

Zur Darstellung der Säure (X.?) wurden 1.6 g. Lacton in 120 ccm Methylalkohol heiß gelöst, dann wäßrige Natronlauge zugegeben, so daß eine kräftige Fällung entstand, und schließlich zum Sieden erhitzt, wobei fast alles in Lösung ging. Die filtrierte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und so viel Wasser zugesetzt, daß kein Kochsalz ausfiel. Die abgeschiedene organische Säure war erst ölig, erstarrte aber bald; mit Wasser gewaschen, 1.65 g. Sehr leicht löslich in Alkoholen und in Benzol, schwer in Ligroin. Durch Umkrystallisieren von 1.4 g Rohsäure aus einem Gemisch von 60 ccm Ligroin und 13 ccm Benzol wurden 1.25 g farbloser Blättchen erhalten. Nochmals aus Ligroin (50 ccm) + Benzol (9 ccm) umkrystallisiert, schmolzen die Blättchen (1.1 g) bei 142° unter Gasentwicklung (von 139° an Sintern).

0.1629 g Subst.: 0.4800 g CO₂, 0.0754 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₂. Ber. C 79.8, H 5.1.

Gef. » 80.3, » 5.1.

Halle a. S., Juli 1921.

268. Heinrich Wieland: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge (IV.).

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1921).

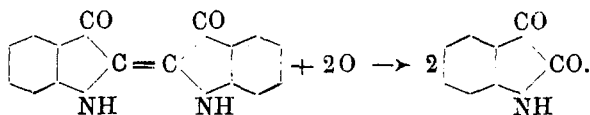
Inhalt. Kap. I: Zur oxydativen Entfärbung von Indigo. — Kap. II: Zur Oxydation der Aldehyde. — Kap. III: Über die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds. — Kap. IV: Die Peroxyde als Wasserstoff-Acceptoren. — Kap. V: Zur biologischen Bedeutung der Katalasen.

Die lange unterbrochenen Untersuchungen über das im Titel genannte Thema sind im Winter-Semester 1920/21 wieder aufgenommen worden. Über die Ergebnisse habe ich im Januar 1921 in der Münchener Chemischen Gesellschaft vorggetragen. Die Fertigstellung des Manuskriptes ist mir aus äußeren Gründen erst jetzt möglich gewesen. Wie die Angabe des Inhalts anzeigt, liegt der Stoff der einzelnen Kapitel auf verschiedenen Gebieten, die aber durch das Band einer einheitlichen theoretischen Auffassung miteinander verknüpft sind.

Kap. I: Zur oxydativen Entfärbung von Indigo.

Das wohl am längsten angewandte Reagens, um eine Oxydationswirkung subjektiv zu demonstrieren, ist der lösliche Indigo-Farbstoff, die Indigo-disulfonsäure, deren blaue, wäßrige Lösung dabei ent-

färbt wird. Das Reaktionsprodukt ist die Sulfonsäure des Isatins; der Vorgang, der zu ihr führt, wird gemeinhin aufgefaßt als eine durch aktiven Sauerstoff bewirkte Sprengung des Indigo-Moleküls an der Kohlenstoff-Doppelbindung im Sinne der Gleichung:



In seinen grundlegenden Arbeiten über die katalytische Wirksamkeit der fein verteilten Platinmetalle führt Schönbein die Entfärbung von Indigolösung durch Platinschwarz und Sauerstoff als typisches Beispiel einer Oxydationskatalyse an, und in dieser Reaktion sah man vornehmlich den Beweis dafür, daß der an sich reaktionsträge molekulare Sauerstoff durch das Metall, unter Bildung eines Peroxyds aktiviert werde.

Durch eine Reihe von Beobachtungen, die in den vorhergegangenen Abhandlungen mitgeteilt sind¹⁾, bin ich zu einer anderen Auffassung über den Mechanismus der katalysierten Oxydationsvorgänge gekommen: Ich sehe die Wirkung des feinverteilten Metalls nicht in einer Aktivierung des Sauerstoffs, sondern in einer Aktivierung von Wasserstoff in dem Substrat, das die Oxydation erleidet. Die zur Diskussion stehenden Prozesse sind nach meiner Auffassung keine Oxydations-, sondern Dehydrierungsvorgänge. Der Sauerstoff dient lediglich als Acceptor für den aktivierten Wasserstoff und kann demgemäß, wie ich mehrfach gezeigt habe, auch durch andere wasserstoffbindende Stoffe ersetzt werden. Die Entfärbung des Indigo-Farbstoffs schien meiner Auffassung, soweit ich sehe, als einziger Fall entschieden und deutlich zu widersprechen, und ich habe mich daher bemüht, diese Reaktion näher aufzuklären.

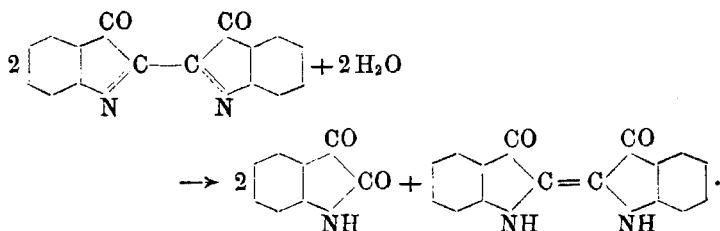
Durch die schönen Untersuchungen von L. Kalb²⁾ wissen wir, daß Indigo schon durch gelinde Oxydationsmittel zum Dehydroindigo dehydriert wird. Die Arbeiten von Kalb enthalten auch die wichtige Beobachtung, daß Dehydroindigo unter der Einwirkung von kochendem Wasser eine (hydrolytische) Selbstreduktion erleidet, bei der Isatin und Indigo entstehen.

Da dieser zurückgebildete Indigo durch erneute Dehydrierung wieder in Dehydroindigo und damit in Isatin überzugehen vermag, so findet sich in den Ergebnissen Kalbs schon die stoffliche Grundlage für die Auffassung der Indigo-Oxydation als Dehydrierungsreak-

¹⁾ B. 45, 484, 679, 2606 [1912]; 46, 3327 [1913]; 47, 2085 [1914].

²⁾ B. 42, 3642 [1909]; 44, 1455 [1911].

tion (die mit einer Hydrolyse kombiniert ist). Die Oxydation des Indigos zu Isatin käme demgemäß nicht durch Sauerstoff-Zufuhr, sondern durch Wasserstoff-Wegnahme zustande.



Um die katalytische Wirkung des feinverteilten Platinmetalls (Palladiumschwarz) bei der Indigo-Entfärbung in diesem Sinne aufzuklären, war zu zeigen:

1. daß das Dehydro-Derivat der Indigo-Schwefelsäure aus dem Farbstoff mit Palladiumschwarz gebildet wird,
2. daß Dehydro-indigo-disulfonsäure schon unter den Bedingungen der katalytischen Reaktion in der von Kalb mit Dehydro-indigo bei höherer Temperatur festgestellten Art in Isatin-sulfonsäure und Indigo-disulfonsäure hydrolytisch zerfällt.

Schon bei den Versuchen, Indigo-disulfonsäure zu dehydrieren, ergab sich die Gültigkeit des zweiten Satzes.

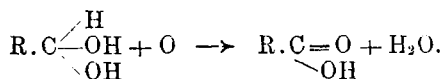
Es ist nicht möglich, eine wäßrige Lösung von Indigo-carmin, weder bei neutraler noch bei saurer Reaktion, so zu dehydrieren, daß die Stufe der Dehydro-indigo-disulfonsäure festgehalten wird. Dies gelang weder mit Bleidioxid, Mangandioxid, Permanganat und anderen Oxydationsmitteln, noch auch mit Palladiumschwarz und Luft. Es werden in keinem Falle Lösungen erhalten, die bei gelinder Hydrierung mit Hydrochinon oder schwefliger Säure Indigo-carmin zurückgeben. In Pyridin-Lösung dagegen ließ sich die Reaktion im gewünschten Sinne durchführen. Die beiden erwähnten Dioxide, wie auch Palladiumschwarz liefern hier die braunrote Lösung der dehydrierten Indigo-disulfonsäure. Diese Lösung wird auf Zugabe von Hydrochinon wieder blau, wie sie zu Anfang war. Auch durch Hydrolyse liefert sie den blauen Farbstoff zurück, und zwar läuft die Geschwindigkeit dieser Zersetzung, wie vorauszusehen, proportional dem Grade der Verdünnung mit Wasser. Durch diese Versuche scheint mir bewiesen zu sein, daß auch die katalytische Indigo-Entfärbung zu den Dehydrierungsreaktionen gehört.

