

von 15—20° C registriert wurde. (Ein zu schnelles Erhitzen führt zur Zersetzung und Mißlingen des Versuches.) Bei 140° C wurde noch 3 Stunden weiter erhitzt. Das Reaktionsprodukt war tiefbraun gefärbt und wurde mit dem 5fachen Volumen konz. Salzsäure versetzt. Es wurde 4 Stunden zum Sieden erhitzt, erkalten gelassen, von der harzigen Ausscheidung abfiltriert, mit dem 10fachen Volumen versetzt, wiederum filtriert und das Filtrat alkalisch gemacht. Es schied sich eine milchige Trübung aus, die wiederholt mit Essigsäureäthylester ausgeschüttelt wurde. Die Essigsäureäthylesterauszüge wurden vereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum im Stickstoffstrom verjagt. Als Rückstand hinterblieb ein braunes zähflüssiges Öl. Ausbeute 9 g. Dieses Öl wurde mit 20 ccm warmem Chloroform aufgenommen und 8 Tage in den Eisschrank gestellt. Es schied sich bräunliche, noch etwas ölige Kristalle aus, die nach 4maligem Umkristallisieren aus Chloroform bei 103—105° C schmolzen. Ausbeute 1,6 g.

Analyse: C: $H_{13}O_2N$ (167,19) Ber.: N 8,38%; Gef.: N 8,21%.

Versuche, diese Umsetzung mit größeren Mengen auszuführen, verliefen negativ.

d,1-N,O-Diacetyl-1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiol (VI)

Die Chloroformmutterlage der V-Kristallisation wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Das Öl wurde mit der gerade hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid übergossen und 40 Minuten auf 50° C erwärmt. Anschließend wurde überschüssiges Essigsäureanhydrid im Vakuum restlos verdampft. Der öartige und sehr zähe fadenziehende dunkelbraune Rückstand wurde mit einigen Kubikzentimetern absolutem Äthanol übergossen. Nach mehrtägigem Stehen schied sich mit Öl behaftete Kristalle aus: Rohschmelzpunkt 145—155° C, nach 3maligem Umkristallisieren aus absolutem Äthanol Schmp. 168—170° C. Ausbeute 0,35 g.

Analyse: $C_{13}H_{17}O_4N$ (251,26) Ber.: N 5,58%; Gef.: N 5,41%.

Nach Abdampfen des Alkohols der äthanolischen Mutterlagen resultierte ein Öl, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht kristallisierte. Versuche, dieses basisch reagierende Öl in Hydrochloride, Hydrobromide oder Hydrosulfate überzuführen, verliefen negativ. Es konnte aber ein Pikrat erhalten werden, welches aber keinen definierten und scharfen Schmelzpunkt ergab. Die Schmelzpunkte der Pikrate wechselten nach jedem neuen Versuch, so daß man annehmen kann, daß mehrere Basen nebeneinander vorliegen.

1209. Josef Klosa

Über die Möglichkeiten tautomerer Formen des 4-Oxycumarins

(Eingegangen am 30. Oktober 1952)

4-Oxycumarin hat nicht nur als Baustein des antithrombisch wirkenden Dikumarols ein besonderes Interesse, sondern dürfte auch als Ausgangsmaterial für den synthetischen Aufbau von antibiotischen Substanzen an Bedeutung¹⁾ gewinnen, zumal es ähnlich wie Aureomycin und Terramycin durch energische alkalische Hydrolyse Salizylsäure ergibt²⁾³⁾⁴⁾ und schließlich mit einigen Antibiotischen eine gewisse

¹⁾ Vgl. J. Klosa, Über die Nitrierung des 4-Oxycumarin, Pharmazie (im Druck).

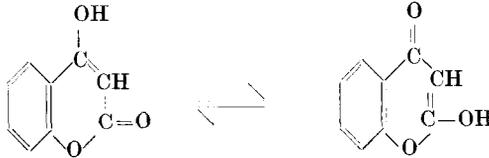
²⁾ R. Kuhn und Dury, Ber. dtsch. chem. Ges. 84, 563 (1951).

³⁾ J. Klosa, Apotheker-Ztg. 1951, Heft 10.

⁴⁾ R. Pasterna und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 73, 2400 (1951).

(wenn auch oft schwache) pharmakologische Wirkung gemeinsam hat, nämlich die Antikoagulationswirkung auf das Blut⁵⁾.

