

116. Reaktivität von Koordinationsverbindungen

II¹⁾. Über das Verhalten eines Zn²⁺-Komplexes gegenüber Sauerstoff

von S. Fallab und H. Erlenmeyer

Herrn Prof. Dr. P. KARRER zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

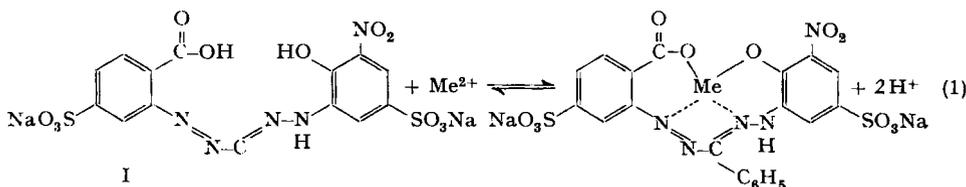
(18. III. 59)

Bei zahlreichen Metallfermenten lässt sich eine ausgeprägte Metallionenspezifität beobachten, d. h. das Ferment erhält durch ein bestimmtes Metallion seine optimale Aktivität. Diese Erscheinung gilt es koordinationschemisch zu deuten.

Ein Hinweis dafür, dass das Phänomen der Metallionenspezifität durch komplexchemische Grössen bedingt ist, konnte durch Untersuchungen in unserem Laboratorium²⁾ für die Mg²⁺-Spezifität der Hexokinase gewonnen werden. Die Ergebnisse dieser Versuche sprechen dafür, dass der Existenzbereich eines günstigen aktiven Mischkomplexes Enzym-Substrat-Metall beim Mg²⁺ im Vergleich mit andern Metallionen sehr breit ist.

Ein Komplexbildner, in dessen reaktivem Verhalten sich sehr deutlich eine Zn²⁺-Spezifität ermitteln liess, soll im folgenden beschrieben werden.

Der Formazylfarbstoff I (als zweibasische Säure mit LH₂ abgekürzt) ist als Ligand 4zählig³⁾. Durch pH-Titration konnte ermittelt werden, dass bei der Komplexbildung mit Me²⁺ 2H⁺ abgegeben werden (1).



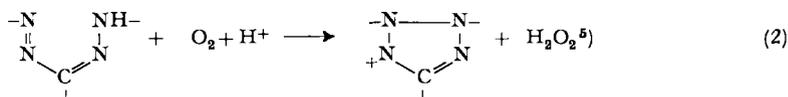
Von den untersuchten Komplexen CuL, NiL, Co¹¹¹L⁺, ZnL und CdL zeigt einzig ZnL eine besondere Reaktivität gegenüber O₂. Es zeigte sich, dass Lösungen von ZnL nur dann stabil bleiben, wenn sie durch Spülen mit N₂ vollständig von O₂ befreit worden sind. In Gegenwart von Sauerstoff findet eine Oxydation statt, die sich spektrophotometrisch gut verfolgen lässt. Da für Zn²⁺ kein Redoxsystem anzunehmen ist, muss als reduzierende Partikel der Ligand wirken. Von Formazylen ist bekannt, dass sie durch Oxydation in farblose Tetrazolium-Salze übergehen⁴⁾, so dass der primäre Reaktionsablauf durch Gleichung (2) zu formulieren ist.

¹⁾ I.: Über eine durch Cu²⁺ beschleunigte Amidspaltung, IPHIGENIA PHOTAKI, S. FALLAB & H. ERLIENMEYER, *Helv.* **39**, 1484 (1956); *Chemikon Chronikon* **23 A**, 209 (1958).

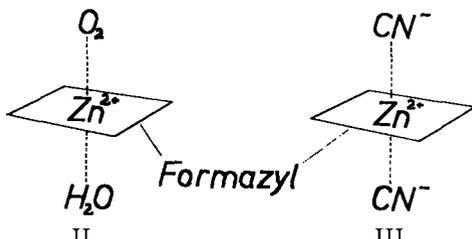
²⁾ H. BRINTZINGER, S. FALLAB & H. ERLIENMEYER, *Experientia* **15**, 96 (1959).

