

Über das unterschiedliche katalytische Verhalten von stellungs- isomeren organischen Verbindungen

Die Äthylester von Chinolyl-2-brenztraubensäure-oxim
und Chinolyl-4-brenztraubensäure-oxim

(Kurze Mitteilung)

Von

Alfons Krause und Janina Orlikowska

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 22. Februar 1967)

Bei der Prüfung von verwandten anorganischen und organischen Verbindungen auf katalytischer Grundlage, worüber wir schon mehrfach berichtet haben¹, erwiesen sich die letzteren ganz unerwartet und in großer Mehrheit als wirksame Redox-Katalysatoren vom Peroxidase-typus, wovon sogar ihre einfachsten Vertreter keine Ausnahme machten. Gemeint sind hier die bereits überprüften Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ketone, Ester, Säuren, Nitrile, Zucker, Thioharnstoff-Abkömmlinge, Aminosäuren, viele Benzol- und Naphthalinderivate, heterocyclische Verbindungen, Alkaloide sowie Vitamine und Hormone. Im Verlauf dieser Untersuchungen kamen auch geometrisch isomere Verbindungen zur Behandlung², deren katalytisches Verhalten sich als durchaus unterschiedlich herausstellte, was am Beispiel der peroxidatischen Indigocarmin-Oxydation (Entfärbung) mit H_2O_2 deutlich zu erkennen war. Die nach diesem Verfahren bisher geprüften Isomeriefälle betreffen den Mannit und Sorbit, *Exo*- und *Endo*-bornyl-3-amin, den symmetrischen und nicht symmetrischen Dimethyl-thioharnstoff sowie Fumar- und Maleinsäure. Bei der Camphersäure und Isocamphersäure³

¹ Vgl. A. Krause, Chemiker-Ztg., im Druck (zusammenfassender Bericht).

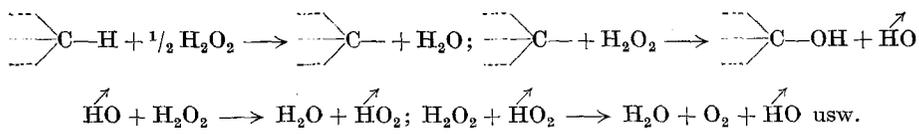
² Vgl. A. Krause und J. Orlikowska, Mh. Chem. **97**, 1263 (1966).

³ A. Krause und J. Orlikowska, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **40**, 1635 (1966).

war die Sachlage insofern etwas komplizierter, als die beiden Säuren mit genau derselben Geschwindigkeit die Indigocarmin-Entfärbung förderten. Erst nach Einführung von Fe^{3+} -Promotorionen, die die katalytische Umsetzung zusätzlich beschleunigten, war die Camphersäure doch der bessere Katalysator. Hier wird erstmalig eine Stellungsisomerie kurz behandelt, die die Äthylester von Chinolyl-2-brenztraubensäure-oxim (**a**) und Chinolyl-4-brenztraubensäure-oxim (**b**) betrifft. Beide Verbindungen **a** und **b**, die aus einer Arbeit von *Golankiewicz*⁴ stammten und nach einer von *Borsche* und Mitarbeitern⁵ angegebenen Vorschrift hergestellt waren, wurden uns in hochgereinigtem Zustand von dem genannten Autor⁴ in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Wie aus Tab. 1 ersichtlich, sind die beiden Isomeren, die im heterogenen System als wirksam zu betrachten sind, zwar relativ schwache Katalysatoren, doch ist mit aller Deutlichkeit zu erkennen, daß **a** der bei weitem bessere Katalysator ist als **b**. Abgesehen davon, daß beide Verbindungen in ihrer Eigenschaft als Ester eventuellen hydrolytischen Einflüssen unterworfen sind, wobei möglicherweise die betr. Alkohole mit ihren OH-Wirkgruppen als offene Peroxidasemodelle⁶ auf der Bildfläche erscheinen, ist besonders noch die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß sowohl **a** als auch **b** durch H_2O_2 angegriffen werden. Da nach den bestehenden Ansichten⁴ **a** weniger beständig ist als **b**, so dürfte **a** oxydativ stärker beeinflußt werden als **b** und somit einen besseren Katalysator abgeben, was mit dem Experiment tatsächlich übereinstimmt. Selbst wenn diese (verschieden starken) oxydativen Veränderungen nur geringfügig sein sollten, die wenigen aktiven Zentren würden genügen, um die katalytische Reaktion immer wieder auszulösen und auf dem laufenden zu halten. Dabei können an bestimmten C-Atomen OH-Wirkgruppen als neue Struktureinheiten entstehen, die für das katalytische Geschehen verantwortlich sind⁶.

Ferner besteht die Möglichkeit, daß infolge Dehydrierung vorübergehend C-Radikale auftreten, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit sind, womit solche latente Peroxidasemodelle⁶ erst nachträglich ihre katalytischen Fähigkeiten in dem H_2O_2 -haltigen Reaktionsmedium erwerben:



⁴ *K. Golankiewicz*, Roczniki chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) **37**, 309 (1963).

⁵ *W. Borsche* und Mitarb., Ann. Chem. **526**, 22 (1936); **529**, 266 (1937).

⁶ *A. Krause*, Z. Naturforsch. **20 b**, 627 (1965); **21 b**, 189 (1966).

Wenn statt der letztgenannten H_2O_2 -Molekel sich Indigocarmin in das System einschaltet, so wird es durch das HO_2 -Radikal oxydiert, wonach das O-ärmere HO-Radikal zurückbleibt, das bei weiterem Umsatz mit H_2O_2 die notwendigen HO_2 -Radikale wieder aufkommen läßt, womit sich zugleich die Reaktionskette schließt.

Nach Einführung von Fe^{3+} -Promotorionen (10^{-5} g Fe^{3+} , in einer Verdünnung von 1 : 6 Millionen) werden **a** und **b** deutlich aktiviert, wobei auch diesmal **a** den Vorrang hat (s. Tab. 1). Offenbar bilden **a** und **b** bzw. ihre oxydativen Abbauprodukte mit Fe verschieden aktive, fehlgeordnete Oberflächen-Komplexverbindungen, die wegen ihrer Radikalstruktur die katalytische Umsetzung auslösen und vorantreiben. Man vergleiche hierzu frühere Abhandlungen und die dort abgegebenen Erklärungen⁶.

Tabelle 1. Peroxidatische Indigocarmin-Entfärbung bei 37° an den Äthylestern von Chinolyl-2-brenztraubensäure-oxim (**a**) und Chinolyl-4-brenztraubensäure-oxim (**b**), je 20 mg bei Zusatz von 0,01 mg Fe^{3+} . Angegeben ist die Entfärbungszeit in Minuten

a	a + Fe^{3+}	b	b + Fe^{3+}	Fe^{3+} allein	Blindprobe
360	300	575	505	590	610

Zwecks Ausführung der Versuche versetzt man 20 mg **a** oder **b** mit 1 cm³ H_2O oder 1 cm³ FeCl_3 -Lösung (= 0,01 mg Fe^{3+}) sowie anschließend (nach Ablauf von 10 Min.) mit 50 cm³ H_2O_2 (0,6proz.) und 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im Wasserthermostaten bei 37°.