

Organische Katalysatoren. LXII¹⁾

Katalytische Wirkungen von *o*-Chinonen. VII²⁾

Von MANFRED AUGUSTIN, JOACHIM SCHNEIDER und
WOLFGANG LANGENBECK

Inhaltsübersicht

Es wurden die katalytischen Wirkungen von 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaurem Kalium und 9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaurem Kalium bei der Dehydrierung von Brenzkatechin und Hydrochinon untersucht. Durch Zugabe von Metallionen zum System Substrat/Katalysator konnte eine weitere Erhöhung der Autoxydationsgeschwindigkeit der eingesetzten Phenole beobachtet werden.

In früheren Arbeiten über *o*-Chinone wurde ausführlich über die Dehydrogenasewirkung dieser Verbindungen berichtet. Die bisher untersuchten Reaktionen stellen Hauptvalenzkatalysen dar. Der Katalysator entzieht dem Substrat – in den bisherigen Arbeiten α -Aminosäuren – den Wasserstoff und geht dabei in einen instabilen Zwischenstoff über, der nun mit molekularem Sauerstoff unter Zurückbildung des Katalysators reagieren kann.

In der vorliegenden Arbeit soll der katalytische Einfluß von 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaurem Kalium (NSK) und 9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaurem Kalium (PSK) auf die Autoxydation von Brenzkatechin und Hydrochinon untersucht werden. Es wurden an Stelle von α -Aminosäuren mehrwertige Phenole als Substrate eingesetzt. Dabei wurde das Substrat einmal in zehnfachem und zum anderen in vierzigfachem Überschuß im Verhältnis zum Katalysator zugegeben.

Es kann das Reaktionsschema auf S. 246 angenommen werden.

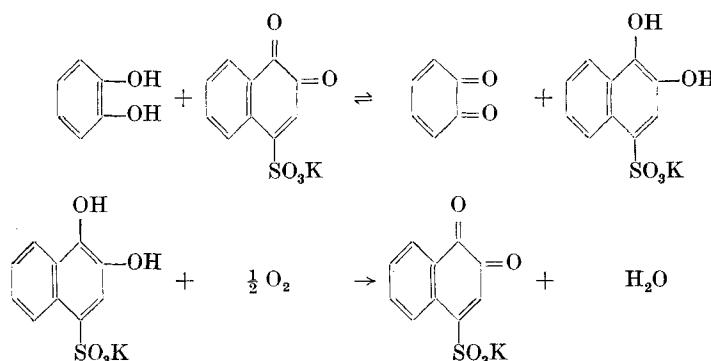
Wasserstoffperoxyd konnte mit Hilfe von Luminol³⁾ nicht nachgewiesen werden.

Darüber hinaus war es interessant, daß durch Zugabe von Metallionen zum System Substrat/Katalysator eine erhebliche Steigerung der Autoxydationsgeschwindigkeit eintrat.

¹⁾ LXI. Mitt. H. PRACEJUS, Liebigs Ann. Chem. **634**, 9 (1960).

²⁾ VI. Mitt. B. ŁUKOWCZYK, J. prakt. Chem. [4] 8, 372 (1959).

³⁾ W. LANGENBECK u. U. RUGE, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 368 (1937).



Die Entphenolisierung der industriellen Abwässer ist in unserer Zeit ein schwieriges und schon viel bearbeitetes Problem. Die katalytische Phenoloxydation hat deshalb ein allgemeines Interesse.

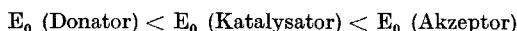
1. Die katalytische Wirkung von NSK und PSK

Die katalytische Beschleunigung der Oxydation der eingesetzten Phenole wird in erster Linie von den Redoxpotentialen der beteiligten Verbindungen abhängen. Im Falle der Dehydrierung des Brenzkatechins und Hydrochinons in Gegenwart von NSK sind folgende Redoxpotentiale bekannt, die aus der Tab. 1 zu entnehmen sind:

Tabelle 1

Substanz	Redoxpotential E_0	Literatur
Hydrochinon/p-Chinon	+ 0,699 V	⁴⁾
Brenzkatechin/o-Chinon	+ 0,792 V	⁴⁾
1,2-Dioxynaphthalin-4-sulfonsaures Kalium/NSK	+ 0,650 V	⁴⁾
H_2O/O_2	+ 1,23 V	⁵⁾

Aus thermodynamischen Betrachtungen katalytischer Probleme, die besonders von W. FRANKE⁶⁾ untersucht worden sind, ergab sich folgende Beziehung, die als Voraussetzung zum Ablauf einer solchen Reaktion dienen sollte:



H. CASSEBAUM⁴⁾ konnte aber zeigen, daß diese Beziehungen bei der katalytischen Dehydrierung von α -Aminosäuren durch o-Chinone nicht

⁴⁾ H. CASSEBAUM, Z. Elektrochem. **62**, 426 (1958).