Lösungen vom Natriumsalz der Dehydro-indigo-schwefelsäure erhält man, wenn man nach dem Vorgange Kalbs die verdünnten

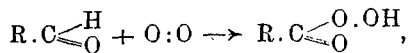
Lösungen des Indigo-schwefelsauren Natriums in Chloroform, Benzol (und wenig Eisessig) oder Pyridin mit Bleidioxyd schüttelt. Die blaue Farbe schlägt in braungelb um und kehrt auf Zugabe von Hydrochinon zurück. Beim Ausschütteln der filtrierten Chloroform-Lösung mit wenig Wasser färbt sich dieses infolge der oben besprochenen Hydrolyse blau. Das gleiche geschieht auch mit der Pyridin-Lösung, wenn man ihr Wasser zusetzt. Langsamer als mit Bleidioxyd geht die Dehydrierung beim Schütteln einer 0.02-proz. Pyridin-Lösung (40 ccm) von Indigo-schwefelsaurem Natrium mit Palladiumschwarz unter Luftzutritt vor sich. Nach etwa 45 Min. ist die Lösung grün geworden (Mischfarbe von Indigo-carmin und Dehydro-Verbindung), um mit wenig Hydrochinon wieder blau zu werden. In weiteren Versuchen wurden der teilweise dehydrierten Lösung 10 ccm Wasser zugesetzt, die einen Umschlag in blau und beim Schütteln unter Luftzutritt nach 2 Stdn. völlige Entfärbung herbeiführten. Die Hydrolyse des dehydrierten Farbstoffes erfolgt rascher als die Dehydrierung. Deshalb wird bei der katalytischen Indigo-Entfärbung das Zwischenstadium mit dem Auge nicht wahrgenommen.

Kap. II: Zur Oxydation der Aldehyde.

Der Übergang eines Aldehyds in die Carbonsäure ist vor 9 Jahren als Dehydrierungs-Reaktion erkannt worden. Es sind die Aldehyd-Hydrate, die vom Oxydationsmittel dehydriert werden, gemäß der Gleichung:

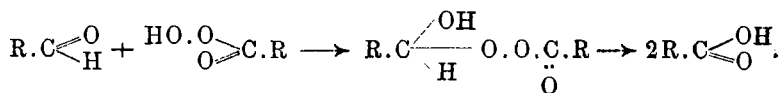


Bei Ausschluß von Wasser werden Aldehyde von dehydrierenden Reagenzien nicht angegriffen. Einen ganz anderen Verlauf nimmt die gleiche Umwandlung unter der Wirkung des molekularen Sauerstoffs, bei der Autoxydation. Hierbei wird bekanntlich, wie am Beispiel des Benzaldehyds exakt erwiesen ist, in der ersten Phase durch Vereinigung von je einem Mol der beiden Komponenten die Persäure gebildet,

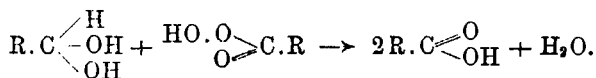


die mit einem zweiten Mol Aldehyd zwei Mol Säure ergibt. Dieses zweite Stadium der Reaktion liegt in seinem Verlauf noch nicht völlig klar. Je nachdem, ob wir dabei Wasser ganz ausschließen oder ihm eine (katalytische) Beteiligung einräumen, ergeben sich zwei verschiedenartige Reaktionsbilder. Im ersten Fall wird man nach den erwähnten Erfahrungen an eine direkte Oxydation nicht denken können. Hingegen kann die Annahme zur Diskussion gestellt

werden, Persäure und Aldehyd vereinigten sich zu einem Additionsprodukt, das in zwei Mol Säure zu zerfallen vermöge:



Für den zweiten Fall, in dem die Gegenwart von Wasser als notwendig angenommen wurde, ist die Erklärung gegeben. Hier liegt eine normale Aldehyd-Oxydation vor, die unter Dehydrierung des Aldehyd-Hydrates mit der Persäure als Wasserstoff-Acceptor vor sich geht, und bei der das für die Reaktion erforderliche Mol Wasser zurückgebildet wird:



In der zitierten Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Oxydation der Aldehyde durch Sauerstoff bei Gegenwart von Palladiumschwarz stark beschleunigt wird. Benzaldehyd und Acetaldehyd dienten als Versuchsstoffe. Es ist damals nur der Sauerstoff-Verbrauch vergleichend gemessen worden bei Gegenwart und bei Ausschluß von Wasser, und es hat sich ergeben, daß die Reaktion beim Benzaldehyd vom Wassergehalt kaum abhängig ist, daß aber trockner Acetaldehyd rascher Sauerstoff aufnimmt, als wasserhaltiger Aldehyd. Diesem Verhalten wird sicher die früher gegebene Erklärung gerecht, daß der erhebliche Anteil Aldehyd, der Hydratisierung erlitten hat, auf den notorisch langsam verlaufenden Dehydrierungsprozeß beschränkt und an der raschen Autoxydation nicht beteiligt ist. Dem Benzaldehyd, der sich in weit geringerem Maß hydratisiert, erwächst durch Wasser keine Beeinträchtigung in der Autoxydations-Geschwindigkeit.

Die Natur der Oxydationsprodukte, deren Kenntnis für die Beantwortung der oben aufgeworfenen Fragen Voraussetzung ist, war in der früheren Untersuchung nicht festgestellt worden. Der Stand jener Arbeit hat sogar die Möglichkeit offen gelassen, daß die namentlich beim Acetaldehyd so sehr beschleunigte Sauerstoff-Aufnahme nicht der Ausdruck der katalysierten Autoxydation, also der Aufnahme des Sauerstoff-Moleküls sei, sondern daß hierbei der durch das Palladiumschwarz aktivierte Sauerstoff eine außerhalb der hier vertretenen Auffassung liegende Oxydationswirkung entfalte. Es hat sich indessen ergeben, daß die untersuchten Vorgänge durchaus im Rahmen des Erwarteten verlaufen, daß es sich in der Tat um Autoxydationsvorgänge handelt, die durch Tierkohle fast ebenso stark beschleunigt

¹⁾ B. 45, 2606 [1912].

werden, wie durch Palladiumschwarz. Zweifellos hat man es mit einer durch die Adsorption auf der feinverteilten Substanz bedingten, stark erhöhten Konzentration des Sauerstoffs zu tun, und sicherlich spielt auch die Oberflächenwirkung des porösen Materials gegenüber dem Aldehyd eine wichtige Rolle.

Trockner Acetaldehyd addiert bei der katalytischen Autoxydation, ebenso wie bei der nicht katalysierten, die Hauptmenge des aufgenommenen Sauerstoffs zu Acetopersäure. Aus einer wäßrigen Aldehydlösung wird nur Essigsäure erhalten. Hier erfolgt also die zweite Phase der Reaktion deutlich auf Grund der oben erörterten Auffassung. Es ist das Aldehyd-Hydrat, das durch die Persäure dehydriert wird, mit zwei Mol Essigsäure als Reaktionsprodukt. Daß dem so ist, läßt sich anschaulich zeigen: Wenn man dem trocken autoxydierten Aldehyd, von dem bei unseren Versuchen immer nur ein Teil autoxydiert wurde, Wasser zusetzt, so nimmt der Jod-Titer rasch ab, um bald auf den Nullwert zu fallen. Die Acetopersäure hat sich dabei vollständig mit dem gebildeten Aldehyd-Hydrat in der erwähnten Weise zu Essigsäure umgesetzt.

Anders als beim Acetaldehyd verläuft die Reaktion beim Benzaldehyd. Auch bei Anwendung absolut trockner Substanzen (Aldehyd und Palladiumschwarz) wird schon in der Schüttelbirne viel Benzoesäure gebildet, und bei der jodometrischen Bestimmung läßt sich in weit geringerer Menge als oben die Persäure nachweisen. Hier muß für die zweite Phase der Autoxydation die Erklärung gelten, die auf die Beteiligung des Wassers verzichtet.

Die Autoxydations-Geschwindigkeit des Salicylaldehyds, die an sich äußerst klein ist, wird auch durch die hier benutzten Katalysatoren nicht wesentlich gesteigert. Chloral und Chloral-Hydrat, deren Untersuchung besonders wertvoll gewesen wäre, lassen sich auch katalytisch nicht autoxydieren.

Versuche mit Acetaldehyd.

Der Aldehyd wurde jeweils frisch aus Paraldehyd bereitet und durch mehrere Chlorcalcium-Röhren direkt in die scharf getrocknete Schüttelbirne destilliert. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte in der in Eiswasser geschüttelten Birne. Für die Trockenversuche wurde das Gas durch ein Phosphorperoxyd-Rohr geleitet. Zuerst wurde die Autoxydation von Acetaldehyd ohne Katalysator geprüft. Sie ist im Gegensatz zu der üblichen Anschauung sehr erheblich, und daraus erklärt sich, daß frisch destillierter Aldehyd aus Jodkalium-Lösung Jod frei macht. Der Titer für 2 ccm Aldehyd schwankte für verschiedene Präparate zwischen 0.6 und 1.9 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Das entspricht 0.0023—0.0072 g Acetopersäure. Bei der Titration gegen Alkali verbrauchte die gleiche Menge Aldehyd 0.6—3.6 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH entsprechend 0.0036—0.0216 g Essigsäure.

Aus der großen Zahl von Autoxydationsversuchen wird im Folgenden nur ein Teil wiedergegeben. Soweit es sich um Vergleiche handelte, wurde nach möglichster Gleichartigkeit der Bedingungen gestrebt. Schwankungen waren indessen nicht ganz auszuschließen, hauptsächlich wohl verursacht durch die Schwierigkeit, die Bewegungen der Schüttelbirne immer gleichmäßig zu gestalten.

