

Neues über homogene Lösungskatalyse

Kurze Mitteilung

Von

Alfons Krause, mitbearbeitet von **T. Weimann**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznań

(Eingegangen am 14. Mai 1970)

Es ist bekannt, daß die homogene Katalyse im Vergleich mit der heterogenen Katalyse zurücksteht, da sie weniger Beispiele hat und daher auch weniger bearbeitet wurde¹. Dabei ist sie besonders in der Biologie und Medizin insofern von Interesse, als die katalytischen Reaktionen im lebenden Organismus sich im mikroheterogenen oder gar im homogenen System abspielen. Eines der bekanntesten und ältesten Beispiele homogener Lösungskatalyse in vitro ist die H⁺-Ionenkatalyse, die neuerdings in der OH⁻-Ionenkatalyse ihr Gegenstück gefunden hat², die peroxidatischer Natur ist. In der Zwischenzeit sind viele neue Beispiele homogener Katalyse von diesem Typus hinzugekommen, die neben verschiedenen anorganischen Systemen beinahe alle organischen niedrigmolekularen Verbindungen umfassen³, welche im H₂O₂-haltigen Medium aktive, mitunter sogar äußerst wirksame Peroxidase-Modelle abgeben können. Gelegentlich dieser Untersuchungen ließen sich ebenso verschiedenartige Isomere katalytisch gut unterscheiden⁴. Auch schwefelhaltige Verbindungen, wie z. B. Thioharnstoff-Abkömmlinge, wurden dabei berücksichtigt⁵, die zugleich ein Hinweis dafür zu sein scheinen,

¹ Vgl. *G. M. Schwabe*, Handb. d. Katalyse II, III, VII, Wien 1940—43.

² *A. Krause, J. Stawek und W. Radecka*, Mh. Chem. **97**, 855 (1965).

³ Vgl. *A. Krause, E. Nowakowski, L. Lomozik, P. Meteniowski, T. Weimann, J. Orlikowska, J. Stawek, E. Kukielka und L. Wachowski*, Z. Naturforsch. **19b**, 650, 1086 (1964); **20b**, 922 (1965), **21b**, 189, 193, 385, 1001 (1966); Mh. Chem. **93**, 955 (1962); **96**, 300, 1479, 1934 (1965); **98**, 1941 (1964); Naturwiss. **51**, 160, 508 (1964); **52**, 641 (1965); Z. physik. Chem. [N. F.] **35**, 65, 289 (1962); Österr. Chemiker-Ztg. **68**, 163, 215, 218 (1967); Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polon.] **40**, 1635 (1966); **42**, 745 (1968); Chemiker-Ztg. **91**, 180 (1967); **92**, 774 (1968).

⁴ Vgl. z. B. *A. Krause, E. Kukielka, P. Meteniowski und L. Wachowski*, Experientia [Basel] **20**, 426 (1964); **21**, 618 (1965); *A. Krause*, Mediz. Mschrift **22**, 104 (1968).

⁵ *A. Krause und T. Weimann*, Z. Naturforsch. **21b**, 288 (1966).

daß S-haltige organische Verbindungen im Vergleich mit den nicht S-haltigen Analogen offenbar die besseren Katalysatoren sind.

Als neue Beispiele dieser Art wurden einige Abkömmlinge der Thio-kohlensäure untersucht, die sich als durchwegs gute peroxidatische Katalysatoren erwiesen. Wir hatten die folgenden Verbindungen zur Verfügung, die uns vom Organisch-chemischen Laboratorium der hiesigen Universität (Leitung: Prof. Dr. J. Bartz) in dankenswerter Weise überlassen wurden:

1. N-Äthyl-dithiocarbaminsäure-äthylester, $C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot SC_2H_5$,

2. Dithiokohlensäure-(carboxymethylester)-carboxymethylamid,
 $HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$,

3. N-Essigsäure-dithiocarbaminsäure-S-essigsäuremethylester,
 $HOOC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SCS \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$.

Man löst 10 mg 1., 2. oder 3. in 26 cm³ destill. Wasser [falls noch als Promotorionen Fe³⁺, Al³⁺ oder Co²⁺ (je 1 mg) zugesetzt werden, nimmt man 25 ml destill. Wasser und 1 ml einer Lösung des betr. Salzes], versetzt diese Lösung mit 25 ml 1,2proz. H₂O₂-Lösung und zuletzt mit 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°.

Tabelle 1. Peroxidatische Indigocarminentfärbung bei 37° in Gegenwart von 1., 2., 3. und von Fe³⁺-, Al³⁺- und Co²⁺-Ionen (Angabe ist die Entfärbungszeit in Min. Die Blindprobe dauerte 1500 Min.)

	1.	2.	3.	—
ohne Ionen	255	215	240	—
mit Fe ³⁺	180	45	45	560
mit Al ³⁺	245	200	180	660
mit Co ²⁺	290	210	240	1290

Wie aus den Angaben in Tab. 1 ersichtlich, ist im Vergleich mit der Blindprobe die homogenkatalytische Wirkung von 1., 2. und 3. durchaus gut und fast die gleiche. Es scheint, als ob die H-Atome dieser drei Verbindungen gleichermaßen durch H₂O₂ beansprucht werden, wonach entweder OH-Gruppen oder auch C-Radikale entstehen, wodurch die katalytische Reaktion ausgelöst wird⁶. Das unterschiedliche Verhalten von 1., 2. und 3. wird erst im Beisein der genannten Promotorionen deutlich. Besonders empfindlich sind die drei S-haltigen Verbindungen auf Fe³⁺-Ionen, die am nachhaltigsten auf 2. und 3. wirken. Dagegen versagte Co²⁺ vollkommen, obschon es sonst von vielen katalytischen

⁶ A. Krause, Z. Naturforsch. **20b**, 627 (1965).

Reaktionen her als ausgezeichneter Promotor bekannt ist. Das Al^{3+} -Ion hingegen aktiviert bevorzugt 3., was — wie bei allen aktiven Promotorionen — mit der Bildung von fehlgeordneten Komplexverbindungen zu erklären ist, welche Radikalstruktur besitzen, die für einen Elektronentransfer einsatzbereit ist, wodurch die katalytische Umsetzung vorangetrieben wird⁶. Da man in ein und demselben Reaktionsgemisch gegebenenfalls immer neue Farbstoffportionen laufend entfärben kann, so steht der katalytische Charakter dieser Reaktion außer Frage.