⁵⁾ H. CASSEBAUM, Z. Elektrochem. **58**, 515 (1954).

⁶⁾ W. FRANKE, Biochem. Z. **258**, 280 (1933).

erfüllt zu sein brauchen, da es genügt, wenn sich zwischen Substrat und Katalysator ein Redoxgleichgewicht einstellt. Er konnte lediglich bestätigen, daß der Katalysator ein geringeres Redoxpotential besitzen muß als der Akzeptor.

Tabelle 2
Verhältnis Katalysator: Substrat = 1:10

Substrat	org. Katalys.	Metallion	p _H -Wert	mm ³ Sauerstoff nach 60 Min.	relative Aktivität
Br	—	—	6	2	1
Br	NSK	—	6	14	7
Br	PSK	—	6	7	3,5
Br	—	Mn	6	34	17
Br	NSK	Mn	6	55	27,5
Br	PSK	Mn	6	91	45,5
Br	—	Co	6	13	6,5
Br	NSK	Co	6	40	20
Br	PSK	Co	6	13	6,5
Br	—	Fe	6	96	48
Br	NSK	Fe	6	133	66,5
Br	PSK	Fe	6	96	48
Br	—	Cu	6	117	58,5
Br	NSK	Cu	6	119	59,5
Br	PSK	Cu	6	126	63
Br	—	—	7	14	1
Br	NSK	—	7	21	1,5
Br	PSK	—	7	11	< 1
Br	—	Mn	7	55	3,9
Br	NSK	Mn	7	131	9,3
Br	PSK	Mn	7	94	6,7
Br	—	Co	7	72	5,1
Br	NSK	Co	7	151	10,8
Br	PSK	Co	7	93	6,6
Br	—	Fe	7	76	5,4
Br	NSK	Fe	7	89	6,3
Br	PSK	Fe	7	79	5,6
Br	—	Cu	7	87	6,2
Br	NSK	Cu	7	114	8,1
Br	PSK	Cu	7	100	7,1

Br = Brenzkatechin.

NSK = 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaures Kalium.

PSK = 9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaures Kalium.

Bei der Betrachtung der Redoxpotentiale der von uns untersuchten Autoxydation von Brenzkatechin und Hydrochinon in Gegenwart von

NSK und Sauerstoff kann ebenfalls nur bestätigt werden, daß der Akzeptor ein höheres Potential besitzt als der Katalysator.

Tabelle 3
Verhältnis Katalysator: Substrat = 1:10

Substrat	org. Katalys.	Metallion	p_H -Wert	mm ³ Sauerstoff nach 60 Min.	relative Aktivität
Hy	—	—	6	1	1
Hy	NSK	—	6	4	4
Hy	PSK	—	6	1	1
Hy	—	Mn	6	13	13
Hy	NSK	Mn	6	67	67
Hy	PSK	Mn	6	13	13
Hy	—	Co	6	2	2
Hy	NSK	Co	6	110	110
Hy	PSK	Co	6	16	16
Hy	—	Fe	6	29	29
Hy	NSK	Fe	6	239	239
Hy	PSK	Fe	6	92	92
Hy	—	Cu	6	131	131
Hy	NSK	Cu	6	135	135
Hy	PSK	Cu	6	126	126
Hy	—	—	7	21	1
Hy	NSK	—	7	34	1,6
Hy	PSK	—	7	20	< 1
Hy	—	Mn	7	61	2,9
Hy	NSK	Mn	7	193	9,2
Hy	PSK	Mn	7	71	3,4
Hy	—	Co	7	22	1
Hy	NSK	Co	7	328	15,6
Hy	PSK	Co	7	39	1,8
Hy	—	Fe	7	34	1,6
Hy	NSK	Fe	7	213	10,1
Hy	PSK	Fe	7	88	4,2
Hy	—	Cu	7	192	9,1
Hy	NSK	Cu	7	180	8,6
Hy	PSK	Cu	7	160	7,6

Hy = Hydrochinon.

