

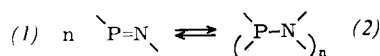
- [6] a) Das ebenfalls neue  $\text{Os}(\text{OEP})\text{P}(\text{OMe})_3(1\text{-Meim})$  (10) entsteht aus  $\text{Os}(\text{OEP})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  (11) [6b] durch Behandeln mit überschüssigem 1-Meim in siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , setzt sich bei  $110^\circ\text{C}$  aber nicht 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. 1, 172 (1974); b) Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen hergestellten, (6) und (1) entsprechenden, von *ms*-Tetra(*p*-tolyl)porphin abgeleiteten Osmochrome haben  $\Delta E = -200\text{ mV}$  (J. W. Buchler, K. Oesten, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [9] G. R. Moore, R. J. P. Williams, Coord. Chem. Rev. 18, 125 (1976).
- [10] a)  $\text{Os}(\text{OEP})(\text{THT})_2$  (5) wird ähnlich wie  $\text{Os}(\text{OEP})\text{Py}_2$  (7) [10b] aus 50 mg (3) in  $10\text{ cm}^3$  THF,  $0.025\text{ cm}^3$   $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $1\text{ cm}^3$  THT in der Siedehitze hergestellt und kristallisiert nach Einengen und Abkühlen der Lösung aus (Ausbeute 82%); b) A. Antipas, J. W. Buchler, M. Gouterman, P. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 100, 3015 (1978).

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

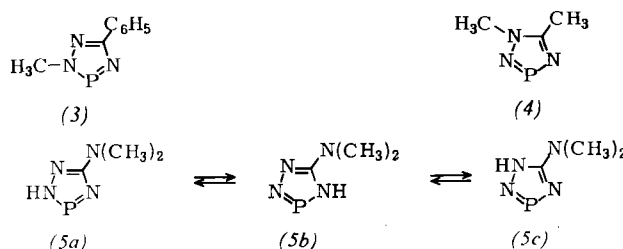
Von Alfred Schmidpeter, Helmut Tautz, Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner<sup>[\*]</sup>

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  $6\pi$ -System einbezogen und oligomerisiert in der Regel nicht.



Um die Donoreigenschaften des  $\psi$ -trigonalen Stickstoffs und Phosphors in diesen Heterocyclen zu vergleichen, haben wir  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe,  $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ , 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  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit zwei Moleküle (5) gebunden sind, das eine nur mittelbar. Ihr  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) gibt ein  $[\text{AB}]_2$ -Spinsystem wieder und zeigt damit doppelte Molekülgröße an.  $\delta^{31}\text{P}_\text{A}$  entspricht einem dreifach  $\sigma$ -gebundenen Phosphor und  $\delta^{31}\text{P}_\text{B}$  aufgrund der für  $\text{M}=\text{Cr}$  starken, für  $\text{M}=\text{W}$  geringeren Koordinationsverschiebung zu tiefem Feld<sup>[4]</sup> einem an

$\text{M}(\text{CO})_5$  komplexgebundenen Phosphor. Die  $^{183}\text{W}$ -Satelliten des  $\text{P}_\text{B}$ -Signals (Abb. 1) bestätigen diese Zuordnung.

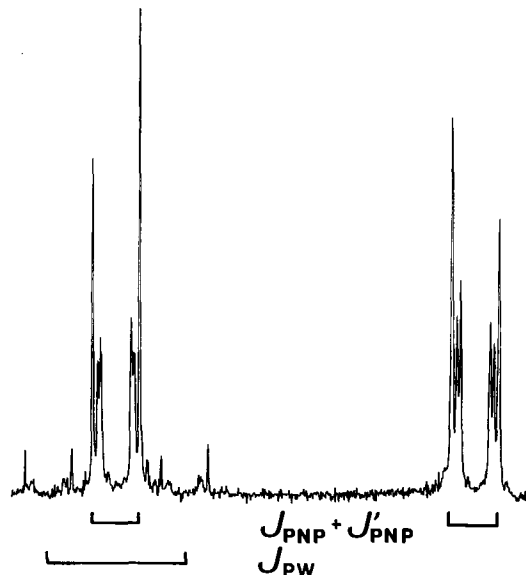


Abb. 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (6b) in Tetrahydrofuran (THF).

Eine Röntgen-Strukturanalyse beweist, daß es sich um die  $[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ -Komplexe (6) eines Tetramers von (5) handelt.

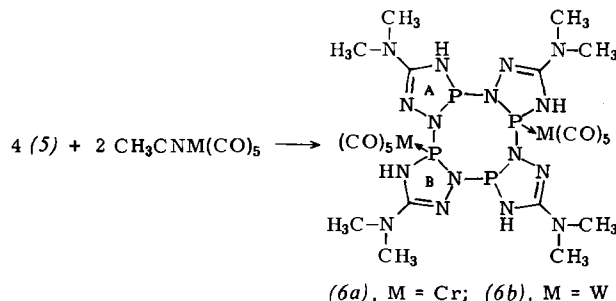


Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen und NMR-Daten (in THF) von (6a) und (6b).

