

### 353. Wolfgang Langenbeck und Franz Kasper: Organische Katalysatoren, XLIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Chelatkatalysen IV<sup>2)</sup>

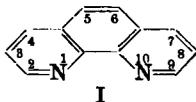
[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Halle]

(Eingegangen am 23. Juli 1956)

Derivate des *o*-Phenanthrolins wurden als Eisen(II)-Chelate auf ihre Katalasewirkung geprüft. 5(6)-Nitro- und 5-Nitro-6-methylphenanthrolin waren dem Grundkörper bei niedrigen  $p_H$ -Werten überlegen. Im Entstehungszustande aus Eisen(III)-Ionen zeigten die Chelate den typischen Primäreffekt.

R. Kuhn und A. Wassermann<sup>3)</sup> haben gefunden, daß die Eisen(II)-Chelate des  $\alpha,\alpha'$ -Dipyridyls und des *o*-Phenanthrolins eine kräftige Katalasewirkung besitzen. Ferner machten sie die interessante Beobachtung, daß diese Wirkung besonders stark ist, wenn die Eisen(II)-Chelate aus Eisen(III)-Ionen, Base und Wasserstoffperoxyd in der Entstehung begriffen sind. Beide Erscheinungen haben wir an einigen Derivaten des *o*-Phenanthrolins weiter studiert.

Untersucht wurden außer dem Grundkörper (I) folgende bereits bekannten Verbindungen<sup>4)</sup>: 5(6)-Methylphenanthrolin, 5(6)-Chlorphenanthrolin, 5(6)-Bromphenanthrolin, 5(6)-Nitrophenanthrolin und 5-Nitro-6-methylphenanthrolin.



Als Meßverfahren der Katalasewirkung diente wieder die Titration des unzersetzten Wasserstoffperoxyds mit Kaliumpermanganat. Da die Zusammensetzung des Eisen(II)-phenanthrolin-Chelates  $[\text{Fe}(\text{Phen.})_3]^{2+}$  ist, wurden Eisen(II)-Salz und Base stets im Verhältnis 1 : 3 angewendet. Abbild. 1 gibt die Umsetzungen der fertigen Eisen(II)-Chelate nach 60 Min. bei verschiedenen  $p_H$ -Werten. Sie läßt erkennen, daß die beiden Nitroderivate bei niedrigem  $p_H$  wesentlich aktiver sind als der Grundkörper. Dies beruht wahrscheinlich auf der geringeren Protonenaffinität der Nitroderivate. Die übrigen Derivate wirken dagegen bei allen Wasserstoffionenkonzentrationen schwächer.

Um die von Kuhn und Wassermann beobachteten Primärwirkungen festzustellen, gaben wir zu der Lösung von Wasserstoffperoxyd und Base in Acetatpuffer bei 0° Eisen(III)-ammonium-alaun hinzu. Dann wurde sofort mit der Messung begonnen. Abbild. 2 zeigt das Ergebnis bei  $p_H$  5.5. Wieder sind die Methyl-, Chlor- und Bromderivate schwächer wirksam als der Grund-

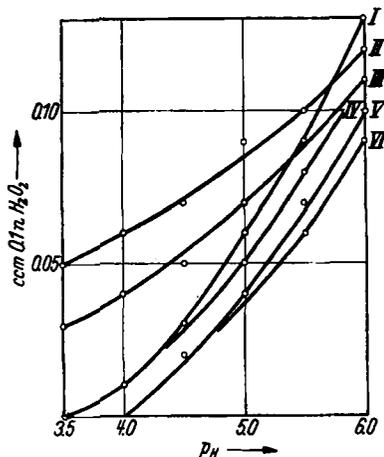
<sup>1)</sup> XLII. Mitteil.: W. Langenbeck u. K. Oehler, Chem. Ber. 89, 2455 [1956]; voranstehend.

<sup>2)</sup> III. Mitteil.: W. Langenbeck u. K. Oehler, Chem. Ber. 89, 2455 [1956]; voranstehend.

<sup>3)</sup> Liebigs Ann. Chem. 508, 203 [1933].