Im Durchschnitt wurde die Geschwindigkeit der Sauerstoff-Aufnahme, die an dem graduierten Vorratszylinder abgelesen wurde, durch Palladiumschwarz in Mengen von 0.3 g auf 20–30 g Aldehyd um rund das Doppelte gesteigert. Auch bei schärfstem Ausschluß von Feuchtigkeit wurde der Jod-Titer nie mit dem Titer gegen Alkali ganz gleich gefunden, was der Fall sein müßte, wenn nur Acetopersäure in der Autoxydationslösung vorhanden wäre. Die Persäure macht pro Mol 2 Äquivalente Jod frei. Bei der Titration mit wäßrigem Alkali setzt sich 1 Mol Persäure mit 1 Mol Aldehyd glatt zu 2 Mol Essigsäure um und braucht daher 2 Äquivalente Alkali. Ein schärferes indifferentes Trockenmittel als Chlorcalcium steht für Acetaldehyd nicht zur Verfügung. Es ist denkbar, daß Spuren von Wasser dadurch nicht entfernt werden können.

Der Sauerstoff-Verbrauch ist bei einigen Versuchen mit dem getrockneten Gas etwas höher gefunden worden, als der gebildeten Essigsäure auf Grund der Titration gegen Alkali entspricht. Das hängt wohl damit zusammen, daß in dem eingeschalteten P_2O_5 -Rohr ein Teil der in der Gasphase gebildeten Persäure absorbiert und so der Messung entzogen wurde.

In der nachstehenden Tabelle I sind die Ergebnisse der Autoxydation ohne Katalysator wiedergegeben, Tabelle II enthält die Versuche bei Gegenwart von Palladiumschwarz und Tierkohle. Die Titerzahlen beziehen sich überall auf 2 ccm. Die Angabe »feucht« unter »Bedingungen« bedeutet, daß der Sauerstoff nicht getrocknet war, »trocken« vollkommenen Wasserausschluß. In der letzten Vertikalreihe ist unter »Ausbeute« in Prozenten die titrierte Essigsäure verzeichnet, bezogen auf den verbrauchten Sauerstoff, der seinerseits auf Normalverhältnisse reduziert wurde. Diese Rechnung dient lediglich der Kontrolle. Unter % Persäure ist das Verhältnis von Jod-Titer zu Alkali-Titer verstanden, der Wert 100 würde der Gleichheit beider Titerzahlen entsprechen und ausdrücken, daß ausschließlich Persäure vorhanden war.

Tabelle I.

	Be- dingungen	Al- dehyd g	Dauer Min.	O ₂ -Ver- brauch ccm	Jod- Titer	Alkali- Titer	% Per- säure	Aus- beute
1	30% Lösung	40	60	130	0.01	—	< 1	—
2	feucht	48	60	495	8.8	13.7	64.2	103
3	trocken	28	60	360	12.8	14.8	86.5	90.1

Die Beteiligung des Wassers ergibt sich ohne weiteres aus Versuch 1 in Tabelle I, in dem eine 30-proz., wäßrige Aldehydlösung autoxydiert wurde. Der Jod-Titer ist nahezu gleich null, es sind nur minimale Mengen von Per-

säure übrig geblieben. Geringe Mengen von Wasser drücken bei der nicht katalysierten Autoxydation den Persäuregehalt ebenfalls merklich herab. In Versuch 2 und 3 (Tabelle I) findet sich dieser Einfluß in 64.2 und 86.5 % Persäure deutlich ausgeprägt. Wesentlich größer ist der Kontrast bei der katalysierten Reaktion, im besonderen bei den Palladium-Versuchen, wie die Versuche 1, 2, 3 und 4 (Tabelle II) klar zeigen.

Tabelle II.

	Bedingungen	Katalysator	Aldehyd g	Dauer Min.	O ₂ - Ver- brauch	Jod- Titer	Alkali- Titer	% Persäure	Aus- beute
1	feucht	0.5 g Pd	45	60	1340	7.4	37.0	20.0	95.6
2	feucht	0.3 g »	41.5	60	1075	13.4	34.2	39.2	101
3	trocken	0.3 g »	8	45	265	23.2	33.6	69.0	75.2
4	trocken	0.5 g »	50.8	45	255	5.8	6.4	90.6	92
5	trocken	0.3 g Tierkohle	12	45	270	15.3	26.5	58.0	89
6	trocken	0.3 g Pd	18	120	370	18.8	26.0	72.4	97

Der unter völligem Wasserausschluß aufbewahrte autoxydierte Aldehyd verändert seinen Jod-Titer bei mehrstündigem Stehen in der Kälte nur unerheblich. So sank er in einem Präparat vom Titer 6.1 nach 3 Stdn. auf 6.0, nach 6¼ Stdn. auf 5.4, nach 7 Stdn. auf 5.3 ccm, während ein abgetrennter Teil von 20 ccm, mit 4 ccm Wasser versetzt und in Eis gestellt, innerhalb der gleichen Zeiträume eine Abnahme auf 2.4, 1.1 und 0.9 erfuhr. Nach 15 Stdn. war der Titer auf 0.25 zurückgegangen. Diese Werte sind naturgemäß auf 2 ccm des ursprünglichen Präparates umgerechnet. Nach dem Verdünnen mit der 10-fachen Menge Wasser sank bei einem andern Versuch (6, Tabelle II) der Jod-Titer innerhalb ½ Stde. von 18.8 auf 0.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat.

Versuche mit Benzaldehyd.

Bei einer Reihe von Versuchen, die unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit mit Palladiumschwarz, Tierkohle und auch ohne Katalysator ausgeführt wurden, schied sich schon nach kurzem Schütteln Benzoesäure aus dem autoxydierten Aldehyd aus. Demgemäß wurde übereinstimmend der Persäure-Gehalt sehr niedrig gefunden. Er machte in keinem Fall mehr als 3 % der Theorie aus, d. h. so klein ergab sich das Verhältnis von Jod-Titer zu Alkali-Titer. Ich begnüge mich mit der Wiedergabe eines Versuches, den Dr. Schlichting ausgeführt hat.

23 g ganz reiner, trockner Benzaldehyd nahmen, 2 Stdn. geschüttelt, 630 ccm (scharf getrockneten) Sauerstoff auf.

Jod-Titer 5.57 g: 2.35 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, für 23 g = 9.7 ccm.

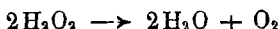
Alkali-Titer 2.018 g: 45.9 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, für 23 g = 523.3 ccm.

Daher 1.47 % Persäure bestimmt.

Die verbrauchte Sauerstoffmenge, reduziert, läßt 531 ccm $\frac{1}{10}$ -Benzoesäure erwarten.

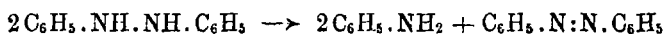
Kap. III: Über die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds.

Schönbein hat in der katalytischen Zersetzung des Hydroperoxyds, wie sie durch Platinmohr und durch organische Fermente hervorgerufen wird, das Urbild aller Gärungsvorgänge gesehen. Die einfache Zerfallsreaktion ist ungemein vielfältig studiert worden, ohne daß ein abschließendes Urteil über ihren inneren Verlauf sich herausgebildet hätte. Als typische Dehydrierungsreaktion erschien sie schon vor geraumer Zeit unter den Problemen des vorliegenden Arbeitsgebietes, mit dem die Reaktionen des Hydroperoxyds auch sonst mit mannigfachen Fäden verbunden sind. Kinetisch stellt sich der Zerfall des Hydroperoxyds in Wasser und Sauerstoff, sei es durch feinverteilte Platinmetalle, sei es durch das Katalase-Ferment beeinflusst, als Reaktion erster Ordnung dar. Da aber mit aller Sicherheit der Sauerstoff nicht atomar, sondern molekular entbunden wird, so kann die Gleichung der monomolekularen Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ keine Gültigkeit haben. Es muß vielmehr der Ausdruck:



gelten, in dem der Sauerstoff molekular, in nicht aktiver Form auftritt.

Ein vollkommenes Analogon des Hydroperoxyd-Zerfalls bildet der des Hydrazobenzols. A. W. Hofmann hat schon vor mehr als 50 Jahren gezeigt, daß diese Verbindung beim Schmelzen glatt zerfällt in Anilin und Azobenzol. Ich fand, daß die Reaktion ebenso wie bei Hydroperoxyd unter der katalytischen Wirkung von Palladiumschwarz schon bei Zimmertemperatur vor sich geht¹⁾. Der Verlauf dieser Zersetzung wurde in Lösung bei erhöhter Temperatur und ohne Katalysator von Curme²⁾ messend verfolgt; auch hier gilt das Zeitgesetz einer Reaktion erster Ordnung. Daß auch dabei die wahren Verhältnisse durch den kinetischen Befund nicht wiedergegeben werden, daß vielmehr die Reaktion gemäß der Gleichung



zu formulieren ist, habe ich vor 6 Jahren scharf bewiesen³⁾.

Es handelt sich wahrscheinlich um zwei Reaktionen:

1. Dissoziation von Hydrazobenzol in Azobenzol und (aktiven) Wasserstoff,
2. Hydrierende Spaltung des zweiten Mols Hydrazobenzol in zwei Moleküle Anilin.

