

Über das unterschiedliche katalytische Verhalten einiger ungesättigter organischer Säuren

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause und **L. Wachowski**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 31. Mai 1965)

In Fortsetzung unserer Versuche über das katalytische Verhalten von einander verwandten anorganischen und organischen Verbindungen¹ wurden einige ungesättigte Säuren diesbezüglich geprüft. Wir hatten Crotonsäure (*Cn*), Ölsäure (*Ö*), Zimtsäure (*Zt*) und Ascorbinsäure (*An*) zur Verfügung, die mit Ausnahme von *Ö* als gute und individuelle Katalysatoren vom Peroxydasetypus hervortraten, was am Beispiel der Indigocarminentfärbung mit H_2O_2 erwiesen wurde. Die genannten Säuren verdanken offenbar ihre Aktivität dem Umstand, daß die C=C-Doppelbindung unter dem Einfluß von H_2O_2 mit der Aufnahme von OH-Gruppen aufgehoben wird, welche als Wirkgruppen für das katalytische Geschehen verantwortlich sind. An diesen OH-Wirkgruppen wird nach Deformierung der H_2O_2 -Molekel die Indigocarminoxydation ausgelöst, deren Mechanismus bereits bekannt ist². Dabei ist die Zwischenbildung von HO- und HO_2 -Radikalen durchaus möglich². Die Geschwindigkeit der Entfärbungsreaktion ist individuell und hängt mit den strukturellen Eigentümlichkeiten der betr. ungesättigten Säure in ihrer Eigenschaft als Katalysator zusammen. Am aktivsten war *Cn*, während *An* verhältnismäßig am langsamsten arbeitet (Tab. 1). Fe^{3+} -Ionen (0,01 mg) aktivieren noch zusätzlich, u. zw. in allen Fällen, wogegen Co^{2+} (1 mg) eine deutliche Aktivierung nur bei *An* hervorruft. Die verstärkende Wirkung der beiden Ionen dürfte mit der Bil-

¹ Vgl. A. Krause und J. Stawek, Z. anorg. allgem. Chem. **331**, 350 (1964); A. Krause, P. Meteniowski und E. Kukielka, Exper. [Basel] **20**, 426 (1964); A. Krause und E. Nowakowski, Mh. Chem. **96**, 300 (1965).

² A. Krause, Z. anorg. allgem. Chem. **307**, 229 (1961); A. Krause, Z. Naturforsch. **20 b**, 627 (1965).

dung von neuen Radikalstrukturen in Form von unfertigen (ungesättigten) und daher energiereichen Komplexverbindungen zu deuten sein, deren z. T. ligandenfreie Stellen als Donatorradikale mit quasifreien Elektronen betrachtet werden können, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind, weswegen die Entfärbungsreaktion vorangetrieben wird. Der betr. Mechanismus wurde an anderer Stelle beschrieben². Da man in ein und demselben Reaktionsgemisch immer neue Farbstoffportionen laufend entfärben kann, so steht der homogen-katalytische Charakter dieser Reaktion außer Frage.

Ein anderes Verhalten zeigt \ddot{O} , die sich als ein regelrechter Hemmkörper betätigt und im heterogenen System als wirksam zu betrachten ist (Tab. 1). Wahrscheinlich ist, da \ddot{O} leicht ranzig wird und sich auch polymerisiert, die C=C-Doppelbindung nicht mehr frei, so daß die H_2O_2 -Einwirkung unterbleibt.

Zur Ausführung der Versuche versetzt man je 5 mg der betr. Säuren mit 1 cm³ FeCl₃- oder CoSO₄-Lösung einer bestimmten Konzentration (s. oben) sowie mit 50 cm³ H₂O₂ (0,3proz.) und 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) in der angegebenen Reihenfolge bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°.

Es sei noch bemerkt, daß das letzte Indigocarmin von Merck gegen eine H₂O₂-Lösung sehr widerstandsfähig ist (vgl. die Blindprobe in Tab. 1).

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° mit ungesättigten Säuren (je 5 mg) bei Zusatz von 0,01 mg Fe³⁺ oder 1 mg Co²⁺. Angegeben ist die Entfärbungszeit in Min. Blindprobe (Indigocarmin + H₂O₂ ohne weiteren Zusatz) dauerte 1920 Min.

<i>Cn</i>	<i>Cn</i> + Fe ³⁺	\ddot{O}	\ddot{O} + Fe ³⁺	<i>Zt</i>	<i>Zt</i> + Fe ³⁺
30	10	2390	2230	36	20
<i>An</i>	<i>An</i> + Fe ³⁺	<i>An</i> + Co ²⁺	Fe ³⁺ allein	Co ²⁺ allein	
360	180	290	670	1370	