

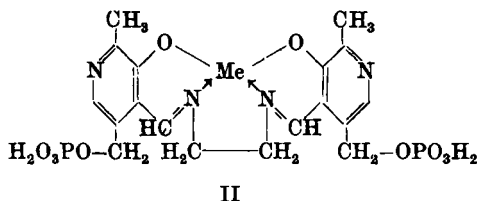
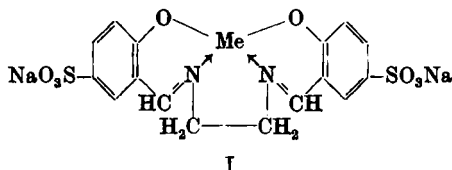
**352. Wolfgang Langenbeck und Kurt Oehler: Organische Katalysatoren, XLII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Chelatkatalysen III<sup>2)</sup>**

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Halle]

(Eingegangen am 23. Juli 1956)

Die peroxydatische und katalatische Wirkung von Ionen des Mangans, Kobalts und Eisens wird durch Komplexbildung mit Sulfosalicylaldehyd-äthylendiimin (SSAD) oder Pyridoxalphosphat-äthylendiimin (PPAD) stark aktiviert. Die besten Aktivierungen liegen in der Größenordnung 1:10000.

Die von P. Pfeiffer und Mitarbb.<sup>3)</sup> entdeckten Chelate von Schiffsbasen des Salicylaldehyds sind in den letzten Jahren wiederholt zu katalytischen Versuchen herangezogen worden<sup>4)</sup>. Ein Nachteil dieser innerkomplexen Nichtelektrolyte besteht aber darin, daß sie in Wasser sehr schwer löslich sind. Sie eignen sich deshalb nicht für katalytische Messungen bei definiertem  $p_H$ . Wir sind nun von der Salicylaldehyd-sulfonsäure-(5) ausgegangen und haben daraus mit Äthylendiimin Chelate des Sulfosalicylaldehyd-äthylendiimins (SSAD) vom Typus I hergestellt, die leicht in Wasser löslich sind.



Pyridoxal hat als *o*-Hydroxyaldehyd des Pyridins eine gewisse Strukturverwandtschaft mit dem Salicylaldehyd. Als wasserlösliches Derivat stand

<sup>1)</sup> XLI. Mitteil.: H. Pracejus, *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck).

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: H. Mix, W. Tittelbach-Helmrich u. W. Langenbeck, *Chem. Ber.* **89**, 69 [1956]; II. Mitteil.: H. Mix, *Naturwissenschaften* (im Druck).

<sup>3)</sup> P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke u. T. Tsumaki, *Liebigs Ann. Chem.* **508**, 84 [1933].

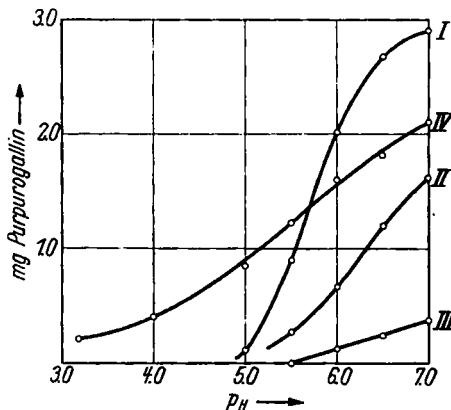
<sup>4)</sup> T. Tsumaki, T. Yoshino u. M. Kuramoto, *J. chem. Soc. Japan* **64**, 1511 [1943]; A. J. Chalk u. J. F. Smits, *Nature [London]* **174**, 802 [1954]; A. C. Zettlemoyer u. R. R. Myers, *Ind. Engng. Chem.* **46**, 2220 [1954]; K. J. Anan, *J. Japan. Biochem. Soc.* **23**, 105 [1951].

uns synthetisches Pyridoxal-5'-phosphat zur Verfügung<sup>5)</sup>, das Coferment einiger Aminosäure-Decarboxylasen und Aminopherasen. Die entsprechenden Chelate des Pyridoxalphosphat-äthylendiimins (PPAD) haben wahrscheinlich die Struktur II.

