

Über die unterschiedliche Oxydierbarkeit von niedrig- und hochmolekularen organischen Verbindungen

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause, F. Domka und B. Marciniec

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 9. November 1967)

Im Verlauf unserer Untersuchungen über das katalytische Verhalten von organischen Verbindungen, worüber wir schon mehrfach berichtet haben¹, erwiesen sich ihre niedrigmolekularen Vertreter fast durchweg als gute Katalysatoren vom Peroxydasetyptypus, was am Beispiel der Indigo-carminoxydation (Entfärbung) mit H_2O_2 deutlich zu Tage trat. In manchen Fällen gab es zwar auch Ausnahmen, die sich mit ihrem indifferenten Verhalten oder gar einer Hemmwirkung in die genannte Regel scheinbar nicht einfügten. Das ist so zu erklären, daß die katalytischen Eigenschaften solcher Verbindungen wegen des Vorhandenseins von bestimmten inhibitorischen Strukturgruppen, wie NO_2 , NH_2 , oder auch von Zwitterionen degenerieren². Solche Strukturgruppen können je nach ihrer Lage (+ oder —) die (wenigen) aktiven Zentren des (Jenaer) Reaktionsgefäßes blockieren, die aus latent kationische Donatorradikalen und den latent anionischen, defektelektronischen Akzeptorradikalen bestehen³, wodurch die Entfärbungsgeschwindigkeit im Vergleich mit der Blindprobe verlangsamt wird. Zwischen der katalytischen und inhibitorischen Auswirkung dieser Art von Verbindungen stellt sich offenbar ein Gleichgewicht ein, in welchem je nach Umständen die inhibitorische oder katalytische Wirkung vorwaltet. Letztere kommt dadurch zustande, daß — abgesehen von eini-

¹ Vgl. A. Krause (Zusammenfassender Bericht), Chemiker-Ztg. **91**, 180 (1967); Medizin. Mschr., im Druck (Die Welt der Katalyse und Katalysatoren).

² A. Krause, Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 215 (1967).

³ A. Krause, Z. physik. Chem. (N. F.) **30**, 233 (1960).

gen offenen Peroxydasemodellen — die H-Atome der niedrigmolekularen Verbindungen wegen der oxydativen Einwirkung von H_2O_2 entweder in OH-Wirkgruppen oder auch — infolge Dehydrierung — vorübergehend in C-Radikale übergehen, wodurch solche latente Peroxydasemodelle ihre peroxydatischen Eigenschaften erwerben, die in vielen Fällen ganz bedeutend sind⁴.

Dagegen war das Verhalten hochmolekularer bzw. -polymerer Verbindungen ein anderes, indem diese sich größtenteils als hemmend oder indifferent erwiesen. Das betrifft z. B. Stärke, Cellulose, Eiweißstoffe, Cholesterin, höhere Fettsäuren sowie auch verschiedene Hormone¹. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß ihre möglichen Wirkgruppen und die H-Atome infolge Verflechtung der Molekeln offenbar blockiert und daher gegen H_2O_2 resistent sind. Für diese Versuche wurde eine 0,6proz. H_2O_2 -Lösung im Reaktionsgemisch mit Indigocarmin verwendet.

Diesen Tatsachen steht auch der menschliche Organismus nicht indifferent gegenüber, da die meisten Nährstoffe, die hochmolekulare Verbindungen sind, oxydativ nicht ohne weiteres verändert werden können. Erst nach ihrem enzymatischen Abbau zu niedrigmolekularen Verbindungen wird dies möglich, da dann die H-Atome der letzteren viel reaktionsfähiger werden und daher dehydrierbar sind.

Diese H-Atome sind, wie schon erwähnt, ein willkommenes Angriffsziel seitens der H_2O_2 -Lösung, die während ihrer Bildung im menschlichen Organismus schnell (durch Katalasen) zersetzt werden muß, damit es nicht — infolge Bildung von unzähligen peroxydatischen Katalysatoren — zu einer Verbrennungsreaktion größten Ausmaßes kommt. Deshalb sind z. B. die γ -Strahlen besonders gefährlich, da dann übermäßig viel H_2O_2 entsteht.

In diesem Zusammenhang schien es wünschenswert, die unterste Grenze der H_2O_2 -Konzentration zu ermitteln, die gerade noch ausreicht, um die peroxydatische Reaktion auszulösen. Wir wählten hierfür einige aromatische Kohlenwasserstoffe (sämtlich Merck's reinste Reagentien), nämlich Toluol, Inden und Naphthalin, welche als wirksame Katalysatoren hervortraten. Auch einige Zucker (Glucose, Maltose) wurden bei diesen Versuchen berücksichtigt. Da die hochmolekularen Verbindungen, wie schon erwähnt, gegen H_2O_2 meist unempfindlich sind⁵, erübrigte sich ihre weitere Behandlung. Man versetzt 20 mg des betr. Kohlenwasserstoffs oder Zuckers mit 50 cm³ H_2O_2 -Lösung einer bestimmten Konzentration sowie mit 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) bei 37°. Das einmal gründlich umgeschwenkte Reaktionsgemisch verbleibt zwecks Ermittlung der Entfärbungszeit ohne weitere Konvektion im

⁴ A. Krause, Z. Naturforschg. **21 b**, 189 (1966).

⁵ Vgl. A. Krause und B. Marciniak, Kolloid-Z. **212**, 50 (1966).

Wasserthermostaten bei 37°. Unter Bezugnahme auf den Zeitwert der sog. Blindprobe, die mit 10 cm³ Indigocarminlösung + 50 cm³ H₂O₂-Lösung (0,6proz.) ohne weiteren Zusatz angesetzt wurde und zu ihrer Entfärbung 1500 Minuten brauchte, liegt, wie aus Tab. 1 ersichtlich, die unterste Grenze der interessierenden H₂O₂-Konzentrationen zwischen 0,0075% und 0,0025% (bezogen auf die 60 cm³ Reaktionsgemisch). Relativ am empfindlichsten waren in dieser Hinsicht Naphthalin, Inden und Maltose. Daraus folgt, daß selbst diese geringen H₂O₂-Mengen im biologischen Geschehen u. U. nachteilig sein können.

Tabelle 1. Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° durch aromatische und aliphatische Verbindungen (je 20 mg) mit H₂O₂ verschiedener Konzentration

Angegeben ist die Entfärbungszeit in Minuten. Die Blindprobe dauerte 1500 Minuten

| H ₂ O ₂ , % | 0,5 | 0,25 | 0,01 | 0,0075 | 0,005 | 0,0025 |
|-----------------------------------|-----|------|------|--------|-------|--------|
| Inden | 48 | 90 | 114 | — | 1140 | — |
| Toluol | 8 | 36 | 108 | 1270 | — | — |
| Naphthalin | 50 | 84 | 95 | — | 360 | 1220 |
| Glucose | 20 | 270 | 415 | 1420 | — | — |
| Maltose | 18 | 200 | 290 | 1300 | — | — |