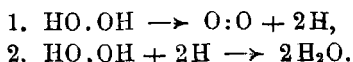
Die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion 1 ist die gemessene, Reaktion 2 verläuft unmeßbar rasch.

¹⁾ B. 45, 492 [1912].

²⁾ Am. 35, II 1143 [1913].

³⁾ B. 48, 1098 [1915].

Diese Verhältnisse lassen sich ohne weiteres auf die Zersetzung des Hydroperoxyds übertragen. Man kann als wahrscheinlich annehmen, daß die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit auch hier der ersten Phase, der Dehydrierung des ersten Moleküls angehört, während die hydrierende Spaltung des zweiten Moleküls mit unmeßbar großer Geschwindigkeit verläuft:

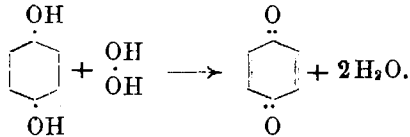


Der molekulare Sauerstoff entspricht dem Azobenzol, die beiden Moleküle Wasser den beiden Molekülen Anilin.

Wenn man die Hydroperoxyd-Katalyse von diesem Gesichtspunkt auffaßt, so gehören ihre Beschleuniger den dehydrierenden Katalysatoren an, und die biologischen Katalasen erscheinen als Dehydrasen mit ganz spezifischem Wasserstoff-Acceptor, nämlich Hydroperoxyd selbst. Der Zerfall dieses Stoffes erscheint so als intermolekulare Dehydrierung.

Es ist von Bedeutung, dieser Auffassung der Hydroperoxyd-Zersetzung, die nicht neu zu sein beansprucht, eine experimentelle Stütze zu schaffen. Man kann daran denken, die Katalyse durch die nicht spezifisch abgestimmten Platinmetalle in Gegenwart von Substanzen vor sich gehen zu lassen, die in der Aufnahme des aktivierten Wasserstoffs mit dem zweiten Molekül Hydroperoxyd in Konkurrenz treten. Gelingt es, einen Teil des Wasserstoffs auf einen anderen Acceptor abzulenken, also neben der Zersetzung von Hydroperoxyd gleichzeitig eine andere Substanz zu hydrieren, so kann der hier angenommene Reaktionsverlauf kaum mehr angezweifelt werden.

Die Bedingungen für solche Versuche liegen nicht sonderlich günstig, wenn man bedenkt, wie außerordentlich groß die Geschwindigkeit des katalysierten Hydroperoxyd-Zerfalls gegenüber den katalytischen Hydrierungen ist. Die Substanz, die als Rivale um den Wasserstoff gewählt wird, darf naturgemäß mit Hydroperoxyd akatalytisch nur langsam reagieren. Es darf also kein notorisches Oxydationsmittel genommen werden, das für sich schon dem Hydroperoxyd den Wasserstoff rasch wegnimmt. Chinon, das durch Hydroperoxyd nicht hydriert wird, eignet sich nicht. Die Hydroperoxyd-Zersetzung durch Palladiumschwarz in einer gesättigten Chinon-Lösung führt nicht zu Hydrochinon bezw. Chinhydrin. Hier ist die Gegenwirkung der katalytisch beschleunigten Reaktion Hydrochinon — Hydroperoxyd \rightarrow Chinon zu groß. Hydrochinon wird katalytisch dehydriert, und Hydroperoxyd wirkt als Wasserstoff-Acceptor (vergl. dazu S. 2372):



Dagegen war von den diacylierten Derivaten des Hydroperoxyds, dem Dibenzoyl-peroxyd und den Salzen der Überschwefelsäure, die mit H_2O_2 sich nur langsam umsetzen, Günstigeres zu erwarten. Die Peroxyd-Brücke der substituierten H_2O_2 -Derivate sollte neben Hydroperoxyd selbst hydrierend gespalten werden:



Hierbei schieden die Hydrierungsprodukte, Benzoesäure und sekundäres Sulfat, aus der Reaktion aus. Der Grad der Beteiligung dieser Peroxyde war auch leicht durch einfache Titration ihrer Spaltungsprodukte messend zu verfolgen. Von anderen Gesichtspunkten aus haben vor längerer Zeit Price und Denning¹⁾, sowie Friend²⁾ die Hydroperoxyd-Katalyse bei Gegenwart von Perschwefelsäure und ihren Salzen studiert. Die beiden erstgenannten Autoren stellten fest daß bei geringen Konzentrationen, $\frac{1}{24}$ -molar und $\frac{1}{50}$ -molar $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ die Zersetzung von Hydroperoxyd durch kolloidales Platin in Gegenwart von Persulfat beschleunigt wurde, ohne daß dieses merkbar an der Reaktion teilnahm. Dagegen beteiligte sich freie Perschwefelsäure in stark schwefelsaurer (1.4-n.)-Lösung in deutlichem, wenn auch geringem Maße im Sinne einer Wechselwirkung nach der oben gegebenen Gleichung (3).

Friend findet im Gegensatz zu diesen Ergebnissen, daß die Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Persulfat in $\frac{1}{50}$ -Lösung zwar sehr langsam, aber haarscharf nach Gleichung (3) verläuft, daß auch nicht die Spur von Hydroperoxyd durch Selbstzerfall abseits bleibt. Kolloidales Platin beschleunigt die Reaktion, noch stärker aber den Zerfall des Hydroperoxyds, so daß dieser zweite Vorgang den ersten um mehr als das Doppelte überholt. Die Beteiligung des Persulfats an dem katalytisch beschleunigten Zerfall des Hydroperoxyds ist nicht erheblich. So werden zersetzt, ausgedrückt in ccm $\frac{1}{50}$ -Permanganat-Lösung:

	in 150 Min.	in 240 Min.
ohne Katalysator . .	2.19 ccm	2.40 ccm
mit kolloid. Platin . .	3.13 »	4.09 »

Wir haben, um den Nachweis der Beteiligung des Persulfats zu verschärfen, mit erheblich höheren Konzentrationen gearbeitet. Auf

¹⁾ B. 35, 291 [1902]; Ph. Ch. 46, 89 [1903].

²⁾ Soc. 89, 1092 [1906]; vergl. auch K. Palme, Fr. 112, 97 [1920].

Grund des Massenwirkungsgesetzes mußte das Persulfat um so mehr in die Zersetzung des Hydroperoxyds hineingezogen werden, je höher seine Konzentration gewählt wurde. Angewandt wurden genau gegen Phenol-phthalein neutralisierte, gesättigte = $\frac{1}{13.5}$ -molare Kaliumpersulfat-Lösung und etwa 9 % = $\frac{1}{3}$ -molare Lösungen des Ammoniumsulfates. Die Konzentration des Hydroperoxyds bewegte sich zwischen 2 und 8 %, d. h. zwischen 0.6 und 2.35-molarer Konzentration.

Es wurden mit Absicht Bedingungen geschaffen, unter denen sich der Zerfall des Hydroperoxyds innerhalb kurzer Zeit vollzog. Zur Kontrolle wurde an gleichkonzentrierten Lösungen festgestellt:

1. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Persulfat ohne Katalysator,
2. das Verhalten des Persulfates gegenüber dem Katalysator bei Abwesenheit von Hydroperoxyd.

Die Ausführung der Versuche vollzog sich in einer Schüttelbirne; nach bestimmten Zeitabschnitten wurde an entnommenen Proben titrimetrisch die Menge der gebildeten H-Ionen bestimmt.

I. Persulfat und Hydroperoxyd ohne Katalysator.

Das verwendete Kaliumsulfat war aus warmem Wasser umkristallisiert und reagierte gegen Phenol-phthalein vollkommen neutral. Seine gesättigte (ca. 2-proz.) Lösung verbrauchte auch nach 24 Stdn. kein Alkali. Die H_2O_2 -Lösungen wurden aus Merckschem Perhydrol durch Verdünnen und genaue Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ -KOH hergestellt.

Von 30 ccm der 2-proz. Persulfat-Lösung, mit 10 ccm 8-proz. Hydroperoxyd-Lösung versetzt, verbrauchten jeweils 5 ccm:

nach	90 Min.	0.15 ccm	$\frac{1}{10}$ -KOH	=	2.7 %	umgesetzten	Persulfats,
»	210 »	0.30 »	»	=	5.4 »	»	»
»	4800 »	1.95 »	»	=	35.1 »	»	»

Die Umsetzung erfolgt, wie man sieht, sehr langsam.

