

Unterschiede im katalytischen Verhalten geometrisch isomerer Verbindungen

Exo- und *endo*-Bornyl-3-amin.

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause und Janina Orlikowska

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 12. April 1966)

Bei der Prüfung von verwandten anorganischen¹ und organischen Verbindungen auf katalytischer Grundlage erwiesen sich die letzteren ganz unerwartet und in großer Mehrheit als peroxidatisch wirksame Katalysatoren, wovon sogar ihre einfachsten Vertreter keine Ausnahme machten². Dabei kamen mehrfach auch geometrisch isomere Verbindungen zur Behandlung, die mit differenter Geschwindigkeit die peroxidatische Indigocarmin-Oxydation (Entfärbung) mit H₂O₂ katalysierten.

Bisher konnten nach dieser Methode die folgenden Isomeriefälle katalytisch erfaßt werden: Fumar- und Maleinsäure³, Camphersäure und Isocamphersäure⁴, der symmetrische und nicht symmetrische Dimethylthioharnstoff⁵, Mannit und Sorbit⁶ sowie Anthracen und Phenanthren⁷.

Hier wird über einen weiteren subtilen Isomeriefall berichtet, der das *exo*-Bornyl-3-amin und das *endo*-Bornyl-3-amin betrifft, deren Unterscheidung auf katalytischer Grundlage sich durchaus zufriedenstellend gestaltete. Die beiden Verbindungen stammten aus einer Arbeit von *Suszko* und *Antkowiak*⁸ und wurden uns als hochgereinigte Hydrochloride

¹ Vgl. *A. Krause* und *Z. Winowski*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **327**, 99 (1964); *A. Krause* und *J. Sławek*, l. c. **339**, 350 (1964).

² Vgl. *A. Krause*, *Chemiker-Ztg.*, im Druck (zusammenfassender Bericht).

³ *A. Krause* und *L. Wachowski*, *Experientia* [Basel] **21**, 618 (1965).

⁴ *A. Krause* und *J. Orlikowska*, *Z. Chem.*, im Druck.

⁵ *A. Krause* und *T. Weimann*, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

⁶ *A. Krause* und *L. Lomozik*, *Z. Naturforsch.* **21 b**, 86 (1966).

⁷ *A. Krause* und *E. Nowakowski*, noch nicht veröffentlicht.

⁸ *J. Suszko* und *W. Z. Antkowiak*, *Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum)* **39**, 1653 (1965).

von den genannten Autoren in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, fördern beide Verbindungen die katalytische Umsetzung ganz bedeutend, wobei jedoch die *exo*-Verbindung der bessere Katalysator ist. Da diese nach den bestehenden Ansichten⁸ weniger beständig ist als die *endo*-Verbindung, so dürfte die erstere einer oxydativen Beanspruchung durch H₂O₂ leichter zugänglich sein und somit einen besseren Katalysator abgeben als die letztere. Dabei ist zu bemerken,

Tabelle 1. Peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° an *endo*- und *exo*-Bornyl-3-amin (Hydrochloride) (je 10 mg) bei Zusatz von 0,01 mg Fe³⁺. Angegeben ist die Entfärbungszeit in Minuten

<i>endo</i>	<i>endo</i> + Fe ³⁺	<i>exo</i>	<i>exo</i> + Fe ³⁺	Fe ³⁺ allein	Blindprobe
240	155	185	115	590	610

daß solche Verbindungen als latente bzw. potentielle Peroxydasemodelle⁹ erst nachträglich ihre katalytischen Fähigkeiten unter Bildung von OH-Wirkgruppen oder C-Radikalen erwerben. Man vergleiche hierzu frühere Abhandlungen und die dort abgegebenen Erklärungen^{9, 10}.

Nach Einführung von Fe³⁺-Promotorionen (10⁻⁵ g Fe³⁺, in einer Verdünnung von 1:6 Millionen) werden beide Verbindungen stark aktiviert und die katalytische Reaktion zusätzlich beschleunigt, wobei auch diesmal der *exo*-Partner den Vorrang hat. Beide Verbindungen bilden offenbar mit Fe Komplexverbindungen, die jedoch verschiedene Strukturen haben dürften und deshalb auch verschieden aktiv sind. Solche Komplexverbindungen sind, da in den vorliegenden Fällen präparative Vorkehrungen bewußt vermieden wurden, in der Regel fehlgeordnet und daher energiereich. Ihre z. T. ligandenfreien Stellen können als Donatorradikale mit quasifreien Elektronen gedeutet werden, an welchen die Indigocarmin-Entfärbung nebst H₂O₂-Zerfall als akzeptorkatalytische Reaktion ausgelöst und vorangetrieben wird. Entsprechende Mechanismen wurden schon früher angegeben¹⁰.

Zwecks Ausführung der Versuche löst man eine bestimmte Menge *exo*- oder *endo*-Hydrochlorid in 25 cm³ destill. Wasser (*x*) und versetzt diese Lösung mit 25 cm³ H₂O₂ (1,2proz.) sowie mit 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Falls noch Fe³⁺-Promotorionen (in 1 cm³ FeCl₃-Lösung) verwendet werden, erfolgt ihr Zusatz an der mit (*x*) bezeichneten Stelle. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°. Der pH-Wert der Versuchslösungen lag bei 6,3.

⁹ A. Krause, Z. Naturforschg., im Druck.

¹⁰ A. Krause, Z. Naturforschg. **20 b**, 627 (1965).