### Peroxydasewirkung von SSAD- und PPAD-Chelaten

Die besten Peroxydasewirkungen zeigten die Chelate des Kobalts, sie werden deshalb hier in erster Linie beschrieben. Als Substrate dienten Wasserstoffperoxyd und Pyrogallol. Das entstandene Purpurogallin wurde als Maß der Aktivität kolorimetrisch bestimmt.

Abbild. 1 gibt die Aktivitäts- $p_H$ -Kurven von SSAD- und PPAD-Chelaten des Kobalts und Mangans, wobei unter Aktivität die Anzahl mg Purpurogallin verstanden werden, die sich nach 15 Min. gebildet haben. Die PPAD-Chelate erreichen zwar nicht ganz die Aktivitäten der SSAD-Chelate, ihre Wirkung reicht aber weiter in das Gebiet höherer Wasserstoffionenkonzentrationen hinein.

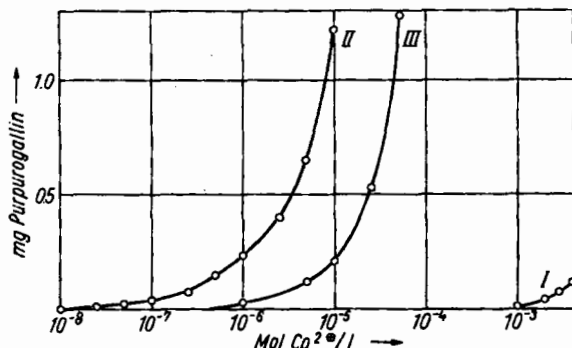


Abbild. 1. Peroxydasewirkung von SSAD- und PPAD-Chelaten bei verschiedenem  $p_H$

- |                                                           |                                                            |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| I. $10^{-4}$ Mol $\text{Co}^{2+}$ + $10^{-4}$ Mol SSAD/l  | III. $10^{-4}$ Mol $\text{Mn}^{2+}$ + $10^{-4}$ Mol SSAD/l |
| II. $10^{-5}$ Mol $\text{Co}^{2+}$ + $10^{-4}$ Mol SSAD/l | IV. $10^{-4}$ Mol $\text{Co}^{2+}$ + $10^{-4}$ Mol PPAD/l  |

In Abbild. 2 ist die Abhängigkeit der Aktivität vom Logarithmus der Katalysatorkonzentration dargestellt. Auch hier sind die PPAD-Chelate unterlegen. Die Aktivierung des Kobaltions durch SSAD ist etwa 10000fach, durch PPAD etwa 1000fach.

<sup>5)</sup> Für die freundliche Überlassung dieses wertvollen Präparates sind wir der Fa. Hoffmann-La Roche A. G., Basel, und der Deutschen Hoffmann-La Roche A. G., Grenzach-Baden, zu besonderem Dank verpflichtet.

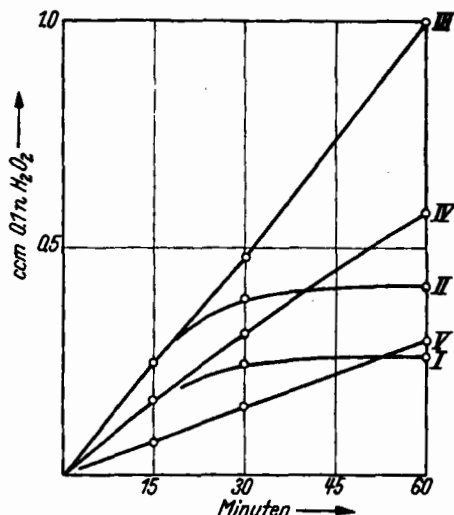


Abbild. 2. Peroxydasewirkung von Kobalt(II)-Ionen und Kobalt(II)-SSAD- und -PPAD-Chelaten in Abhängigkeit von der Konzentration bei  $p_H$  6.5