Nach *F. Arndt, L. Loewe* und Mitarbeiter⁶⁾ vermag 4-Oxycumarin in zwei tautomeren Formen zu reagieren, nämlich einer Cumarin- und Chromon-Form:



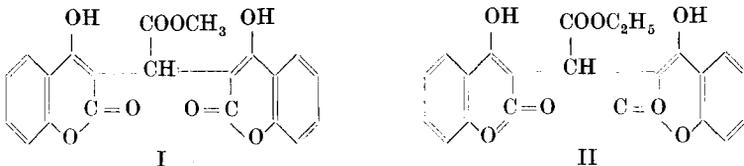
Daneben wurde schon früher von *R. Anschütz*⁷⁾ für 4-Oxycumarin die Formel eines 2,4-Dioxochroman aufgestellt:



nämlich auf Grund der Reaktion mit Natriumnitrit zu einem 3-Oximino-chroman. Jedoch scheint es zweifelhaft zu sein, ob es sich wirklich um ein 3-Oximino-chromon handelt oder vielmehr um ein 3-Nitroso-4-oxycumarin, zumal diese Verbindung durch Reduktion in ein 3-Amino-4-oxycumarin⁸⁾ übergeht. Wenn 4-Oxycumarin in einer Chroman-Form vorliegen würde, müßte man erwarten, daß die Gruppierung



ganz besonders reaktionsfähig wäre und ohne weiteres Esterkondensationen eingehen müßte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Eine Esterkondensation konnte mit einer ganzen Reihe von Estern, wie Oxalsäurediäthylester, Cyanessigsäureäthylester, Essigsäureäthylester, Azetessigsäureäthylester und Benzoylessigsäureäthylester weder mit Natrium, Natriumäthylat (bzw. Kalium, Kaliumäthylat) noch Natriumamid erzwungen werden. Lediglich durch Kondensation des Kalisalzes des 4-Oxycumarins in absol. Methanol bei 140—150° C konnte 3,3'-Carb-methoxymethylen-bis-(4-oxycumarin) (I) erhalten werden, welches durch Alkohololyse bei Gegenwart von Natriumäthylat und Umesterung mit gasförmiger Salzsäure in Äthylalkohol in 3,3'-Carbäthoxy-methylen-bis-(4-oxycumarin) (II) überging. Es ist das bekannte *Tromexan* oder *Pelentan* des Handels, das aus 4-Oxycumarin und Glyoxylsäureäthylester zugänglich ist⁸⁾:



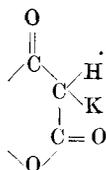
⁵⁾ *H. M. Gewin* und Mitarb., *Biol. Med.* 23, 332 (1951); *J. B. Shapse* und Mitarb., *Angiology* 1, 304 (1950).

⁶⁾ *Ber. dtsch. chem. Ges.* 84, 320 (1951).

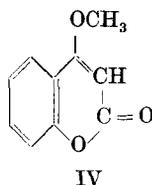
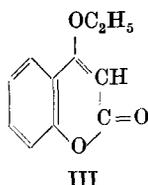
⁷⁾ *Liebigs Ann. Chem.* 367, 210 (1909).

⁸⁾ *Franz. Pat.* 915 642/1946; *Fucik* und Mitarb., *Bull. Soc. chim. France* 99 (1949).

II ist aber auch zugänglich, wenn das Kaliumsalz des 4-Oxycumarins mit Dichloressigsäureäthylester statt in Methylalkohol in absol. Äthanol bei Gegenwart von katalytischen Mengen Kaliumäthylat zur Einwirkung gebracht wird. Jedoch auch diese Reaktion spricht nicht für eine evtl. Chroman-Tautomerieform, denn wenn tatsächlich hier ein Alkalimetall in der Form



vorliegen würde, so wäre zu erwarten, daß man mit Äthyljodid das entsprechende Derivat erhalten müßte. Es bildet sich lediglich jedoch nur das 4-Äthoxycumarin (III) und mit Methyljodid das 4-Methoxycumarin (IV):



Die Umsetzung der Alkalisalze des 4-Oxycumarins mit dem Dichloressigsäuremethylester in absol. Alkohol kann daher in der Weise erklärt werden, daß der Dichloressigsäuremethylester durch die energischen Bedingungen zunächst in Glyoxylsäuremethylester gespalten wird, nämlich in ähnlicher Weise wie Dichloressigsäure durch Kochen in einer schwachen Natriumazetatlösung⁹⁾ in Glyoxylsäure überführt wird. Der gebildete Glyoxylsäuremethylester würde sich dann sofort nach der bekannten guten Reaktionsfähigkeit der Aldehyde¹⁰⁾ mit 4-Oxycumarin zu I umsetzen.

