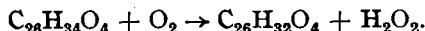


Min.	a	b
3	1.42	1.32
11	2.15	2.07
23	2.35	2.50
50	2.57	2.70

Daß zur Entfernung von 2 H-Atomen 2 O-Atome benötigt werden, zeigt, daß die Autoxydation wie in anderen Fällen unter Bildung von Hydroperoxyd<sup>8)</sup> stattfindet und der Gleichung folgt:



### 354. A. Bach: Zur Frage nach dem Mechanismus der Eisen-Katalyse bei Autoxydations-Prozessen.

[Aus d. Karpow-Institut für Chemie in Moskau.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1932.)

Nach der zuerst von Manchot<sup>1)</sup> geäußerten, auch von Warburg<sup>2)</sup> vertretenen Ansicht kommt die beschleunigende Wirkung des Eisens auf Autoxydations-Prozesse dadurch zustande, daß Fe'' ein Sauerstoff-Molekül unter primärer Bildung eines Peroxyds FeO<sub>2</sub> aufnimmt und den aktiven Sauerstoff an das oxydable Substrat abgibt.

Gelegentlich einiger Versuche über den Einfluß von Metallsalzen auf die Oxydase-Wirkung gelangte ich<sup>3)</sup> vor 22 Jahren zu der Schlußfolgerung, daß Metallsalze, ohne an der primären Sauerstoff-Aufnahme beteiligt zu sein, lediglich die bei der Autoxydation der Substrate primär entstehenden Peroxyde aktivieren. Als Beispiel wurde angeführt die Beschleunigung durch Mangan der Autoxydation der trocknenden Öle und des Hydrochinons, die für sich allein, in Abwesenheit von Mn, Sauerstoff unter Peroxyd-Bildung aufnehmen. Die Wirkung der Metallsalze ist also der der Peroxydase ähnlich.

Wieland und Franke<sup>4)</sup> unterzogen die Aktivierung des Sauerstoffs durch Eisen einer eingehenden Untersuchung, auf Grund welcher sie die primäre Bildung von Eisenperoxyd für unwahrscheinlich halten und annehmen, daß Fe'' mit dem Substrat einen Komplex bildet, welcher das Substrat zur Dehydrierung durch den eingelagerten Sauerstoff vorbereitet.

Folgende einfache Versuche scheinen einen weiteren Beweis gegen die Annahme einer primären Bildung von Eisenperoxyd zu erbringen:

Werden Pyrogallol, Hydrochinon und Brenzcatechin in Gegenwart von Fe'' (je 25 ccm 0.1-m. Lösung, 0.025 mg Fe'' als FeSO<sub>4</sub> enthaltend) mit reinem Sauerstoff behandelt, so erfolgt O-Absorption und, wie es Wieland und Franke festgestellt haben, Bildung von humin-artigen schwarzen Produkten und nicht von Purpurogallin und Chinhydronen.

Vergleicht man die Wirkung des Eisens bei der Autoxydation der freien Phenole mit der bei der Autoxydation der entsprechenden Äther, so ergibt sich folgendes: Tri-

<sup>8)</sup> Nach dem Ansäuern ist im Filtrat des  $\beta$ -Methyl-bixins Hydroperoxyd leicht nachzuweisen.

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **27**, 420 [1901].

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. **152**, 479 [1924].

<sup>3)</sup> B. **43**, 366 [1910].

<sup>4)</sup> A. **464**, 101 [1928].