- I.  $Co^{2+}$  ohne Zusatz                      III.  $Co^{2+}$  + äquival. Menge PPAD  
 II.  $Co^{2+}$  + äquival. Menge SSAD

#### Katalasewirkung von SSAD- und PPAD-Chelaten

Die Katalasewirkung der Komplexe wurde meist durch Titration des restlichen Wasserstoffperoxyds mit Kaliumpermanganat bestimmt. Gelegentliche manometrische Messungen der Sauerstoffentwicklung bei 20° ergaben aber wesentlich geringere Aktivitäten (30 bis 65 % der titrimetrisch gemessenen). Nun sind nach A. Theorell und K. Agner<sup>6)</sup> sogar bei der natürlichen Katalase die titrimetrischen Werte viel höher als die manometrischen. Die Form der Kurven I und II der Abbild. 3 zeigt aber doch, daß die Schiffische Base



Abbild. 3. Katalasemessung von Mangan-SSAD-Chelaten in Abhängigkeit vom molaren Mengenverhältnis  $Mn^{2+}$ :SSAD.  $p_H = 8.1$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol  $Mn^{2+}/l$ . 20 ccm Reaktionslösung

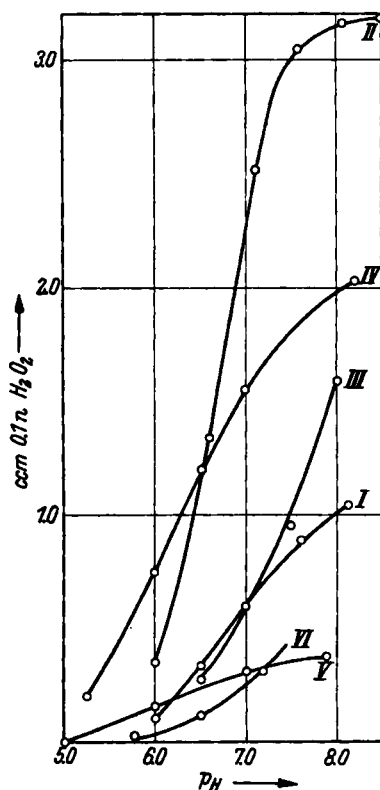
- I. Mol.-Verh. 1:10    II. Mol.-Verh. 1:50    III. Mol.-Verh. 1:500  
 IV. Mol.-Verh. 1:750    V. Mol.-Verh. 1:1000

<sup>6)</sup> Ark. Kem., Mineralog. Geol., Ser. A 16, No. 7, S. 11, 12 [1942]. Die Ursachen dieser Erscheinung bedürfen noch der Klärung.

während der Katalasewirkung ziemlich rasch oxydativ zerstört wird. Bei Anwendung kleiner Mengen SSAD nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit schnell ab. Erst bei einem Überschuß an SSAD von 1:500 erhält man einen linearen Reaktionsverlauf. Ist der Überschuß noch größer, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder geringer.

Abbild. 4 gibt die Aktivitäts- $p_H$ -Kurven von Manganionen, vom PPAD-Chelat des Mangans und von den SSAD-Chelaten des Mangans, Eisens und Kobalts. Das SSAD-Chelat des Mangans (Mol.-Verhältnis 5:1) ist bei  $p_H$  7 etwa 5000mal so wirksam wie das freie Manganion.

Wir führen die starken Aktivierungen auf die Vierwertigkeit der Liganden SSAD und PPAD zurück, durch welche zwangsläufig koordinativ ungesättigte Chelate mit hoher Affinität zum Substrat entstehen.