Die außerordentlich gute Reaktionsfähigkeit des 4-Oxycumarins mit Aldehyden, die auch zum Nachweis von Aldehyden herangezogen werden¹¹⁾ kann, ließ es vermuten, daß 4-Oxycumarin mit Phenylecyanbrenztraubensäureester bei Gegenwart von Salzsäuregas und wasserfreiem Zinkchlorid in ähnlicher Weise eine Reaktion geben könnte wie Resorcin und β -Naphthol nach *W. Borsche* und *J. Niemann*¹²⁾. Es müßte sich dann ein weiterer Cumarinring bilden. Jedoch auch diese Reaktion wird von 4-Oxycumarin nicht gegeben.

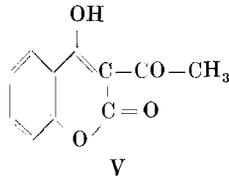
Gegen eine Cumarin-Chroman-Tautomerie des 4-Oxycumarins spricht auch die Bildung von 3-Azeto-4-oxycumarin (V) durch 48stündiges Kochen von 4-Oxycumarin mit Phosphoroxychlorid in Eisessig:

⁹⁾ C. 1939, II 228; vgl. *Dobner*, *Liebigs Ann. Chem.* 311, 310 (1900).

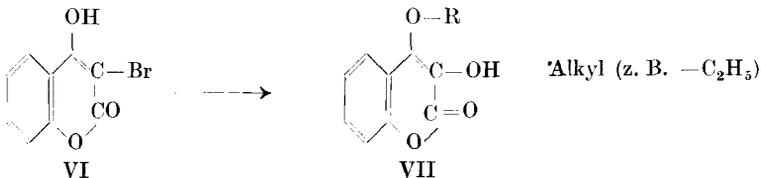
¹⁰⁾ *M. A. Stahman, J. Wolf und K. Link*, *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 2288 (1943); *J. Klosa*, *Arch. Pharmaz. Ber. deutsch. pharmaz. Ges.* 285, 327 (1952).

¹¹⁾ *J. Klosa*, *Apotheker-Ztg.* 4, 55 (1952).

¹²⁾ *Ber. deutsch. chem. Ges.* 62, 2044 (1929).



sowie die schwierige Bromierung des 4-Oxycumarins. Diese erfolgt nur unter Bestrahlung mit natürlichem Licht¹³). Eine Bromierung des 4-Oxycumarins läßt sich jedoch durch Bestrahlung mit einer künstlichen Lichtquelle erwirken, wenn man reinstes 4-Oxycumarin vom Schmp. 212—214° C verwendet. Verunreinigtes 4-Oxycumarin mit einem Schmp. 204° C und darunter kann auch durch Bestrahlung nicht mehr zum 3-Brom-4-oxycumarin (VI) bromiert werden. VI setzt sich durch längeres Kochen mit Alkalialkoholaten zu Alkoxy-oxycumarinen um, denen nach einfachen Substitutionsregeln die Konstitution von 3-Alkoxy-4-oxycumarinen zugewiesen werden könnte, jedoch erhielten *F. Arndt, L. Loewe* und Mitarbeiter durch Umsetzung von 3-Brom-4-oxycumarin mit Natriummethylat nicht das erwartete 3-Methoxy-4-oxycumarin, sondern das 4-Methoxy-3-oxycumarin. Es fand also eine Wanderung der Methoxygruppe statt. Ob dies jedoch auch bei den höheren Alkoholen der Fall ist, ist noch nicht entschieden. Wir wollen jedoch den von uns erhaltenen Alkoxy-oxycumarinen vorläufig in Anlehnung an *F. Arndt* und Mitarbeiter⁶) die Konstitution von 3-Oxy-4-alkoxyoxycumarinen (VII) zuschreiben:



