

- [6] a) Das ebenfalls neue Os(OEP)(P(OMe)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1-Meim) (10) entsteht aus Os(OEP)[P(OMe)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (11) [6b] durch Behandeln mit überschüssigem 1-Meim in siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, setzt sich bei 110 °C aber nicht zu (6) um; b) J. W. Buchler, K. Rohbock, J. Organomet. Chem. 65, 223 (1974); c) J. W. Buchler, W. Kokisch, P. D. Smith, B. Tonn, Z. Naturforsch. B 33, 1371 (1978).
- [7] H. A. Harbury, J. R. Cronin, M. W. Fanger, T. P. Hettinger, A. Murphy, Y. P. Myer, S. N. Vinogradov, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 54, 1658 (1965).
- [8] a) G. S. Wilson, Bioelectrochem. Bioenerget. I, 172 (1974); b) Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen hergestellten, (6) und (1) entsprechenden, von ms-Tetra(p-tolyl)porphyrin abgeleiteten Osmochrome haben  $\Delta E = -200$  mV (J. W. Buchler, K. Oesten, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [9] G. R. Moore, R. J. P. Williams, Coord. Chem. Rev. 18, 125 (1976).
- [10] a) Os(OEP)(THT) (5) wird ähnlich wie Os(OEP)Py<sub>2</sub> (7) [10b] aus 50 mg (3) in 10 cm<sup>3</sup> THF, 0.025 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und 1 cm<sup>3</sup> THT in der Siedehitze hergestellt und kristallisiert nach Einengen und Abkühlen der Lösung aus (Ausbeute 82%); b) A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouberman, P. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 100, 3015 (1978).

M(CO)<sub>5</sub> komplexgebundenen Phosphor. Die <sup>183</sup>W-Satelliten des P<sub>B</sub>-Signals (Abb. 1) bestätigen diese Zuordnung.

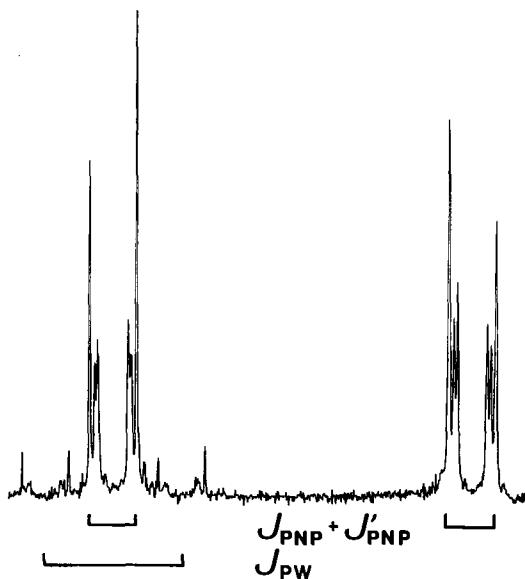


Abb. 1. <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von (6b) in Tetrahydrofuran (THF).

Eine Röntgen-Strukturanalyse beweist, daß es sich um die [M(CO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>-Komplexe (6) eines Tetramers von (5) handelt.

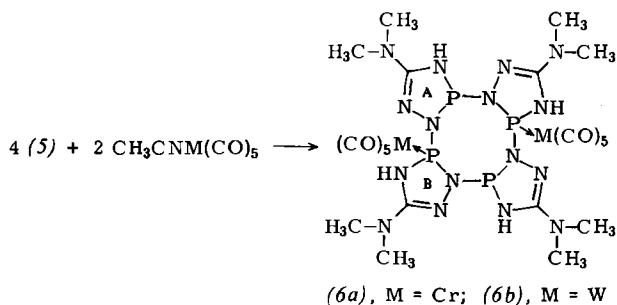


Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen und NMR-Daten (in THF) von (6a) und (6b).

	(6a)	(6b)
Zers. [°C]	195	190
$\delta^{31}\text{P}$ (A)	66.4	68.9
(B)	140.5	96.8
$J_{\text{PNP}} + J'_{\text{PNP}}$ [Hz]	104.0	117.4
$J_{\text{PNH}}$ (A) [Hz]	29.9	30.2
(B) [Hz]	22.6	22.8
$J_{\text{PW}}$ [Hz]		340.1
$\delta^1\text{H}, \text{CH}_3$ (A)	2.72	2.72
(B)	2.81	2.80

Aus den THF-Lösungen von (6) gewinnt man farblose Kristalle (6)·6THF, die schon bei 20 °C unter Abgabe des ins Gitter eingebauten Lösungsmittels verwittern. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall von (6a) in ein teilweise mit Mutterlauge gefülltes Markrörchen eingeschmolzen.