II. Persulfat allein mit Katalysator.

1. Palladiumschwarz: 40 ccm der Persulfat-Lösung wurden mit 0.3 g Pd in der Birne geschüttelt. Es verbrauchten je 5 ccm an $\frac{1}{10}$ -KOH:

nach	60 Min.	0.6	=	8.1 %	Umsatz
»	150 »	0.8	=	10.8 »	»
»	300 »	1.5	=	20.3 »	»

2. Tierkohle (Kahlbaum): Das Präparat war, in Wasser suspendiert, völlig neutral.

Versuch a): 30 ccm Persulfatlösung, 0.3 g Tierkohle, Alkali-Titer für 5 ccm:

nach 90 Min. 1.25 ccm = 16.8 % zersetzten Persulfats.
 » 120 » 2.20 » = 29.7 » » »
 » 180 » 2.75 » = 37.1 » » »

Versuch b): 40 ccm Persulfat-Lösung, 0.3 g Tierkohle:

nach 210 Min. 2.6 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 35.1 % Persulfat-Umsatz.
 » 330 » 4.4 » » = 59.4 » »

Versuch c): Ansatz wie unter b):

nach 270 Min. 2.5 ccm = 33.7 %.
 » 450 » 3.6 » = 48.6 »
 » 600 » 4.8 » = 64.8 »

Versuch d): 50 ccm Persulfat-Lösung, 0.3 g Tierkohle:

nach 30 Min. 0.7 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH = 9.4 % Umsatz.
 » 60 » 1.15 » » = 15.5 » •
 » 120 » 2.0 » » = 27.0 » »

Tierkohle wirkt erheblich stärker katalytisch zersetzend auf Persulfat, als Palladiumschwarz.

Die Tierkohle wird gleichzeitig in geringem Betrage zu Kohlendioxyd oxydiert. Kieselgur ist ohne jede katalytische Wirkung.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, daß bei der katalytischen Zersetzung des Persulfats die bald eintretende saure Reaktion — Bildung freier Perschwefelsäure — keine beschleunigende Rolle spielt. Eine mit 1 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH alkalisch gemachte Lösung verbrauchte nach 270 Min. für 5 ccm 2.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, gegen oben 2.5 ccm. Eine stärker alkalische Persulfat-Lösung ($\frac{1}{20}$ -Alkali-normal) verhielt sich genau gleich. Das freie Alkali wurde beim Schütteln der Lösung mit 0.3 g Tierkohle innerhalb 135 Min. zu 90 % aufgebraucht, was gut mit den an der neutralen Lösung gefundenen Werten übereinstimmt.

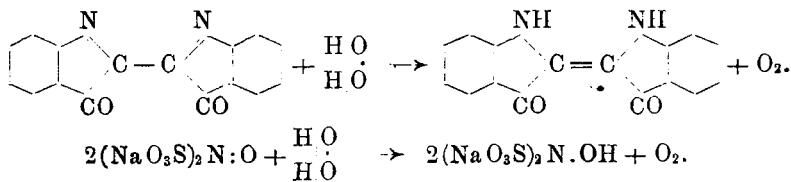
Persulfat und Hydroperoxyd bei Gegenwart von Katalysatoren.

40 ccm Persulfat-Lösung + 0.3 g Palladiumschwarz wurden mit 10 ccm 8-proz. neutraler H_2O_2 -Lösung geschüttelt. Nach 25 Min. verbrauchten 5 ccm 3.6 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, entspr. einer Zersetzung von 60.8 % des eingesetzten Persulfats. Mit 10 ccm 4-proz. Hydroperoxyd wurden nach 120 Min. 3.0 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH gebraucht = 50.6 %. Im ersten Versuch sind 6.4 % des Hydroperoxyds bei der katalytischen Zersetzung auf das Persulfat abgelenkt worden, im zweiten, wo die Katalyse wegen der geringeren H_2O_2 -Konzentration langsamer vor sich ging, sind es 9 %. Hierbei sind die Mengen Persulfat, die nach I und II zersetzt werden, in Abzug gebracht. Tierkohle lenkt noch weit stärker den Wasserstoff des Hydroperoxyds auf das Persulfat ab. Beim gleichartigen Ansatz, wie mit Palladiumschwarz, mit 0.3 g Tierkohle und 10 ccm 8-proz. Hydroperoxyd, betrug der Titer für 5 ccm nach 120 Min. 5.9 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; es war also alles Persulfat gespalten, und das Hydroperoxyd zu 8 % hierfür verbraucht. Mit 4-proz. Hydroperoxyd machte der Säuretiter nach 30 Min. 5.25, nach 60 Min. 5.55 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH aus, also Zersetzung des Persulfats zu 88.6 und 93.5 % unter Verbrauch von 18 und 19 % des vorhandenen Hydroperoxyds.

Das Ferment Katalase vermag den Wasserstoff des zerfallenden Hydroperoxyds praktisch gar nicht auf andere Acceptoren abzulenken. Mit einem sehr wirksamen Präparat von Blut-Katalase wurde nach 60 Min. der Titer 0, nach 150 Min. 0.15, nach 210 Min. 0.2 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH festgestellt. Dabei waren jeweils 10 ccm 8-proz. Hydroperoxyd-Lösung zugesetzt und zersetzt worden.

In 40 ccm einer 10-proz. Ammoniumpersulfat-Lösung konnten unter den gleichen Versuchsbedingungen mit 0.3 g Palladiumschwarz und 10 ccm 2.38-proz. Hydroperoxyd-Lösung bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Schütteln 38 % des Hydroperoxyds auf die Hydrierung des Persulfats abgelenkt werden. Auch hierbei gab der Kontrollversuch mit den beiden Peroxyden ohne Palladium und mit Ammoniumpersulfat und dem Katalysator allein das gleiche Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur katalysierten Reaktion, wie oben im Falle des Kaliumpersulfats.

Benzoylsuperoxyd, das in alkoholfreier, ätherischer Lösung in den katalytischen Zerfall von Hydroperoxyd (auch in Äther gelöst) eingeschaltet wurde, nimmt in analoger Weise, wie die Persulfate, einen Teil des Wasserstoffs vom Hydroperoxyd unter Bildung von Benzoesäure auf. Diese Reaktion ist nicht ausführlich untersucht worden. Dagegen konnten noch zwei Wasserstoff-Acceptoren von ganz anderer Beschaffenheit in den Bereich der Hydroperoxyd-Katalyse einbezogen werden, nämlich der Dehydro-indigo und das sog. Frémysche Salz, das nitroso-disulfonsaure Natrium. Ihre Bedeutung für die hier untersuchte Frage ist ohne weiteres klar. Es handelt sich darum, festzustellen, ob sie sich an dem katalytisch beschleunigten Zerfall von Hydroperoxyd derart beteiligen, daß unter Aufnahme von Wasserstoff dort Indigo, hier hydroxylamin-disulfonsaures Natrium gebildet wird.



Die Versuche haben das erwartete Ergebnis erbracht.

Dehydro-indigo und Frémysches Salz gegen Hydroperoxyd.

Fügt man zu einer verd. Lösung von Dehydro-indigo in Pyridin einige Tropfen einer 2-proz. ätherischen Hydroperoxyd-Lösung, teilt dann diese Lösung in zwei Teile und schüttelt die eine Probe mit einer Messerspitze Palladiumschwarz, so findet unter lebhafter Sauerstoff-Entwicklung teilweise Rückbildung von Indigo statt; der braun-gelbe Ton schlägt in blaugrün um. Mit Hydroperoxyd allein verläuft

dieser Vorgang viel langsamer. In analoger Weise läßt sich die Entfärbung des Fremyschen Salzes, des nitroso-disulfonsauren Natriums zeigen. Die wäßrige, violette Lösung wird bei der gleichen Menge Hydroperoxyd viel rascher entfärbt, wenn man in der Lösung durch Zugabe von wenig Palladiumschwarz gleichzeitig die Selbstzerersetzung des Hydroperoxyds beschleunigt.

Ohne Palladiumschwarz verläuft die Hydrierung des Fremyschen Salzes durch H_2O_2 merklich langsamer; es beginnt aber auch so alsbald eine langsame Sauerstoff-Entwicklung. Zum Schutz gegen Selbstzerersetzung wurde die Lösung des Salzes vor dem Versuch durch einige Tropfen $\frac{1}{10}$ -Lauge stabilisiert. Das feste, gelbe Salz und auch seine wäßrige Lösung sind übrigens viel beständiger befunden worden, als nach den vorliegenden Angaben zu erwarten war. Eines der dargestellten Präparate hat sich länger als zwei Monate gehalten.

Die H_2O_2 -katalysierenden Fermente haben sich gegenüber dem Dehydro-indigo und gegen das Frémysche Salz als Wasserstoff-Acceptoren vollkommen unwirksam erwiesen. Neben Blut-Katalase wurde auch die Hefe-Katalase in dieser Richtung geprüft, und es ist besonders lehrreich, daß das Frémysche Salz durch Hydroperoxyd bei Gegenwart von Hefe-Katalase langsamer entfärbt wird, als ohne sie. Das Enzym drängt das vorhandene Material in den rasch verlaufenden Vorgang der intermolekularen Zersetzung und läßt weniger H_2O_2 für die Hydrierung des blauen Salzes übrig.

Kap. IV: Die Peroxyde als Wasserstoff-Acceptoren.

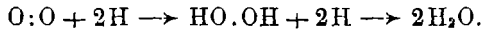
Das Hydroperoxyd hat im Bereich der hier behandelten Reaktionen dreierlei Funktionen:

1. Es wirkt unter Abgabe seines Wasserstoffs und unter Freiwerden von molekularem Sauerstoff hydrierend. Hierher gehört sein Verhalten gegen eigentliche Oxydationsmittel, die von ihm reduziert werden. Der dabei freiwerdende molekulare Sauerstoff entstammt ausschließlich dem Hydroperoxyd. Hierher gehört auch der (katalytisch beschleunigte) Selbstzerfall, ferner die ihm verwandten Vorgänge der Spaltung anderer peroxydischer Systeme (Persulfate), die Hydrierung des Dehydro-indigos und der Nitroso-disulfonsäure; alle diese letztgenannten Reaktionen liegen kinetisch im Rahmen der katalytischen Zersetzung.