Während also offenkettige β -Keto-carbonsäureester ausschließlich nach dem Ketocarbonyl enolisieren (eben weil dessen elektromerer Effekt den des Ester-carbonyls übertrifft), enolisiert 4-Oxycumarin am Lakton-carbonyl und liegt überwiegend in der von *F. Arndt* und Mitarbeiter⁶) aufgestellten Cumarin-Chromon-Tautomerie vor. Durch diese Enolisierung entsteht ein Ringsystem, welches an „Aromatizität“ das andere Enol¹⁴) übertrifft. In diesem Tautomerie-system überwiegt infolge des Energiesystems bei der aromatischen Mesomerie die Enolform, also die Cumarinform, während die Chromonform und noch vielmehr die Chromanform nur eine gewisse Existenzberechtigung in speziell günstigen Fällen, die durch die Art des Lösungsmittels und deren Azidität dirigiert werden, haben, so daß günstige Momente des Protonenentzuges und Protonenaufnahme auftreten können, die dann die Chromon- wie auch Chroman-Form zu besonderen Reaktionen befähigen würden. Jedoch diese günstigen Fälle scheinen selten zu sein, in fester Form dürften sie kaum vorliegen, jedoch zum Teil wohl in Lösung. Bei den üblichen und

¹³) *C. Huebner* und *K. T. Link*, *J. Amer. Chem. Soc.* 67, 99 (1945).

¹⁴) Vgl. *F. Arndt*, *Angew. Chem.* 61, 397 (1949).

gewöhnlichen Reaktionsbedingungen haben wir also stets mit der Cumarin-Form und den durch diese Form gegebenen Umsatzprodukten zu rechnen.

Beschreibung der Versuche

3,3'-Carbomethoxy-methylen-bis-(4-oxycumarin) (I)

5 g Kaliumsalz des 4-Oxycumarins (dargestellt durch Neutralisieren einer alkoholisch-wäßrigen 4-Oxycumarinlösung mit 0,2 n-Kalilauge und Eindampfen unter Druck zur Trockene) wurden mit einer Lösung von 2 g Dichloressigsäuremethylester in 16 ccm absolutem Methanol versetzt und im Bombenrohr 7 Stunden auf 140–150° C erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich im Rohr eine salzige Masse. Nach 24stündigem Stehen wurde abgesaugt, kurz mit absolutem Methanol nachgewaschen und die Kristallmasse mit 25 ccm warmem Azeton digeriert. Es wurde heiß filtriert und das Filtrat mit dem 4fachen Volumen Wasser verdünnt. Es trat eine intensive milchige Trübung auf, und nach einiger Zeit schieden sich schöne Kristallnadeln ab. Rohschmelzpunkt 189° C, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig Schmp. 202–204° C. Ausbeute 1,2 g.

Analyse: $C_{22}H_{14}O_8$ (394,3) Ber.: C 63,9% H 3,5%; Gef.: 63,66% H 3,57%.

Die Ausbeuten wurden erhöht, wenn dem Ansatz 0,2 g Kaliumfluorid zugesetzt war. Auch durch Zusatz von 3 Tropfen Kaliummethylatlösung (3%ige) wurden unter gleichen Bedingungen die Ausbeuten auf 1,8–2,3 g erhöht.

Die alkoholischen Mutterlaugen des Ansatzes wurden mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt, filtriert und auf p_H 3,6 eingestellt. 4-Oxycumarin fiel in Nadeln zu 2–3 g pro Ansatz aus.

3,3'-Carbäthoxy-methylen-bis-(4-oxycumarin) (II)

1. 1 g I wurden in eine Lösung von 0,1 g Natrium in 50 ccm absolutem Äthanol eingetragen, 3 Stunden auf 60° C erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen. Der Alkohol wurde im Vakuum auf die Hälfte eingedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es wurde filtriert und das Filtrat auf p_H 3 mittels Salzsäure angesäuert. Nach einigen Stunden schieden sich Kristalle aus. Rohschmelzpunkt 140–150° C, aus Äthanol Schmelzpunkt 153° C.

Analyse: $C_{22}H_{16}O_8$ (408,34) Ber.: C 64,70% H 3,9%; Gef.: C 64,65% H 3,92%.

2. 1 g I wurden in 100 ccm absolutem Äthanol heiß gelöst. Nach Abkühlen wurde die Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und hierauf unter Einleitung eines langsamen Chlorwasserstoffstromes 6 Stunden unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Nach 4stündigem Stehen wurde der Alkohol auf die Hälfte im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt. Es resultierte ein Kristallbrei, der abgesaugt, getrocknet und aus Äthanol umkristallisiert einen Schmp. von 153° C ergab.