Die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Abb. 2), daß in den Komplexen (6) das 4H-Tautomer (5b) als Tetramer vorliegt. Das legt den Gedanken nahe, daß sich bei einem 4H-1,2,4,3-Triazaphosphol das Oligomerisierungsgleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) weniger auf der linken Seite befindet als bei einem 2H- oder 1H-Isomer; aus diesem Grunde verhalten sich (3) und (4), in denen diese Formen fixiert sind, bei Komplexbildung anders als (5).

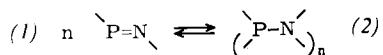
Der Chrom-Komplex (6a) enthält ein kristallographisches Inversionszentrum, so daß der Achtring hier keine Kronen-

## Durch Komplexbildung induzierte —P=N-Tetramerisierung eines Triazaphosphols<sup>\*\*</sup>

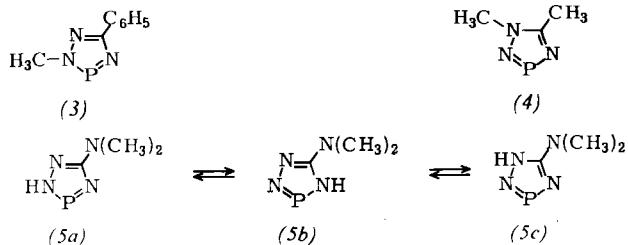
Von Alfred Schmidpeter, Helmut Tautz, Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner<sup>†</sup>

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Monophosphaanaloge der Azoverbindungen liegen im allgemeinen nicht als Monomere (1), sondern als Dimere (2), n=2, vor. P-Amino-Derivate mit sperrigen Substituenten lassen sich zumindest kinetisch als Monomere (1) stabilisieren<sup>[1]</sup>. Mit Substituenten geringer Raumerfüllung werden auch Tri-<sup>[2a]</sup> und Tetramere<sup>[2b]</sup> (2), n=3, 4 gefunden.



In 1,2,4,3-Triazaphospholen<sup>[3]</sup> wie (3)–(5) und anderen Azaphospholen mit —P=N-Teilstruktur ist die Phosphazeneinheit in ein 6π-System einbezogen und oligomerisiert in der Regel nicht.



Um die Donoreigenschaften des ψ-trigonalen Stickstoffs und Phosphors in diesen Heterocyclen zu vergleichen, haben wir M(CO)<sub>5</sub>-Komplexe, M=Cr, Mo, W, davon hergestellt. Während (3) und (4) P-koordinierte 1:1-Komplexe ergeben<sup>[4]</sup>, entstehen mit (5)<sup>[5]</sup> – trotz äquimolarer Mengen an Edukten – Komplexe, in denen an eine M(CO)<sub>5</sub>-Einheit zwei Moleküle (5) gebunden sind, das eine nur mittelbar. Ihr <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Abb. 1) gibt ein [AB]<sub>2</sub>-Spinsystem wieder und zeigt damit doppelte Molekülgroße an.  $\delta^{31}\text{P}_A$  entspricht einem dreifach σ-gebundenen Phosphor und  $\delta^{31}\text{P}_B$  aufgrund der für M=Cr starken, für M=W geringeren Koordinationsverschiebung zu tiefem Feld<sup>[4]</sup> einem an

[\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, Dr. H. Tautz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Prof. Dr. G. Huttner, Dr. J. von Seyerl  
Fakultät für Chemie der Universität  
D-7750 Konstanz

[\*\*] 49. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt. – 48. Mitteilung: W. S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter, Acta Crystallogr. B 36, 2316 (1980); 52. Mitteilung: H. Tautz, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 114, 825 (1981).