2. Das Hydroperoxyd nimmt Wasserstoff auf und wirkt als Oxydationsmittel oder besser Dehydrierungsmittel. Sein Reaktionsprodukt ist Wasser.

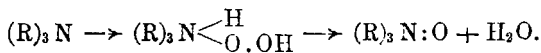
Diese Funktion kommt bei der H_2O_2 -Katalyse dem Molekül zu, das den Wasserstoff aufnimmt. Bei der Selbstzerersetzung sind die

Funktionen 1 und 2 gleichzeitig im Spiel. Am elementarsten tritt diese Reaktionsweise des Hydroperoxyds bei der Bildung des Wassers aus den Elementen, bei der Hydroperoxyd überschritten wird, in Erscheinung¹⁾:



Die meisten Oxydationswirkungen von H_2O_2 sind auf diese spaltende Hydrierung zurückzuführen. Es wird hier ausdrücklich die Auffassung vertreten, daß derartige Reaktionen nicht auf einer Aktivierung von Sauerstoff im H_2O_2 -Molekül beruhen. Die Beschleunigung dieser Vorgänge kann nur durch Aktivierung des bei der Oxydation abzuspaltenden Wasserstoffs erfolgen. Durch diese Auffassung scheint mir auch die Wirkung der Peroxydasen gekennzeichnet zu sein, die in dem angeführten Sinne auf das System Phenol-Hydroperoxyd spezifisch eingestellt sind.

3. Hydroperoxyd zeigt bei manchen Reaktionen den Charakter eines echten Oxydationsmittels, d. h. einer Verbindung, die Sauerstoff von hohem Potential enthält und unter Umständen auch Sauerstoff abgeben kann. In allen diesen Fällen geht der Oxydationsprozeß über primäre Additionsprodukte. So werden bei der katalytischen Beteiligung von Metallsalzen (Ferro-, Mangan-, Chromo-Verbindungen) wohl durch Addition labile Metallperoxyde gebildet, die nach Art echter Oxydationsmittel wirken. Von anderen Beispielen sei noch die Umwandlung tertiärer Amine in Aminoxyde erwähnt, bei der sich ohne Zweifel H_2O_2 gleich dem Wasser an die zwei freien Valenzen des Stickstoffs addiert. Das Ammoniumperoxyd wird in Wasser und Aminoxyd zerfallen:

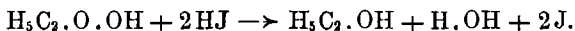


In analoger Weise dürfte die Oxydation der Thioäther zu Sulfoxyden und die der Azoverbindungen zu Azoxyverbindungen verlaufen. Auch die Bildung der Arsinsäuren aus der Stufe des dreiwertigen Arsens gehört hierher.

Für die Substitutionsprodukte des Hydroperoxyds entfällt die unter 1. aufgeführte Reaktionsweise. Auch bei den nur halbseitig alkylierten oder acylierten Derivaten ist der Vorgang des katalytischen Zerfalls unbekannt, es sei denn, daß ihm die Hydrolyse zu Hydroperoxyd vorangeht. Die oxydierende Wirkung dieser Körperklasse der halbseitig substituierten Derivate des Hydroperoxyds, die stärker ist, als die der Grundsubstanz, wird als dehydrierende aufgefaßt. Es

¹⁾ Mit Wasserstoff gesättigtes Palladiumschwarz verwandelt nach besonderen Versuchen die äquivalente Menge Hydroperoxyd sehr glatt in Wasser. Die durch lokale H_2O_2 -Katalyse gebildete O_2 -Menge ist geringfügig.

wird angenommen, daß die Haftfestigkeit der beiden Sauerstoffatome eine so geringe ist, daß ihre Bindung durch Aufnahme von Wasserstoff aus dem Objekt der Oxydation reduktiv gesprengt wird. Für die Oxydation von Jodwasserstoff beispielsweise durch Äthylhydroperoxyd würde das Schema gelten:



Indes kann hier auch noch die durch eine primäre Addition vermittelte Oxydationswirkung im Spiele sein. Darauf deutet z. B. die Umwandlung tertiärer Amine in Aminoxyde durch die Carosche Säure, dann vor allem die Oxydation von Anilin zu Nitrosobenzol, deren Mechanismus auf der Grundlage einer primären Anlagerung durchaus verständlich wird.

Das doppelt substituierte Hydroperoxyd kann nur unter Wasserstoff-Aufnahme als Oxydationsmittel wirken. Dialkyl- und Diacylperoxyde erscheinen daher als typische Dehydrierungsmittel. Die im dritten Kapitel wiedergegebenen Versuche erteilen den Persulfaten durchaus diesen Charakter.

Es ist nun weiter untersucht worden, ob die diskundären Peroxyde allgemein bei katalytisch beschleunigten Dehydrierungsreaktionen als Acceptoren dienen können. Kaliumpersulfat, Dibenzoylperoxyd, Diäthylperoxyd sind in dieser Richtung geprüft worden, also lauter Peroxyde, die an sich nur geringe Oxydationswirkung entfalten, von denen die beiden letztgenannten durch verd. Jodwasserstoffsäure nur äußerst langsam angegriffen werden. Sie wurden mit Hydrochinon zur Umsetzung gebracht. In einem Kontrollversuch wurde die Geschwindigkeit ermittelt, mit der die Peroxyde für sich allein mit Hydrochinon reagieren. Unter den gleichen Verhältnissen kamen dann Palladiumschwarz und Tierkohle als Katalysatoren in Anwendung. Die Versuche mit Dibenzoylperoxyd wurden in Äther vorgenommen, während mit den beiden anderen Wasserstoff-Acceptoren in wäßriger Lösung gearbeitet wurde. Das nicht umgesetzte Hydrochinon wurde nach der von mir angegebenen¹⁾, hinlänglich genauen Methode durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung nach Zugabe von Bicarbonat bestimmt. Es wurde in allen Fällen eine außerordentlich starke Beschleunigung der Dehydrierungsreaktion festgestellt. Sie ist am größten beim Persulfat und beim Benzoylsuperoxyd, und zwar übertrifft hier die Tierkohle den Metall-Katalysator noch erheblich. Gegenüber dem System Diäthylperoxyd-Hydrochinon äußert das Palladiumschwarz eine stärkere Wirkung. Ohne Katalysator reagieren Ben-

¹⁾ B. 43, 715 [1910].

zoylsuperoxyd und Diäthylperoxyd unter den Versuchsbedingungen mit Hydrochinon im Zeitraum von 12 Stdn. nicht in meßbarem Betrag.

Versuche mit Persulfat-Hydrochinon:

Es wurden 0.75 g Hydrochinon in 150 ccm 2-proz. Kaliumpersulfat-Lösung gelöst. 50 ccm dieser Lösung wurden zur Kontrolle der nicht katalysierten Reaktion benutzt (a), je 50 ccm wurden mit 0.3 g Palladiumschwarz (b) und 0.3 g Tierkohle (c) in Stickstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach einer gewissen Zeit wurden Proben von 5 ccm nach der angegebenen Methode auf das noch vorhandene Hydrochinon geprüft. Dabei ist die Menge Hydrochinon nicht berücksichtigt, die sich mit dem unlöslichen Chinhydrin ausgeschieden hat.

Anfangstiter für 5 ccm	nach 10 Min.	nach 30 Min.	nach 90 Min.
a) 4.54	3.75	3.45	3.1 ccm
b) 4.54	0.1	—	—
c) 4.54	0.1	—	—

Mit 0.15 g Palladiumschwarz (b) und 0.15 g Tierkohle (c) wurden folgende Verhältnisse gefunden:

Anfangstiter	nach 5 Min.
a) 4.54	3.9 ccm
b) 4.54	1.3 »
c) 4.54	0.1 » ,

unter Anwendung von 1-proz. Persulfat-Lösung und den gleichen Gewichtsmengen der beiden Katalysatoren:

Anfangstiter	nach 5 Min.
a) 4.54	4.35 ccm
b) 4.54	2.90 »
c) 4.54	0.85 »

In diesen Versuchen zeigt sich die Tierkohle dem Palladium erheblich überlegen.

Dagegen vermag Tierkohle den molekularen Wasserstoff in keiner Weise zu aktivieren. Ein Schüttelversuch mit einer Persulfat-Lösung führte unter Wasserstoff zum gleichen Titer wie unter Stickstoff.

Benzoylsuperoxyd und Hydrochinon:

0.75 g Hydrochinon, 1.65 g Benzoylsuperoxyd gelöst in 150 ccm Äther wie oben:

Anfangstiter	nach 45	210	375	840 Min.
a) 4.54	4.6	4.6	4.5	4.45 ccm
b) 4.54	0.1	—	—	— »
c) 4.54	0.1	—	—	— »

Diäthylperoxyd und Hydrochinon:

0.5 g Hydrochinon, 0.41 g Diäthylperoxyd gelöst in 150 ccm Wasser.