Analyse: $C_{22}H_{16}O_8$ (408,34) Ber.: C 64,70% H 3,90%; Gef.: C 64,32% H 3,78%.

3,3'-Carb(n)-propoxy-methylen-bis-(4-oxycumarin)

Wurde analog dargestellt wie II in n-propylalkohol. Schmp. 140° C.

Analyse: $C_{23}H_{18}O_8$ (412,3) Ber.: C 65,40% H 4,29%; Gef.: C 65,45% H 4,28%.

4-Äthoxycumarin (III)

2 g Kaliumsalz des 4-Oxycumarins wurden mit 7 ccm Äthyljodid versetzt und im Rohr 6 Stunden auf 100° C erwärmt. Überschüssiges Äthyljodid wurde abdestilliert. Der trockene Rückstand wurde dreimal mit je 50 ccm absolutem Äther ausgekocht. Die ätherischen Extrakte wurden vereinigt und auf 20 ccm eingeeengt. Nach einigen Stunden kristallisierte 4-Äthoxycumarin in gelben Blättchen aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Fällen mit Wasser Schmp. 140° C.

Analyse: $C_{11}H_{10}O_3$ (190,19) Ber.: C 69,54% H 5,30%; Gef.: C 69,41% H 5,26%.

Die Substanz ist im kalten Alkohol, Benzol und Äther schwer löslich, aber gut löslich im warmen Medium, unlöslich in Wasser. Durch 3stündiges Kochen mit 33%iger Kalilauge wird sie zur Salizylsäure aufgespalten: 0,8 g III wurden mit 23 ccm 33%iger Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 12stündigem Stehen wurde mit dem 4fachen Volumen Wasser versetzt, filtriert und mit 2n-Salzsäure angesäuert, farbloser Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus Alkohol und Fällern mit Wasser Schmp. 156° C. Ausbeute 0,2 g.

4-Methoxycumarin (IV)

Analog dargestellt wurde aus Methyljodid 4-Methoxycumarin vom Schmp. 123° C.

Analyse: $C_{10}H_8O_3$ (176,2) Ber.: C 68,35% H 5,70%; Gef.: C 68,12% H 5,57%.

2-Methoxy-chromon, welches von *F. Arndt* und Mitarbeiter⁶⁾ durch Behandeln von 4-Oxycumarin mit Diazomethan neben 4-Methoxycumarin erhalten wurde, konnte nach diesem Verfahren nicht gefunden werden.

3-Aceto-4-oxycumarin (V)

2 g 4-Oxycumarin wurden in 15 ccm Eisessig und 3 ccm reinem Phosphoroxchlorid 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das weinrote Reaktionsgut wurde mit dem 10fachen Volumen Wasser versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es bildeten sich schöne Nadeln. Durch Umkristallisieren aus Alkohol (am besten durch Lösen in Wasser und Fällern mit Wasser) Schmp. 137° C. Die Löslichkeits- und physikalischen Eigenschaften stimmen mit dem von *R. Anschütz*⁷⁾ durch Kondensation von Azetylsalizylsäurechlorid mit Azetessigester erhaltenem 3-Aceto-4-oxycumarin überein.

3-Brom-4-oxycumarin (VI)

10 g 4-Oxycumarin wurden in 150 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren und Bestrahlung mit einer UV-Lampe innerhalb von 10 Minuten 2,5 g Brom eingetropft. Die Bestrahlung wurde noch 12 Stunden fortgesetzt. In dieser Zeit begannen sich Kristalle abzuscheiden, welche bei weiterem Stehen fast vollständig ausfielen. Es wurde abgesaugt, zunächst mit wenig kaltem Eisessig gewaschen, dann mit Wasser und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 192—194° C. Ausbeute 7 g Reinprodukt. Aus den Eisessigmutterlauge wurden durch Fällern mit Wasser noch weitere Mengen von 4-Oxy-3-bromcumarin erhalten.

VI gibt unerwarteterweise mit wäßrigem Formaldehyd ein Kondensationsprodukt, welches noch nicht näher untersucht wurde: 0,5 g VI wurden mit 5 ccm Wasser und hierauf mit 1 ccm 35%iger Formalinlösung versetzt und kurz aufgeköcht. Es schied sich ein intensiver Kristallbrei ab. Rohschmelzpunkt 178—184° C. Nach Reinigung durch Lösen in Eisessig und Fällern mit Wasser Schmp. 206—208° C. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äthanol, Methanol, Äther, aber gut löslich in Chloroform, Benzol, etwas schwerer in Eisessig und Azeton.