Abbild. 4. Katalasewirkung von SSAD- und PPAD-Chelaten nach 60 Min. in Abhängigkeit vom  $p_H$ . 20 ccm Reaktionslösung

- |                                                                 |                                                          |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| I. $10^{-4}$ Mol $Mn^{2\oplus}$ + $10^{-4}$ Mol SSAD/l          | IV. $10^{-3}$ Mol $Co^{2\oplus}$ + $10^{-3}$ Mol SSAD/l  |
| II. $10^{-4}$ Mol $Mn^{2\oplus}$ + $5 \cdot 10^{-4}$ Mol SSAD/l | V. $10^{-4}$ Mol $Mn^{2\oplus}$ + $10^{-4}$ Mol PPAD/l   |
| III. $10^{-3}$ Mol $Fe^{3\oplus}$ + $10^{-3}$ Mol SSAD/l        | VI. $5 \cdot 10^{-3}$ Mol $Mn^{2\oplus}$ /l, ohne Zusatz |

### Beschreibung der Versuche

Natriumsalz des Sulfosalicylaldehyd-äthylendiimins (SSAD): Salicylaldehyd-5-sulfonsaures Natrium<sup>7)</sup> wurde in heißem Alkohol aufgeschwemmt und die zur vollständigen Lösung gerade ausreichende Menge heißes Wasser zugesetzt. Dann wurde in die Lösung Äthylendiamin-monohydrat im molaren Verhältnis 2:1 eingetragen. Beim Abkühlen schied sich die Schiffsche Base in Form mikroskopischer gelber Sternchen aus.

$C_{16}H_{14}O_8N_2S_2Na_2$  (472.2) Ber. C 40.38 H 2.88 N 6.03 S 14.1

Gef. C 40.7 H 2.96 N 5.93 S 13.6

Das Pyridoxalphosphat-äthylendiimin ließen wir in der Reaktionslösung entstehen.

### Meßverfahren

Peroxydasemessung: Da die katalytischen Wirkungen der Chelate nicht ganz unabhängig von der Konzentration waren, in der sie hergestellt wurden, so erwies es sich als notwendig, immer das gleiche Verfahren einzuhalten.

In einen 100-ccm-Meßkolben gibt man 4 ccm 0.1*n* Wasserstoffperoxyd (stabilisatorfrei) und 20 ccm 0.2*n* Pufferlösung ( $p_H$  3.2–5.0 Acetatpuffer,  $p_H$  5.0–8.5 Phosphatpuffer). Der Kolben wird mit kohlensäurefreiem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und 1 Stde. in Eiswasser gekühlt. Währenddessen wägt man 0.25 g reines Pyrogallol in einen trockenen 200-ccm-Kolben ein und stellt ihn kurz vor der Messung in Eis. Das Pyrogallol wird dann mit dem gekühlten Inhalt des 100-ccm-Kolbens übergossen und durch Schütteln rasch in Lösung gebracht. Dazu kommen unter raschem Durchmischen 5 ccm der vorgekühlten Chelatlösung. Nachdem der Kolben genau 15 Min. in Eis gestanden hat, wird sein Inhalt in einen Scheidetrichter gegossen, in dem sich 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure befinden. Man schüttelt mit peroxydfreiem Äther aus, verdünnt die Ätherlösung auf 200 ccm und trocknet mit Natriumsulfat. Die Ätherlösung wird dann in einem photoelektrischen Kolorimeter („Visomat“) gegen eine ätherische Purpurogallinlösung von bekanntem Gehalt kolorimetriert.

Katalasemessung: In einen 100-ccm-Meßkolben gibt man 20 ccm 0.1*n* Wasserstoffperoxyd, 20 ccm 0.2*n* Pufferlösung und kohlensäurefreies Wasser bis zu einem Volumen von etwa 90 ccm. Nach 1stdg. Kühlen auf 0° wird mit 5 ccm eisgekühlter Chelatlösung und Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und wieder in Eis gestellt. Sofort nach der Durchmischung sowie nach 15, 30 und 60 Min. werden je 20 ccm entnommen, in 10 ccm 10-proz. Schwefelsäure einfließen gelassen und mit 0.1*n* Kaliumpermanganat titriert.

<sup>7)</sup> F. Blau, *Mh. Chem.* 18, 123 [1897].