Anfangstiter	nach 55	175	840 Min.
a) 3.1	3.1	3.1	3.0 ccm
b) 3.1	2.3	1.25	— >
c) 3.1	2.8	2.7	— >

Hier ist die durch die Löslichkeit bedingte geringere Konzentration des Diäthylperoxyds zu berücksichtigen. Die Überlegenheit des Palladiums gegenüber der Tierkohle ist klar ersichtlich.

Auffallend ist bei den Versuchen mit Persulfat und Benzoylsuperoxyd die starke katalytische Kraft der Tierkohle. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß das von der Tierkohle adsorbierte Hydrochinon in gleicher Weise, wie dies am Palladiumschwarz gezeigt worden ist, eine Änderung seiner Bindungsverhältnisse erfahren hat, die sich in der gelockerten Haftung der Wasserstoff-Atome ausdrückt. Aber auch die Adsorption des Wasserstoff-Acceptors am Katalysator muß von Bedeutung sein, sonst wären die verschiedene Geschwindigkeit und der Unterschied gegenüber dem Palladiumschwarz im Falle des Diäthylperoxyds nicht zu verstehen.

Blutkatalase beschleunigt die Dehydrierung von Hydrochinon durch Kaltumpersulfat ebenfalls stark. Es kann aber daraus nicht der Schluß gezogen werden, daß diese Wirkung dem reinen, H_2O_2 -zersetzenden Enzym zukommt, da die Gegenwart einer anderen Dehydrase in dem Präparat nicht ausgeschlossen ist.

Die Versuche der Dehydrierung des Hydrochinons sind auch auf das Hydroperoxyd selbst übertragen worden. Die nicht katalysierte Reaktion verläuft ebenfalls langsam. Eine 1-proz. Hydrochinon-Lösung färbt sich mit einem Überschuß gleich konzentrierten Hydroperoxyds erst nach einiger Zeit gelbbraun. Auch nach stundenlangem Stehen kommt kein Chinhydrin zur Abscheidung, während bei Gegenwart von Palladiumschwarz oder Tierkohle die mit der äquivalenten Hydroperoxyd-Menge (1 Mol) versetzte Lösung schon nach kurzem Schütteln Chinhydrin auskrystallisieren läßt. Da der durch die Katalyse des Hydroperoxyds entbundene Sauerstoff hier wirksam sein kann, da ferner durch Adsorption Hydrochinon auf den Katalysatoren festgehalten wird, wurden die hieran beteiligten Hydrochinon-Beträge durch besondere Versuche festgestellt.

Die Adsorption von Hydrochinon durch Tierkohle und Palladiumschwarz.

50 ccm 1-proz. Hydrochinon-Lösung wurden mit 0.3 g Tierkohle 2 Stdn. unter Stickstoff geschüttelt. Anfangstiter für 10 ccm: 17.9 ccm

$\frac{7}{10}$ -Jodlösung, nach 2 Stdn. 15.2 ccm (2 Versuche). Adsorbierte Menge 15 $\frac{0}{10}$. Zwei gleichartige Versuche mit Palladiumschwarz setzten den Titer von 17.9 auf 14.8 ccm $\frac{7}{10}$ -Jod herab. Man könnte der Meinung sein, daß ein Sauerstoff-Gehalt der Katalysatoren diesen Rückgang der Hydrochinon-Konzentration verschulde. Dem widerspricht im Falle der Tierkohle mit aller Bestimmtheit der Verlauf der Dehydrierung mit Sauerstoff. Von 30 ccm 1-proz. Hydrochinon-Lösung wurden bei 2-stündigem Schütteln mit 0.3 g Tierkohle unter Sauerstoff in zwei Versuchen nur 2—3 ccm O_2 aufgenommen. Der Titer ging von 18.3 auf 14.3 ccm $\frac{7}{10}$ -Jod zurück. Diese Abnahme ist so unbedeutend gegenüber derjenigen unter Stickstoff, daß diese sich zweifellos als reine Adsorption darstellt. Die fast gleiche Größe der Hydrochinon-Aufnahme durch Palladiumschwarz unter Stickstoff spricht ebenfalls für reine Adsorptionswirkung.

Unter Sauerstoff freilich wird Hydrochinon durch Palladiumschwarz rasch dehydriert. Bei zwei Versuchen wurden von 30 ccm einer 1-proz. Hydrochinon-Lösung mit 0.3 g Palladiumschwarz in 2 Stdn. 30 und 32 ccm O_2 aufgenommen, wodurch der Titer für 10 ccm von 18.2 auf 1.8 und 1.2 ccm reduziert wurde. Bei dieser beträchtlichen Reaktionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs kann nicht entschieden werden, in welchem Umfang die mit Palladiumschwarz katalysierte Dehydrierung des Hydrochinons durch Hydroperoxyd diesen Stoff als Wasserstoff-Acceptor benutzt oder den beim Zerfall daraus entstehenden molekularen Sauerstoff.

50 ccm 1-proz. Hydrochinon-Lösung wurden unter Stickstoff mit 5 ccm 1.85-proz. Hydroperoxyd und 0.3 g Palladiumschwarz 1 Stde., dann nach Zugabe der gleichen Menge H_2O_2 eine weitere Stunde geschüttelt. Der Titer sank in zwei Versuchen von 18.3 auf 9.6 und 9.9 ccm $\frac{7}{10}$ -Jod für 10 ccm.

Bei Gegenwart von Tierkohle wird Hydrochinon, wie oben gezeigt worden ist, durch molekularen Sauerstoff langsam dehydriert. Mit Hydroperoxyd und 0.3 g Tierkohle, unter den gleichen Bedingungen wie oben, ging der Titer in zwei Versuchen von 18.3 und 18.2 auf 12.2 und 12.1 zurück (unter Sauerstoff auf 14.3, vergl. oben). Hier hat offensichtlich das Hydroperoxyd bei der Dehydrierung des Hydrochinons mitgewirkt.

Acetaldehyd und Kaliumpersulfat sind in 1-proz. Lösung ohne jegliche Einwirkung aufeinander. Durch Palladiumschwarz kann auch hier die Dehydrierung (des Aldehyd-Hydrates) mit dem Persulfat als Wasserstoff-Acceptor beschleunigt werden. 40 ccm Persulfat-Lösung und 40 ccm Aldehyd-Lösung, beide 2-proz., wurden mit 0.3 g Palladiumschwarz unter Stickstoff geschüttelt.

Nach	45	Min.	betrug	der	Titer	der	Lösung	für	5	ccm	0.6	ccm	$\frac{1}{10}$ -NaOH.
»	180	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1.13	»	»
»	420	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1.6	»	»
»	720	»	»	»	»	»	»	»	»	»	2.5	»	»

Die Werte für den Zerfall des Kaliumpersulfats mit dem Katalysator allein betragen etwa die Hälfte der hier festgestellten.

Auch die katalytische Dehydrierung einer Traubenzucker-Lösung findet mit Kaliumpersulfat als Wasserstoff-Acceptor statt. 40 ccm einer 2-proz. Persulfat-Lösung, mit 10 ccm 5-proz. Glykose-Lösung vermischt, wurden mit 0.3 g Palladiumschwarz geschüttelt. Der Alkali-Titer für je 5 ccm stieg:

nach	60	Min.	auf	0.76	(0.48)
»	150	»	»	1.4	(0.64)
»	300	»	»	2.27	(1.20)
»	480	»	»	2.9	—

In den Klammern stehen die Werte für die Persulfat-Zersetzung allein.

Kap. V: Zur biologischen Bedeutung der Katalasen.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß die katalytische Zersetzung des Hydroperoxyds als Dehydrierungsreaktion aufgefaßt werden muß. Der durch den Katalysator aktiv gewordene Wasserstoff wird an sich von einem zweiten Mol Hydroperoxyd als Acceptor aufgenommen; er kann aber, und zwar unter Umständen in beträchtlichem Umfang, auch auf andere Acceptoren übergeleitet werden. Nicht nur andere Peroxyde, wie die Salze der Perschwefelsäure, sondern auch ganz andersartige Substanzen, wie Dehydro-indigo, Nitrosodisulfonat, unterliegen im Bereich der Hydroperoxyd-Katalyse der Hydrierung. Im Gegensatz zu den auch auf fremde Acceptoren (und auch auf verschiedenartige zu dehydrierende Substrate) eingestellten Katalysatoren Palladiumschwarz und Tierkohle, besitzt das Katalase-Enzym eine spezifische Wirkung sowohl hinsichtlich von Dehydrand, wie von Wasserstoff-Acceptor (Hydrand). Dies ist bei der Spezifität der meisten Enzyme keineswegs verwunderlich.

Über die Funktion der Katalasen im Betrieb der lebenden Zelle, in der sie fast allgemein angetroffen worden sind, besteht durchaus keine einheitliche Auffassung. Ja man schreibt vielfach dem in der lebenden Substanz in recht ansehnlichen Mengen vorkommenden Enzym eine nebensächliche Bedeutung zu; man hält seine Wirkung auf das Hydroperoxyd für eine zufällige, rein physikalische, wie sie auch anderen Stoffen mit großer Oberflächenenergie, z. B. der Tierkohle, eigentümlich ist. Dieser Standpunkt stützt sich vor allem auf die scheinbare Zellfremdheit des Substrats, des Hydroperoxyds, dessen

Auftreten im Zellstoffwechsel bisher im allgemeinen nie erwartet und auch in der Tat niemals festgestellt worden ist.