3-Oxy-4-äthoxycumarin

In eine Lösung von 0,3 Natrium in 10 ccm absolutem Äthanol wurde eine Lösung von 1,5 g VI in 3 ccm Äthanol eingetragen. Hierauf wurde 12 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich schon in den ersten Stunden ein blutrotes Salz auszuscheiden begann. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Die rot gefärbte Kristallmasse wurde in wenig Wasser gelöst, filtriert und angesäuert. Nach längerem Stehen im Eisschrank erstarrte das Öl zu goldgelben, perlmutterartigen Schuppenkristallen. Schmp. 91—93° C. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich und läßt sich hieraus schwer umkristallisieren. Sie gibt mit Ferrichlorid keine Farbreaktion.

Analyse: $C_{11}H_{10}O_4$ (206,2) Ber.: C 64,06% H 4,88%; Gef.: C 64,34% H 4,52%.

Analog dargestellt wurden: mit absolutem Isopropylalkohol 3-Oxy-4-isopropoxy-cumarin, feine weiße Nadelkristalle, Schmp. 89—92° C.

3-Oxy-4-isobutoxycumarin mit Isobutylalkohol, bräunliche glänzende Schuppenkristalle, keine Farbreaktion mit Ferrichlorid. Schmp. 93–94° C.

Analyse: C₁₃H₁₄O₄ Ber.: C 66,66% H 6,02%; Gef.: C 66,21% H 6,31%.

3-Oxy-4-isopentoxycumarin mit Isoamylalkohol durch 4stündiges Kochen, Schmp. 95–97° C, keine Ferrichlorid-Reaktion.

3-Oxy-4-benzyloxycumarin mit Benzylalkohol durch 3stündiges Kochen, aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 119–121° C.

Analyse: C₁₆H₁₂O₄ (268) Ber.: C 71,67% H 4,47%; Gef.: C 71,51% H 4,28%.

Durch gewöhnliches Kochen mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure lassen sich die Äther entweder gar nicht aufspalten oder geben nur nichtkristallisierende Öle.

ÜBERSICHTSREFERAT

W. Kordatzki

Grundlagen der potentiometrischen rH-Messung

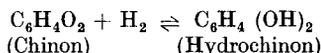
(Eingegangen am 4. November 1952)

In vielen Zweigen der Chemie, besonders bei biologischen und pharmazeutischen Arbeiten, besteht großes Interesse an rH-Messungen; jedoch stößt die praktische Durchführung meist auf Schwierigkeiten, weil es an einer zusammenfassenden Darstellung der Arbeitsweise und der geeigneten Hilfsmittel fehlt. Diese Lücke soll durch die folgenden Ausführungen geschlossen werden, in denen die wichtigsten praktischen Gesichtspunkte, wie sie sich aus dem Fachschrifttum und eigenen Erfahrungen ergeben haben, kurz zusammengestellt sind, und zwar für das Gebiet der potentiometrischen Bestimmung; die kolorimetrische und polarographische Messung soll hier nicht erörtert werden.

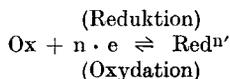
Einführend sollen zunächst die Grundbegriffe erläutert werden (7, 16, 19).

1. Wesen der Oxydoreduktion

Unter diesen Begriff fallen alle Reaktionen, bei welchen gelöste Stoffe reduziert oder oxydiert werden, und zwar in reversibler Weise; dabei versteht man unter Reduktion allgemein Wasserstoffaufnahme, unter Oxydation Wasserstoffabgabe (oder Sauerstoffaufnahme). Ein Beispiel ist die Reduktion des Chinons unter Wasserstoffaufnahme zu Hydrochinon:



Da die vorstehende Deutung nicht für alle Oxydations-Reduktionsvorgänge ausreicht, hat man eine allgemeiner gültige Auffassung geschaffen, indem man von der Elektronenladung der reagierenden Stoffe ausgeht; danach vollzieht sich Reduktion durch Aufnahme von Elektronen, Oxydation durch Abgabe von solchen. Die grundlegende Reaktionsgleichung ist also:



Darin ist e ein Elektron und das Symbol (n') bedeutet, daß die reduzierte Form n Elektronen mehr besitzt als die oxydierte Form.