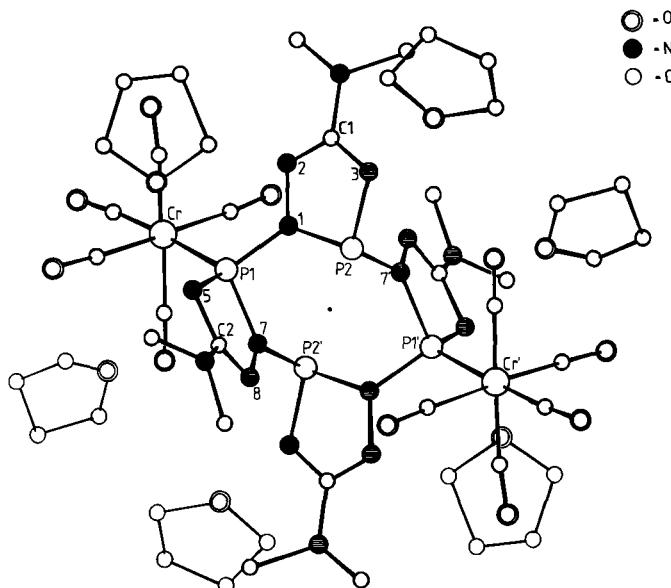


Abb. 2. Struktur des Komplexes (6a)·6THF; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=1987$ ,  $b=1151$ ,  $c=2193$  pm,  $\beta=138.88^\circ$ ,  $V=3300 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{rel}}=1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=5.2 \text{ cm}^{-1}$ . 1876 unabhängige Reflexe (Syntex-P3-Diffraktometer,  $T=-80^\circ\text{C}$ ,  $2.5 \leq \theta \leq 40^\circ$ ,  $1.2 \leq \omega \leq 29.3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega$ -scan). Strukturlösungssystem Syntex-EXTL, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop, bis  $R_i=0.114$ .

form wie in Octamethylcyclotetraphosphazan<sup>[2b]</sup> hat. Infolge der Fünfringspannung sind die Achtringwinkel in (6a) am Phosphor kleiner ( $N1-P1-N7$  und  $N1-P2-N7'$   $102^\circ$ ) und am Stickstoff größer ( $P1-N1-P2$   $126^\circ$ ,  $P1-N7-P2'$   $122^\circ$ ) als im Cyclotetraphosphazan (108 bzw.  $112^\circ$ ). Obwohl zwei der vier Phosphoratome komplexgebunden sind und zwei nicht, weist der Achtring in (6a) fast gleiche Bindungslängen auf ( $P1-N1$  und  $P2'-N7$  170 pm,  $P1-N7$  und  $P2-N1$  173 pm). Seine Stickstoffglieder sind alle nahezu planar umgeben, die  $PN_3$ -Pyramide wird durch die Cr-Koordination nur geringfügig aufgeweitet. Der hier mögliche intramolekulare Vergleich zeigt, welch geringen strukturellen Effekt die  $M(CO)_5$ -Komplexbildung auf den Liganden hat.

In den Fünfringen sind beide PN-Bindungen gegenüber denen in einem monomeren Triazaphosphol<sup>[6]</sup> erheblich verlängert (auf 173 pm für  $P1-N5$ ,  $P1-N7$  und  $P2-N1$  und auf 170 pm für  $P2-N3$ ); der Innenwinkel am Phosphor ist geschrumpft (auf  $87^\circ$  für  $N5-P1-N7$  und  $86^\circ$  für  $N1-P2-N3$ ). Die 4-Stellung des Wasserstoffs gibt sich durch die vergleichsweise langen Bindungen  $C2-N5$  und  $C1-N3$  zu erkennen (etwa 139 pm; zum Vergleich:  $C2-N8$  und  $C1-N2$  etwa 127 pm). Anders als beim Cyclodi(phosphazan) schließen beim Cyclotetraphosphazan vicinale Bindungen nur einen kleinen Diederwinkel ein<sup>[2b]</sup> und ermöglichen es damit, einen im wesentlichen planaren Ring anzugehören (maximale Abweichung der Ringglieder von der Fünfringebeine in (6a): 8 pm). Die Dimerisierung eines Azaphosphols erscheint jedoch ausgeschlossen.

Das Teträmer ist nur in den Komplexen beständig. Versucht man, es daraus mit Triphenylphosphan zu verdrängen, so wird das Monomer (5) zurückgebildet. Entstehung und Zerfall von (6) legen für die Azaphosphole ein Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) wie für die analogen acyclischen Phosphazene nahe, das zwar meist ganz auf der linken Seite liegt, durch einen (weichen) Acceptor aber nach rechts verschoben werden kann, wenn der Acceptor das P-Atom in (2) dem P-Atom in (1) als Donor<sup>[4]</sup> vorzieht. Das Gegenstück dazu ist die bei 1,3,2-Benzodiazaphospholen beobachtete<sup>[7]</sup> Gleichgewichtsverschiebung nach links durch den *N*-koordinierenden (harten) Acceptor  $BF_3$ .