³⁾ R. WIZINGER, *Z. Naturforsch.* **9b**, 729 (1954). Herrn Prof. Dr. R. WIZINGER möchten wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des Formazylfarbstoffs sowie für wertvolle Hinweise und Anregungen danken.

⁴⁾ W. RIED, *Angew. Chem.* **64**, 391 (1952).

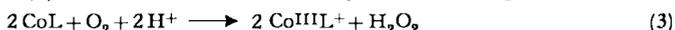


Zn²⁺ vermittelt die Oxydation, indem es die beiden Partner L²⁻ und O₂ zunächst als Liganden bindet (II).



Die Hypothese eines derartigen «aktiven» Zwischenkomplexes lässt sich belegen durch die mit Cyanid durchführbaren Hemmversuche. CN⁻ besetzt eine oder zwei der freien Koordinationsstellen (III) und verhindert damit die Bildung von II, d. h. die Bindung von O₂.

In Lösungen von CdL, Co^{III}L⁺, NiL und CuL lässt sich keine derartige Oxydation beobachten. Bei der Reaktion mit Co²⁺ entsteht zunächst ein violetter Komplex, der durch Oxydation mit dem in der Lösung vorhandenen O₂ sehr rasch in den grünen Co^{III}L⁺-Komplex übergeht (3), ohne dass hierbei eine Oxydation des Liganden eintritt.



Eine Deutung dieser Zn²⁺-Spezifität kann nicht in einer besonderen Stabilität des Komplexes gesucht werden, da nichts darauf hinweist, dass die Stabilität von ZnL in der Reihe der Verbindungen MeL der 3d-Elemente einen ausgezeichneten Wert aufweist.

Das Metall-Ion muss, wie man annehmen darf, für die Katalyse der Autoxydation zwei Voraussetzungen erfüllen. Einmal muss die Bildung eines aktiven Mischkomplexes mit O₂ begünstigt sein. Sodann muss innerhalb des Koordinationsverbandes ein Elektronentransport vom Ligand zum O₂ stattfinden können. Eine Deutung der Zn²⁺-Spezifität wird somit in den besonderen Bindungsverhältnissen und in einer besonderen Reaktivität des Mischkomplexes II zu suchen sein.

Experimentelles. – Alle Versuche wurden in einer Pufferlösung von pH 5, [Acetat] = 0,05-m., [KNO₃] = 0,5-m., und bei 22° ± 2° durchgeführt. Der Formazylfarbstoff löst sich in diesem Milieu rot, λ_{max} = 5100 Å, log ε = 4,1.

Solche Lösungen entfärben sich langsam durch Oxydation mit O₂. Wir bestimmten die Sauerstoffkonzentration polarographisch durch Vergleich mit einer Lösung von bekanntem H₂O₂-Gehalt: [O₂] = 2,5 · 10⁻⁴. In einer 5 · 10⁻⁵-m. Lösung des Formazyls beträgt die Oxydationsgeschwindigkeit d[Formazyl]/dt = -2 · 10⁻⁶ mol · l⁻¹ · Std.⁻¹. Lösungen, die mit N₂ gespült und verschlossen aufbewahrt werden, bleiben hinreichend stabil.

Die potentiometrische pH-Titration zeigte ein Puffergebiet mit pK = 4,6, das der Dissoziation der Carboxylgruppe entspricht. Die Dissoziation der Phenolgruppe ist nicht erkennbar, und der pK-Wert derselben liegt somit über 12. In Gegenwart von Me²⁺ ergibt die Titration über pH 5 einen Mehrverbrauch an NaOH, der der bei der Komplexbildung auftretenden Dissoziation eines zweiten H⁺ entspricht (1).

⁵⁾ Über die Folgereaktion mit H₂O₂ soll in einer späteren Mitteilung berichtet werden. Siehe auch ⁴⁾.