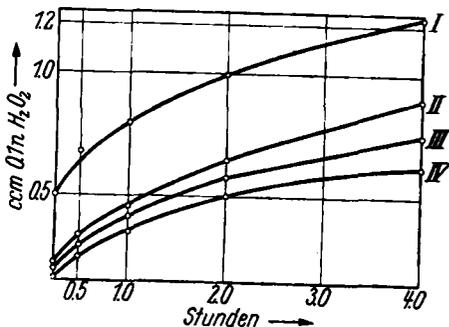
<sup>4)</sup> F. Richter u. G. F. Smith, J. Amer. chem. Soc. 66, 396 [1944]; G. F. Smith u. F. W. Cagle, J. org. Chemistry 12, 781 [1947].

körper. Die Nitroderivate konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Acetatspuffer nicht gemessen werden. Alle Chelate geben einen besonders raschen Kurvenanstieg in den ersten 30 Minuten. Dann klingt die Reaktion rasch ab, ist aber noch nach mehreren Stunden



Abbild. 1. Katalasewirkung von  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l fertigen Eisen(II)-phenanthroline-Chelaten nach 60 Minuten; 5 ccm Reaktionslösung. I. o-Phenanthroline, II. 5(6)-Nitro-phenanthroline, III. 5-Nitro-6-methyl-phenanthroline, IV. 5(6)-Brom-phenanthroline, V. 5(6)-Chlor-phenanthroline, VI. 5(6)-Methyl-phenanthroline

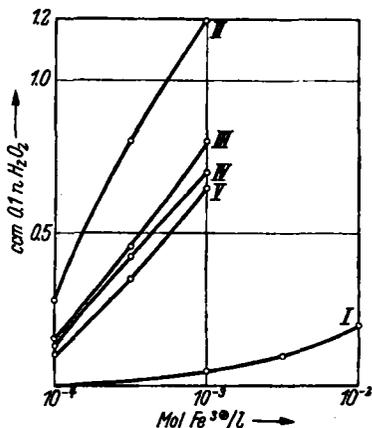
Kurvenanstieg in den ersten 30 Minuten. Dann klingt die Reaktion rasch ab, ist aber noch nach mehreren Stunden



Abbild. 2. Katalasewirkung von  $5 \cdot 10^{-4}$  Mol/l Eisen(II)-phenanthroline-Chelaten während ihrer Entstehung aus Eisen(III)-Salz und Phenanthroline; 5 ccm Reaktionslösung. I. o-Phenanthroline, II. 5(6)-Brom-phenanthroline, III. 5(6)-Chlor-phenanthroline, IV. 5(6)-Methyl-phenanthroline

deutlich zu beobachten. Eine oxydative Zerstörung der Phenanthroline scheint also nur sehr langsam stattzufinden. Die Abhängigkeit der primären Katalasewirkung von der Katalysatorkonzentration bei  $p_H$  5.5 nach 60 Min. ist aus Abbild. 3 zu entnehmen. Aus ihr geht auch hervor, daß die Eisen(III)-Ionen durch Phenanthroline 24fach aktiviert werden.

Wie schon Kuhn und Wassermann vermuteten, ist der Primäreffekt wahrscheinlich auf koordinativ ungesättigte Chelate des Eisen(II)-Ions zurückzuführen. Die Eisen(III)-Ionen werden bei der Chelatbildung bekanntlich durch das Wasserstoffperoxyd zur zweiwertigen Stufe reduziert.