	(6a)	(6b)
Zers. [ $^\circ\text{C}$ ]	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  $(6) \cdot 6\text{THF}$ , die schon bei  $20^\circ\text{C}$  unter Abgabe des ins Gitter eingebauten Lösungsmittels verwittern. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall von (6a) in ein teilweise mit Mutterlauge gefülltes Markröhrchen eingeschmolzen.

Die Röntgen-Strukturanalyse ergab (Abb. 2), daß in den Komplexen (6) das 4*H*-Tautomer (5b) als Tetramer vorliegt. Das legt den Gedanken nahe, daß sich bei einem 4*H*-1,2,4,3-Triazaphosphol das Oligomerisierungsgleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) weniger auf der linken Seite befindet als bei einem 2*H*- oder 1*H*-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-

[\*] 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)

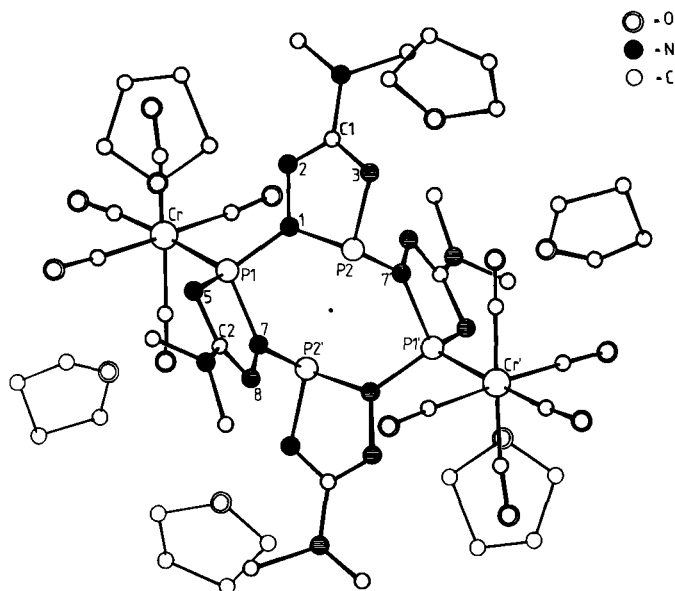


Abb. 2. Struktur des Komplexes (6a)·6THF; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=1987$ ,  $b=1151$ ,  $c=2193$  pm,  $\beta=138.88^\circ$ ,  $V=3300 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ ,  $\rho_{\text{calc}}=1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu=5.2 \text{ cm}^{-1}$ , 1876 unabhängige Reflexe (Syntex-P3-Diffraktometer,  $T=-80^\circ\text{C}$ ,  $2.5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ ,  $1.2 \leq \omega \leq 29.3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega$ -scan). Strukturlösungssystem Syntex-EXTL, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop, bis  $R_1=0.114$ .

form wie in Octamethylcyclotetra(phosphazan)<sup>[2b]</sup> hat. Infolge der Fünfringspannung sind die Achtringwinkel in (6a) am Phosphor kleiner ( $\text{N1—P1—N7}$  und  $\text{N1—P2—N7}'$   $102^\circ$ ) und am Stickstoff größer ( $\text{P1—N1—P2}$   $126^\circ$ ,  $\text{P1—N7—P2}'$   $122^\circ$ ) als im Cyclotetra(phosphazan) ( $108$  bzw.  $112^\circ$ ). Obwohl zwei der vier Phosphoratome komplexgebunden sind und zwei nicht, weist der Achtring in (6a) fast gleiche Bindungslängen auf ( $\text{P1—N1}$  und  $\text{P2'—N7}$   $170$  pm,  $\text{P1—N7}$  und  $\text{P2—N1}$   $173$  pm). Seine Stickstoffglieder sind alle nahezu planar umgeben, die  $\text{PN}_3$ -Pyramide wird durch die Cr-Koordination nur geringfügig aufgeweitet. Der hier mögliche intramolekulare Vergleich zeigt, welcher geringen strukturellen Effekt die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexbildung auf den Ligan- den hat.

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

Das Tetramer 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  $\text{BF}_3$ .

## Arbeitsvorschrift

(6a, b): 5 mmol Acetonitril(pentacarbonyl)chrom oder -wolfram und 10 mmol (5) in  $50 \text{ cm}^3 \text{ CHCl}_3$  werden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf  $10 \text{ cm}^3$  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. 112, 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 $\text{NAD}^+$ [1\*]

Von Horst Huck und Hanns-Ludwig Schmidt<sup>[1\*]</sup>

Der „optische Test“ zur spezifischen Bestimmung der Substrate  $\text{NAD}^+$ -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 Kohlelektroden (Erniedrigung der Überspannung um  $200\text{--}250 \text{ mV}$ )<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  $250 \text{ mV}$  gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Elektrode in  $0.010 \text{ M KCl}$  ( $370$  bzw.  $200 \text{ mV}/\text{SCE}$ ) herabgesetzt werden. Die Aktivität der gebundenen Chinone blieb aber nur wenige Cyclen erhalten. Für unseren Zweck hielten wir wasserunlösliche Redoxkatalysatoren genügend hoher Aktivität für vorteilhafter. Besonders geeignet schien Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil) zu sein; es hat ein Normalredoxpotential von  $100 \text{ mV}/\text{SCE}$  bei  $\text{pH}=7$ , 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.