Spektrophotometrische Charakterisierung der Metallkomplexe im Acetatpuffer vom pH 5: CuL: blau, $\lambda_{\max} = 6400 \text{ \AA}$, $\log \epsilon = 4,0$; ZnL: blau, $\lambda_{\max} = 6400 \text{ \AA}$, $\log \epsilon = 3,9$; CdL: rot-violett $\lambda_{\max} = 5100 \text{ \AA}$, $\log \epsilon = 3,9$; NiL: rot-braun, $\lambda_{\max} = 5100$, $\log \epsilon = 3,6$, $\lambda_{\max} = 6950 \text{ \AA}$, $\log \epsilon = 3,5$; Co^{III}L⁺: grün, $\lambda_{\max} = 6700 \text{ \AA}$, $\log \epsilon = 3,9$.

Die Autoxydationsgeschwindigkeit des Formazylfarbstoffs in Gegenwart von Zn²⁺ wurde durch die spektrophotometrische Verfolgung der blauen ZnL-Bande bestimmt. In einer $5 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösung in Gegenwart von $[\text{Zn}^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$ beträgt die Geschwindigkeit $d[\text{Formazyl}]/dt = -1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Std.}^{-1}$. Dies entspricht gegenüber der Autoxydation ohne Zn²⁺ einer 60-fachen Beschleunigung. Bei einem Zusatz von $[\text{NaCN}] = 5 \cdot 10^{-3}$ sinkt die Oxydationsgeschwindigkeit auf die Hälfte.

In Gegenwart von Cd²⁺ ist die Autoxydationsgeschwindigkeit gegenüber dem metallfreien System praktisch unverändert, und in den Komplexen CuL, NiL und Co^{III}L⁺ ist die Oxydationsgeschwindigkeit annähernd Null, d. h. der Ligand wird in diesen Fällen stabiler gegen O₂.

FrL. KARIN RAMPP danken wir für die Durchführung der zahlreichen spektrophotometrischen Messungen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

SUMMARY

The autoxidation of a formazyl compound has been found to be specifically catalysed by Zn²⁺. Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cd²⁺ have no such effect. The reaction presumably takes place in an intermediate mixed complex with O₂. It is partially inhibited by cyanide.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel

117. Recherches sur la formation et la transformation des esters XVI¹⁾ Préparation de l'acide cholinephosphorique

par Emile Cherbuliez et J. Rabinowitz

(6 I 59)

De nombreuses méthodes de synthèse de l'acide cholinephosphorique ont été décrites, notamment à cause de l'intérêt biochimique et pharmacologique que présente ce produit.

On a proposé deux types de procédés.

I. Estérification d'un halogénure de choline (en particulier le chlorure de choline) par les agents phosphorylants suivants: a) l'oxychlorure de phosphore: POCl_3 ^{2) 3) 4)}; b) le pentoxyde de phosphore P_2O_5 ou encore un mélange de pentoxyde de phosphore et d'acide phosphorique ($\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_3\text{PO}_4$)^{5) 6) 7)}; c) le diphenylchlorophosphate: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{POCl}$ ⁸⁾.

1) XIV: Helv. **42**, 595 (1959).

2) E. SCHMIDT, Ann. Chem. **337**, 37 (1904).

3) R. H. A. PLIMMER & W. J. N. BURCH, Biochem. J. **31**, 398 (1937).

4) R. R. RENSHAW & J. C. WARE, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2989 (1925).

5) A. GRÜN & R. LIMPACHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 1350 (1926); **60**, 147 (1927).

6) E. L. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1903 (1935).

7) F. INUKAI & W. NAKUHARA, Proc. Imp. Acad. Tokyo **11**, 260 (1935); A. B. L. BEZNAK & E. CHAIN, Quart. J. exp. Physiol. **26**, 201 (1936-37).

8) E. BAER & C. S. McARTHUR, J. biol. Chemistry **154**, 451 (1944); E. BAER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1253 (1947); Biochem. Prepar. Vol. **2**, 96 (1952).