### Arbeitsvorschrift

(6a, b): 5 mmol Acetonitril(pentacarbonyl)chrom oder -wolfram und 10 mmol (5) in 50 cm<sup>3</sup>  $CHCl_3$  werden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf 10 cm<sup>3</sup> kristallisiert (6) aus; Ausbeute 75–85%.

Eingegangen am 19. Mai 1980,  
ergänzt am 29. Januar 1981 [Z 744]

- [1] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23, 395 (1975); O. J. Scherer, W. Gläsel, *Chem. Ber.* 110, 3874 (1977).
- [2] a) W. Zeiß, K. Barlos, *Z. Naturforsch. B* 34, 423 (1979); b) W. Zeiß, W. Schwarz, H. Hess, *Angew. Chem.* 89, 423 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 407 (1977).
- [3] Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron* 32, 2039 (1976); A. Schmidpeter, J. Luber, H. Tautz, *Angew. Chem.* 89, 554 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 546 (1977).
- [4] J. H. Weinmaier, H. Tautz, A. Schmidpeter, S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* 185, 53 (1980).
- [5] A. Schmidpeter, H. Tautz, *Z. Naturforsch. B* 35, 1222 (1980).
- [6] J.-P. Legros, Y. Charbonnel, J. Barrans, J. Galy, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 286, 319 (1978); S. Pohl, *Chem. Ber.* 122, 3159 (1979); beide Strukturbestimmungen beziehen sich allerdings auf  $1H$ -Isomere.
- [7] C. Malavaud, M. T. Boisdon, Y. Charbonnel, J. Barrans, *Tetrahedron Lett.* 1979, 447.

### Chloranil als Katalysator zur elektrochemischen Oxidation von NADH zu $NAD^+^{[**]}$

Von Horst Huck und Hanns-Ludwig Schmidt<sup>[\*]</sup>

Der „optische Test“ zur spezifischen Bestimmung der Substrate  $NAD^+$ -abhängiger Dehydrogenasen eignet sich nicht für die Analyse trüber Lösungen oder für kontinuierliche Konzentrationskontrollen; dafür sollte ein elektrochemisches Verfahren brauchbar sein. Die Entwicklung entsprechender „Enzymelektroden“ oder auch einer präparativen Methode zur spezifischen elektrochemischen Dehydrogenierung von Substraten setzt die Konzeption von  $NADH$ -oxidierenden Elektroden voraus. Solche Elektroden müssen insbesondere die Dehydrogenierung von  $NADH$  analog dem natürlichen Prozess in Zwei-Elektronen-Schritten katalysieren, da Ein-Elektronen-Übergänge eine Zerstörung des Coenzyms zur Folge haben können. Der Verwendung von Kohle- oder Platinelektroden steht die erforderliche große Überspannung entgegen, die besonders bei Anwesenheit anderer oxidierbarer Stoffe im Analysenmaterial stören würde. Es fehlte nicht an Versuchen, diese Überspannung herabzusetzen, z. B. durch oxidative Vorbehandlung der Kohleelektroden (Erniedrigung der Überspannung um 200–250 mV)<sup>[1]</sup> sowie durch Anwendung gelöster oder kovalent gebundener *o*-Chinone<sup>[2]</sup>. Bei der Aufnahme cyclischer Voltammogramme konnte dadurch das anodische Peakpotential von 420 auf 250 mV gegen eine Ag/AgCl-Elektrode in 0.010 M KCl (370 bzw. 200 mV/SCE) herabgesetzt werden. Die Aktivität der gebundenen Chinone blieb aber nur wenige Cycloren erhalten. Für unseren Zweck hielten wir wasserunlösliche Redoxkatalysatoren genügend hoher Aktivität für vorteilhafter. Besonders geeignet schien Tetrachlor-*p*-benzoquinon (Chloranil) zu sein; es hat ein Normalredoxpotential von 100 mV/SCE bei pH = 7, ist beständig und reagiert mit dihydrierten Stickstoff-Heterocyclen spontan unter Wasserstoffabspaltung<sup>[3]</sup>.

Leitende Elektroden sind bereits dadurch erhalten worden, daß Chloranil zusammen mit Graphitpulver verpreßt wurde<sup>[4]</sup>. Wir haben seitlich elektrisch isolierte Graphitelek-

[\*] Prof. Dr. H.-L. Schmidt, Dr. H. Huck  
Lehrstuhl für Allgemeine Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München  
D-8050 Freising-Weihenstephan

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.