Eine davon abweichende Auffassung hat im Jahre 1901 Oskar Löw¹⁾ geäußert. Er hält die Möglichkeit des Auftretens von Hydroperoxyd im Atmungsprozeß für gegeben und zwar dadurch, daß Substanzen mit beweglichen Wasserstoff-Atomen diese in analoger Weise auf den molekularen Sauerstoff übertragen, wie dies z. B. beim Phenyl-hydroxylamin und Anthrahydrochinon bekannt sei. Diese bilden bei der Autoxydation Hydroperoxyd. Das Hydroperoxyd, das in der Zelle gebildet wird, ein starkes Protoplasmagift, verfallt dann sofort der Zersetzung durch die vorhandene Katalase, die dadurch den für die Atmung, die als »induzierte Autoxydation« bezeichnet wird, notwendigen Sauerstoff zurückliefern. Bach und Chodat²⁾ glauben auch an das intermediäre Auftreten von Hydroperoxyd beim Atmungsprozeß, sind aber gleichzeitig der Meinung, daß es je nach Bedarf nicht nur zersetzt, sondern auch aktiviert und für Oxydationsprozesse nutzbar gemacht werde. Seine starke Giftwirkung auf das Protoplasma leugnen sie, da sie gewisse Pilze und auch höhere Pflanzen auf verhältnismäßig starker (bis zu 1-proz.) Hydroperoxyd-Lösung züchten konnten. Damit scheint mir aber die Ungiftigkeit gegenüber dem Zellinneren nicht erwiesen zu sein; denn die in allen Zellen enthaltene Katalase wird dem Hydroperoxyd den Eintritt in die Zelle verwehren. Es wird schon an der Zellwand zersetzt werden.

Ich bin auf Grund meiner früheren Untersuchungen zu der Theorie geführt worden, daß die Sauerstoff verbrauchenden Prozesse, die sich in der Zelle abspielen, nicht durch eine enzymatische Aktivierung des molekularen Sauerstoffs zu erklären sind, sondern durch die Aktivierung von Wasserstoff in der Substanz, die verbrannt wird. Diese Dehydrierungstheorie hat mittlerweile eine weitere und wichtige experimentale Unterstützung erfahren. Thunberg konnte mit frischer Muskelsubstanz Bernsteinsäure (als Natriumsalz) ohne Sauerstoff mit Metylenblau als Wasserstoff-Acceptor zu Fumarsäure dehydrieren³⁾.

In einer unlängst erschienenen umfangreichen Abhandlung⁴⁾, die mir erst vor kurzem bekannt geworden ist, hat Thunberg dieses Ergebnis erweitert und auch die vitale Dehydrierung von Oxyssäuren — den H₂O-Anlagerungsprodukten der ungesättigten Säuren — mit Metylenblau durchgeführt. Hieran schließt sich als schöne experimentelle Ergänzung die Beobachtung von Battelli und Stern⁵⁾,

¹⁾ U. S. Dep. of Agriculture-Report No. 68 [1901].

²⁾ B. 35, 1272 [1902]. ³⁾ Zentralbl. f. Phys. 31, 91 [1916].

⁴⁾ Skand. Arch. 40, 1—91 [1920]. ⁵⁾ C. 1921, I 581.

daß die Zellsubstanz mit Hilfe eines »Fumarase« genannten *Fermentes Fumarsäure* zu Äpfelsäure hydratisieren kann.

Damit ist das Modell für die Verbrennung der Fette auf der Grundlage der Dehydrierungstheorie geschaffen.

Zu den im Sinne dieser Auffassung vorliegenden Vorgängen gehören auch die Ergebnisse, die W. Lipschütz¹⁾ bei der biologischen Dehydrierung mit Nitroverbindungen als Wasserstoff-Acceptoren veröffentlicht hat. Vor kurzem sind auch Battelli und Stern²⁾, die sich schon früher besonders ausführlich mit den Sauerstoff verbrauchenden Vorgängen beschäftigt haben, zu dem experimentellen Befund gekommen, daß in den Geweben der höheren Tiere ein direkter Parallelismus besteht zwischen ihrer oxydativen Kraft in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und ihrem Vermögen, Thionin durch Überführung in die Leukobase zu entfärben. Sie schließen sich meiner Auffassung an, daß oxydierende und reduzierende Fermente identisch sind. Das heißt, wir bezeichnen einen Vorgang als Oxydation, wenn der aktivierte Wasserstoff vom Sauerstoff-Molekül aufgenommen wird. Die subjektiv eindrucksvollere Dehydrierung durch einen Farbstoff, der dabei entfärbt wird, bezeichnen wir als Reduktion.

Im Bereich dieser Anschauungen und Tatsachen wird den H_2O_2 katalysierenden Enzymen eine wichtige Rolle beim Dehydrierungsvorgang eingeräumt, und zwar im ähnlichen Sinne, in dem sie schon O. Löw bei seinem Erklärungsversuch herangezogen hat. Man gewinnt den Eindruck, daß die dehydrierenden Enzyme (die Oxydationsfermente) auf den Acceptor Sauerstoff nur bis zum Grad seiner halben Aufnahmefähigkeit, der bei Hydroperoxyd liegt, eingestellt sind. Hydroperoxyd kann ihnen nicht mehr weiter als Acceptor dienen. Hier greifen die Hilfsfermente der Atmung, die Katalasen ein. Sie schaffen durch ihre Wirkung neuen Sauerstoff und beseitigen gleichzeitig das für die Zelle giftige Hydroperoxyd. Es kann kein Zufall sein, daß alle Sauerstoff-bedürftigen Lebewesen Katalasen enthalten. Von größter Bedeutung scheint mir auch die durch mehrere Arbeiten³⁾ gesicherte Tatsache zu sein, daß anaerobe Bakterien, wie Tetanus und Botulinus, außerordentlich arm an Katalasen sind, während aerobische, wie Pneumococcus und Sarcina, und fakultativ aerobische (Hefe) dieselbe in reichlicher Menge enthalten. Der Spulwurm *Ascaris lumbricoides*, ein bekannter Anaerobier, enthält auffallend wenig Katalase. Battelli und Stern, die den Katalase-Gehalt fast sämt-

¹⁾ H. 109, 189 [1920].

²⁾ C. 1921, I 332.

³⁾ Ernst J. Lesser, Ztschr. f. Biol. 48, 1 [1906]; D. u. M. Rywosch, Zentralbl. f. Bakt. 44, 295 [1907]; A. Jörns, Arch. d. Hyg. 67, 134 [1908].

licher Organe vom Säugetier quantitativ ermittelt haben, glauben deshalb nicht an eine Beziehung zwischen Oxydation und Katalase-Wirkung, weil die Katalasen in den Muskeln, dem Hauptsitz der Verbrennungsvorgänge, in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden sind¹⁾. Wenn man sich aber des Katalase-Reichtums des Blutes erinnert und berücksichtigt, daß der Organismus imstande ist, von der Leber, dem an Katalase reichsten Organ, aus den Enzymbedarf der einzelnen Organe auf dem Blutweg regulatorisch zu decken, wird man in jenem scheinbaren Mißverhältnis zwischen Enzymmenge und respiratorischer Leistung keinen ernsthaften Einwand gegen die hier vertretene Hypothese erblicken. Der von mancher Seite geäußerten Anschauung, daß die Hydroperoxyd-Katalase beim Assimilationsprozeß eine Rolle spiele, geben die Untersuchungen von Willstätter und Stoll²⁾ keinen Rückhalt.

Zum Schluß erwähne ich dankend, daß mich bei der Ausführung der Versuche Dr. W. Schulenburg mit bewährtem Geschick und großer Hingabe unterstützt hat.

Freiburg i. B., 8. August 1921.

269. Roland Scholl: Über eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff (1. Mitteilung).

[Aus dem Organisch-chemischen Institute der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. August 1921.)

Bei der Einwirkung von Aluminium oder Kupfer in konz. Schwefelsäure, oder von Zinkstaub und Ammoniak auf α -benzoylierte Anthrachinone entstehen, wie A. Schaarschmidt³⁾ vor mehreren Jahren mitgeteilt hat, merkwürdige Verbindungen von tief violettblauer Eigenfarbe und wundervoller Fluorescenz ihrer Lösungen in gewissen organischen Solvenzien, Verbindungen, die, in Alkalien unlöslich, mit konz. Schwefelsäure tiefgrüne Sulfate bilden und durch die Entfärbung ihrer Lösungen bei längerem Verweilen an Luft und Licht, namentlich bei Gegenwart von Wasser, und durch ihre Verküppbarkeit mit alkalischem Hydrosulfit gekennzeichnet sind.

¹⁾ Siehe das ausführliche Referat über Katalasen in Erg. der Physiol. X, 589 [1910].

²⁾ Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin 1918, S. 395 u. f.

³⁾ B. 48, 834, 973 [1915]; 49, 386 [1916].