methyl-pyrogallol, Diäthyl-hydrochinon, Dimethyl- und Monomethyl-brenzcatechin werden auch nach wochenlanger Berührung mit Sauerstoff nicht merklich oxydiert. Nur das vorhandene  $\text{Fe}''$  geht unter Bildung eines geringen gelblichen Niederschlages in  $\text{Fe}'''$  über. Werden die Versuchs-Lösungen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  anstatt  $\text{O}_2$  versetzt, so entstehen die gleichen Oxydationsprodukte wie bei der Autoxydation der freien Phenole. In Abwesenheit von  $\text{Fe}''$  werden die Äther durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht angegriffen. Die Autoxydation des Dioxyphenyl-alanins wird durch  $\text{Fe}''$  stark beschleunigt, die des Mono-oxyphenyl-alanins (Tyrosins) bleibt aus, Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bewirkt die Oxydation zu schwarzen Produkten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Autoxydation der genannten Phenole nur dann durch  $\text{Fe}''$  beschleunigt wird, wenn ihre Hydroxyl-Wasserstoffe durch Alkyle nicht ersetzt worden sind. Die Ätherifizierung nur einer der Phenolgruppen des Brenzcatechins genügt schon, um die Eisen-Katalyse der Autoxydation dieses so leicht autoxydablen Diphenole aufzuheben. Mit der Annahme der primären Bildung von  $\text{FeO}_3$  sind diese Tatsachen nicht vereinbar. Denn zieht man in Betracht, daß die Phenol-äther durch das System  $\text{Fe}'' + \text{H}_2\text{O}_2$  wohl oxydiert werden, und daß auch hier die intermediäre Bildung des Peroxyds  $\text{FeO}_3$  angenommen wird, so ist nicht zu sehen, warum das gleiche Peroxyd, welches aus  $\text{Fe}''$  und  $\text{O}_2$  entstehen soll, keine oxydierende Wirkung auf die Äther ausübt.

Die Lösung des Problems ist nicht in der Richtung der Autoxydation des Eisens, sondern in der der Autoxydation der Substrate zu suchen. Bekanntlich entsteht bei der Oxydation der Diphenole primär Hydroperoxyd, dessen Bildung bei der Autoxydation des Hydrochinons auch in Abwesenheit von Eisen von Wieland und Franke einwandfrei festgestellt worden ist. Die Oxydation des Hydrochinons durch  $\text{O}_2$  in Anwesenheit von  $\text{Fe}''$  ist daher auf die Wirkung des Systems  $\text{Fe}'' + \text{H}_2\text{O}_2$  zurückzuführen. Liegen die für die primäre Bildung von Hydroperoxyd erforderlichen Bedingungen nicht vor, so bleibt die Eisen-Katalyse des Autoxydations-Prozesses aus. Man ist daher zu der Annahme berechtigt, daß die Eisen-Katalyse in der Beschleunigung der Wirkung des primär entstehenden Hydroperoxyds besteht.

Mit dieser Annahme stimmt das Verhalten der erwähnten Substrate gegen Titanschwefelsäure überein. Trägt man Pyrogallol, Hydrochinon, Brenzcatechin, Dioxyphenyl-alanin (je 0.1 g) in je 10 ccm einer Lösung von Titandioxyd in Schwefelsäure (0.5 g  $\text{TiO}_2$  in 50 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser auf 200 ccm verdünnt und filtriert), so nehmen die Gemische eine mehr oder weniger intensive, orangerote Färbung an. Dimethyl-pyrogallol, Diäthyl-hydrochinon, Monoxyphenyl-alanin, Dimethyl- und Monomethyl-brenzcatechin bleiben unter gleichen Bedingungen auch nach längerem Stehenlassen farblos. Daß die Färbung in ersterem Falle auf die Anwesenheit eines Peroxyds hindeutet, ist kaum zu bezweifeln.

Über den näheren Mechanismus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Aktivierung durch  $\text{Fe}''$  herrscht noch keine Klarheit. Wieland und Franke kommen zu der interessanten Auffassung, daß „ $\text{Fe}''$  durch Komplexbildung mit dem Substrat vor der Oxydation zu  $\text{Fe}'''$  eine Zeitlang geschützt bleibt, so daß es das wohl ebenfalls eingelagerte Hydroperoxyd zur Oxydation des Substrats aktiviert“ (S. 222). Die intermediäre Bildung eines Eisenperoxyds aus  $\text{Fe}''$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  lehnen sie ab. Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß Oxyde vieler Elemente mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  mehr oder weniger haltbare, definierte Verbindungen bilden, so ist keineswegs ausgeschlossen, daß auch  $\text{Fe}''$  sich mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu einem sehr labilen, aktiven Peroxyd (etwa  $\text{R} \cdot \text{FeOOH}$ ) verbindet.