NSK = 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaures Kalium.

PSK = 9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaures Kalium.

Der Einfluß des PSK ist ähnlich zu denken. Die Redoxpotentiale sind aber nicht bekannt.

Tabelle 4
Verhältnis Katalysator: Substrat = 1:40

Substrat	org. Katalys.	Metallion	p _H -Wert	mm ³ Sauerstoff nach 60 Min.	relative Aktivität
Br	—	—	6	10	1
Br	NSK	—	6	29	2,9
Br	PSK	—	6	18	1,8
Br	—	Mn	6	65	6,5
Br	NSK	Mn	6	93	9,3
Br	PSK	Mn	6	114	11,4
Br	—	Co	6	8	< 1
Br	NSK	Co	6	10	1
Br	PSK	Co	6	14	1,4
Br	—	Fe	6	85	8,5
Br	NSK	Fe	6	79	7,9
Br	PSK	Fe	6	79	7,9
Br	—	Cu	6	91	9,1
Br	NSK	Cu	6	100	10,0
Br	PSK	Cu	6	153	15,3
Br	—	—	7	36	1
Br	NSK	—	7	35	< 1
Br	PSK	—	7	39	1,1
Br	—	Mn	7	107	3
Br	NSK	Mn	7	133	3,7
Br	PSK	Mn	7	119	3,3
Br	—	Co	7	130	3,6
Br	NSK	Co	7	78	2,1
Br	PSK	Co	7	104	2,9
Br	—	Fe	7	59	1,6
Br	NSK	Fe	7	66	1,8
Br	PSK	Fe	7	66	1,8
Br	—	Cu	7	62	1,7
Br	NSK	Cu	7	87	2,4
Br	PSK	Cu	7	148	4,1

Br = Brenzkatechin.

NSK = 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaures Kalium.

PSK = 9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaures Kalium.

2. Die Wirkung von Metallionen im System Substrat/Katalysator

Den Schwerpunkt unserer Untersuchungen richteten wir auf den Einfluß von Metallionen bei der Dehydrierung von Phenolen unter Beteiligung der Katalysatoren NSK und PSK.

Die weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Metallionen kann verschiedene Gründe haben. Man kann zunächst annehmen,

Tabelle 5
Verhältnis Katalysator: Substrat = 1:40

Substrat	org. Katalys.	Metallion	p _H -Wert	mm ³ Sauerstoff nach 60 Min.	relative Aktivität
Hy	—	—	6	3	1
Hy	NSK	—	6	9	3
Hy	PSK	—	6	2	< 1
Hy	—	Mn	6	37	12,3
Hy	NSK	Mn	6	112	37,1
Hy	PSK	Mn	6	30	10,0
Hy	—	Co	6	4	1,3
Hy	NSK	Co	6	66	22,0
Hy	PSK	Co	6	15	5,0
Hy	—	Fe	6	27	9,0
Hy	NSK	Fe	6	252	84,0
Hy	PSK	Fe	6	103	34,4
Hy	—	Cu	6	203	67,6
Hy	NSK	Cu	6	251	83,6
Hy	PSK	Cu	6	202	67,3
Hy	—	—	7	68	1,0
Hy	NSK	—	7	119	1,7
Hy	PSK	—	7	87	1,3
Hy	—	Mn	7	148	2,2
Hy	NSK	Mn	7	369	5,4
Hy	PSK	Mn	7	129	1,9
Hy	—	Co	7	27	< 1
Hy	NSK	Co	7	229	3,4
Hy	PSK	Co	7	29	< 1
Hy	—	Fe	7	23	< 1
Hy	NSK	Fe	7	218	3,2
Hy	PSK	Fe	7	84	1,2
Hy	—	Cu	7	530	7,8
Hy	NSK	Cu	7	478	6,9
Hy	PSK	Cu	7	543	8,0

Hy = Hydrochinon.

NSK = 1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaures Kalium.

PSK = 9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaures Kalium.

daß das vermutlich als Zwischenprodukt auftretende Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Metallionen viel schneller zersetzt wird. Andererseits kann man durch die teilweise intensiven Farbänderungen der Reaktionslösungen nach Zugabe von Metallionen eine Chelatbildung vermuten. So liegt beispielsweise beim System Substrat/Metallion eine reine Chelatkatalyse vor.