Abbild. 3. Katalasewirkung von Eisen-phenanthroline-Chelaten während ihrer Entstehung nach 60 Min. bei  $p_H$  5.5, in Abhängigkeit von der Konzentration der Chelate; 5 ccm Reaktionslösung. I.  $Fe^{3+}$  ohne Zusatz, II. o-Phenanthroline, III. 5(6)-Brom-phenanthroline, IV. 5(6)-Chlor-phenanthroline, V. 5(6)-Methyl-phenanthroline

## Beschreibung der Versuche

## Messung der Katalase-Aktivität

1. Messung der fertigen Eisen(II)-Chelate: In einen 50-ccm-Meßkolben werden 10 ccm 0.5*n* Wasserstoffperoxyd und 10 ccm 1*m* Acetatpuffer gebracht und 1 Stde. in Eiswasser gekühlt. Zur Herstellung der Chelatlösung werden in einem zweiten 50-ccm-Meßkolben die berechneten Mengen Eisen(II)-ammonium-sulfat und die dreifache molare Menge an Phenanthrolinderivat in 2 ccm 1*m* Acetatpuffer vom  $p_{\text{H}}$  4.0 gelöst und mit kohlensäure-freiem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Auch diese Lösung kühlt man auf 0°. 3 ccm davon werden zur Wasserstoffperoxydlösung in den ersten Kolben gegeben und mit eisgekühltem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt. Man entnimmt sofort 5 ccm für die erste Titration mit 0.1*n* Kaliumpermanganat, weitere Proben nach 15, 30 und 60 Minuten. Eine potentiometrische Titration ist dabei wegen der tiefen Färbung der Komplexe vorteilhaft (Platin- und Kalomelektrode).

2. Messung während der Chelatbildung: In einen 50-ccm-Meßkolben gibt man 10 ccm 0.5*n* Wasserstoffperoxyd, 10 ccm 1*m* Acetatpuffer und 3 ccm einer Lösung des Phenanthrolinderivates, die wie oben, aber ohne Eisensalz hergestellt wird. Man füllt auf 50 ccm auf und kühlt auf 0°. Dann fügt man 0.5 ccm einer Lösung von Eisen(III)-ammonium-alaun von berechnetem Eisengehalt hinzu und titriert wie oben.

### 354. Hans-G. Boit und Werner Döpke: Alkaloide von *Narcissus tazetta* und *N. poeticus* (XIII. Mitteil. über Amaryllidaceen-Alkaloide<sup>1)</sup>)

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 26. Juli 1956)

Aus Gartensorten von *Narcissus tazetta* und von *N. poeticus* werden neben bekannten Alkaloiden die bisher nicht beschriebenen Basen Fiancin, Nartazin, Narzettin und Poeticin isoliert.

*Narcissus tazetta* L. (syn. *Hermione tazetta* Haw.), die Bouquet-Narcisse, ist eine formenreiche Art der Untergattung *Eunarcissus*, von der viele Varietäten und Hybriden mit anderen *Narcissus*-Arten als Zierpflanzen kultiviert werden. Sie besitzen als hervortretendes Merkmal einen doldenartigen Blütenstand aus mehreren flachen, an ungleich langen Stielen befindlichen Blüten mit weißem bis gelbem Perianth und gelber bis orangeroter Paracorolle.

Über die basischen Inhaltsstoffe dieser Art ist zuerst von T. Yamanouchi<sup>2)</sup> berichtet worden, der aus den Zwiebeln ein brechenenerregend wirkendes Alkaloid, vermutlich Lycorin, isolierte. E. Späth und L. Kahovec<sup>3)</sup> fanden später in Zwiebeln von den Brionischen Inseln das seither als weit verbreitetes Amaryllidaceen-Alkaloid erkannte Tazettin, und schließlich entdeckte Y. Kihara<sup>4)</sup> in Zwiebeln japanischer Herkunft eine als Suisenin bezeichnete Base  $C_{17}H_{19}O_6N$  vom Schmp. 229°. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind offenbar darauf zurückzuführen, daß die einzelnen Autoren verschiedene Varietäten, möglicherweise auch Pflanzenmaterial aus verschiedenen Wachstums-

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: H.-G. Boit u. H. Ehmke, Chem. Ber. 89, 2093 [1956].

<sup>2)</sup> J. pharmac. Soc. Japan 1902, 986; zit. bei Y. Asahina u. Y. Sugii, Arch. Pharmaz. 251, 357 [1913]. <sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1501 [1934].

<sup>4)</sup> Bull. agric. chem. Soc. Japan 15, 17 [1939] (C. 1939 I, 4196).