whose intelligent use has made an essential contribution to the remarkable advances realised. Credit is also due to analytical methods: Column chromatography (although not a new tool) is now universally used along with paper chromatography and countercurrent distribution for the isolation, separation, and purification of natural products and their derivatives. Recently a new tool, nuclear magnetic resonance spectroscopy, has been applied to some of these problems and in due course when more experience will be gained, structural studies will benefit accordingly. Finally there is the well known method for the

determination of structure by X-ray crystallographic analysis which requires a single suitable crystal. This technique can now compete on favorable terms with degradative work, thanks to electronic computers which solve the necessary Fourier syntheses at an almost incredible speed. These dramatic advances in instrumentation and analytical techniques merely serve to shorten the labors of the researcher, who would in actual fact not profit very much unless he would apply to his problems all the consequences of modern organic theory.

* This essay reflects the authors' approach to this subject. Only the major theme is developed but certain ideas buried in text may act as catalysts for further thought.

** Research Department, CIBA Pharmaceutical Products Inc., Summit (N. J.).