Die Autoxydation des Eisen-Brenzkatechin-Komplexes ist von A. SZENT-GYÖRGYI⁷⁾ und Mitarbeitern ausführlich untersucht worden. Die Reaktion setzt sich aus verschiedenen Teilprozessen zusammen, wobei das Eisenion als Vermittler bei der Elektronenverschiebung dient. K. LAKI und G. PAPP⁸⁾ schlossen aus der Hemmung der Autoxydation durch Kohlenoxyd, daß der erste Schritt der obigen Reaktion zwischen Chelat und Sauerstoff in einer reversiblen Bindung des Sauerstoffs bestehen muß, der dadurch aktiviert wird. Dann erfolgt unter Bildung von Fe^{+++} eine intermolekulare Elektronenverschiebung von Fe^{++} zum Sauerstoff. Durch eine weitere Elektronenverschiebung vom Phenol zum Fe^{+++} wird Fe^{++} zurückgebildet. Die Elektronen des Phenols werden also über das Eisen auf den Sauerstoff übertragen.

Der Eisen-Brenzkatechin-Komplex enthält im schwach sauren bis neutralen Bereich pro Eisenatom zwei Moleküle Brenzkatechin und ein Molekül Wasser. Am Zentralatom bleibt dann noch eine Koordinationsstelle frei, die durch den Sauerstoff besetzt werden könnte.

Man kann annehmen, daß die Metallionen in dieser Weise in die von uns untersuchten katalytischen Reaktionen eingreifen. Durch das Metallion wird wahrscheinlich sowohl die Reoxydation des hydrierten Katalysators als auch die unmittelbare Oxydation des Substrates beschleunigt.

In den Tab. 2 bis 5 sind alle Werte unserer Untersuchungen zusammengefaßt. In der letzten Spalte ist die relative Beschleunigung der Autoxydation der eingesetzten mehrwertigen Phenole durch Zugabe von Metallionen und organischen Katalysatoren wiedergegeben, wobei wir den Sauerstoffverbrauch des Substrats gleich 1 gesetzt und alle Werte darauf bezogen haben.

Beschreibung der Versuche

1. Darstellung der verwendeten Katalysatoren

1,2-Naphthochinon-4-sulfonsaures Kalium⁹⁾.

9,10-Phenanthrenchinon-3-sulfonsaures Kalium⁹⁾¹⁰⁾.

2. Meßverfahren

Der Sauerstoffverbrauch wurde manometrisch nach der Methode von BARCROFT-WARBURG ermittelt.

Die Reaktionstemperatur betrug 25 °C, die Schüttelgeschwindigkeit 130 Ausschläge pro Minute.

⁷⁾ A. SZENT-GYÖRGYI, J. BANGA, K. LAKI u. G. PAPP, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **254**, 147 (1938).

⁸⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 633.

⁹⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 2, 482.

¹⁰⁾ E. FREY, Liebigs Ann. Chem. **321**, 341 (1902).

Die Reaktionslösungen in den einzelnen Reaktionsgefäßen setzten sich wie folgt zusammen:

1 ml einer 10^{-4} bzw. $4 \cdot 10^{-4}$ molaren wäßrigen Brenzkatechin- bzw. Hydrochinonlösung.

1 ml einer 10^{-5} molaren wäßrigen Katalysatorlösung.

1 ml einer 10^{-5} molaren wäßrigen Metallionenlösung.

Hinzu kamen bei p_H 6 2 ml m/10 Acetatpuffer und bei p_H 7 3 ml m/10 Acetatpuffer. Das Substrat und die Pufferlösung wurden in das Reaktionsgefäß eingefüllt, der Katalysator und die Metallionenlösung wurden im seitlichen Ansatz untergebracht. Nach einer Temperaturangleichung der Reaktionslösungen an die Badtemperatur konnte der Nullpunkt an den Manometern eingestellt, die Hähne geschlossen und die Katalysatorlösung mit dem Substrat vereinigt werden. In bestimmten Zeitabständen wurde der Manometerstand abgelesen und daraus mit Hilfe der Gefäßkonstanten der Sauerstoffverbrauch berechnet.

Halle (Saale), Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1960.