

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, $T=-80^\circ\text{C}$, $2.5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, $1.2 \leq \omega \leq 29.3 \text{ s}^{-1}$, ω -scan). Strukturlösungssystem Syntex-EXTL, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop, bis $R_1=0.114$.

form wie in Octamethylcyclotetra(phosphazan)^[2b] hat. Infolge der Fünfringspannung sind die Achtringwinkel in (6a) am Phosphor kleiner (N1—P1—N7 und $\text{N1—P2—N7}'$ 102°) und am Stickstoff größer (P1—N1—P2 126° , $\text{P1—N7—P2}'$ 122°) als im Cyclotetra(phosphazan) (108 bzw. 112°). 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, 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^[6] 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° für N5—P1—N7 und 86° 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 Cyclotetra(phosphazan) vicinale Bindungen nur einen kleinen Diederwinkel ein^[2b] 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^[4] vorzieht. Das Gegenstück dazu ist die bei 1,3,2-Benzodiazaphospholen beobachtete^[7] 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 $50 \text{ cm}^3 \text{ CHCl}_3$ werden 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen auf 10 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 NAD^+ [*]

Von Horst Huck und Hanns-Ludwig Schmidt^[*]

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 Kohlelektroden (Erniedrigung der Überspannung um $200\text{--}250 \text{ mV}$)^[1] sowie durch Anwendung gelöster oder kovalent gebundener o-Chinone^[2]. 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. $200 \text{ mV}/\text{SCE}$) 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^[3].

Leitende Elektroden sind bereits dadurch erhalten worden, daß Chloranil zusammen mit Graphitpulver verpreßt wurde^[4]. 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.

troden mit 6 mm Durchmesser durch Auftragen einer etherischen Chloranillösung auf die Basisfläche und Verdunsten des Lösungsmittels oberflächlich dotiert. Die Aktivität dieser Elektroden wurde durch Aufnahme cyclischer Voltammogramme (Abb. 1) und durch potentiostatische Messungen (Abb. 2) in gerührten, wässrigen NADH-Lösungen über-

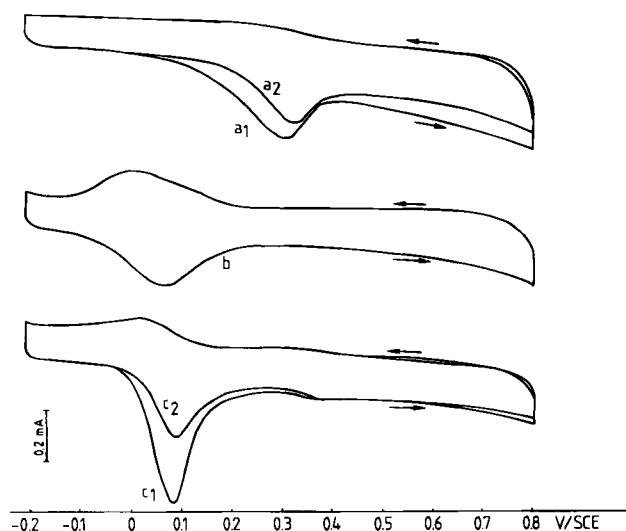


Abb. 1. Cyclische Voltammogramme zur Untersuchung der NADH-Oxidation im gerührten Elektrolyten. Startpotential -200 mV/SCE, 100 mV/s, Empfindlichkeit 1 mA/Schreiberbreite. Elektrolyt: 1 mM NADH, $0,1$ M Phosphatpuffer pH=7, 1 M NaCl. a₁ undotierte Graphitelektrode (\varnothing 6 mm) beim ersten und a₂ beim zweiten Durchlauf; b mit 4 nmol Chloranil dotierte Graphitelektrode bei Abwesenheit von NADH; c₁ in Gegenwart von NADH beim ersten, c₂ beim zweiten Durchlauf mit stationären Verhältnissen.

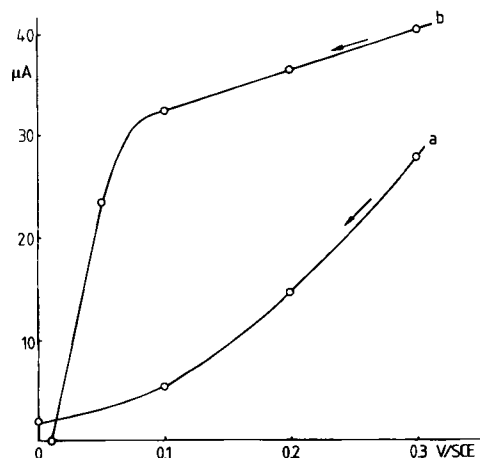


Abb. 2. Stationäre Strom-Spannungs-Kurven bei gerührtem Elektrolyten (wie in Abb. 1). a undotierte Graphitelektrode, b mit 120 nmol Chloranil dotierte Graphitelektrode.

prüft. Die cyclischen Voltammogramme der NADH-Oxidation an der undotierten Graphitelektrode beim ersten (Abb. 1, Kurve a₁) und beim zweiten Durchlauf (Abb. 1, Kurve a₂) zeigen Peakpotentiale bei 320 bzw. 335 mV/SCE; nach dem zweiten Durchlauf blieb die Peakhöhe konstant. Kurve b in Abbildung 1 wurde an einer mit 20 µl $0,2$ mM Chloranillösung (4 nmol) dotierten Graphitelektrode in NADH-freier Lösung erhalten, c₁ in Gegenwart von NADH beim ersten, c₂ beim zweiten Durchlauf; auch hier blieb die Peakhöhe nach dem zweiten Durchlauf konstant. Bei der durch Chloranil katalysierten anodischen NADH-Oxidation wird das Maximum bei 90 mV/SCE beim anodischen Durchlauf höher; diese Zunahme ist auf eine Überlagerung des anodischen Chloranil- und des anodischen NADH-Peaks zurückzuführen. Die bei der undotierten Elektrode bei höheren Potentialen beobachteten anodischen NADH-Peaks fehlen in Gegenwart von Chloranil.

Besonders augenfällig wird der katalytische Effekt bei der Aufnahme stationärer Strom-Spannungs-Kurven bei potentiostatisch vorgegebenen Elektrodenpotentialen (Abb. 2). Hierzu wurden die Elektroden mit einem großen Überschuß an Chloranil dotiert (20 µl einer 6 mM Lösung entsprechend 120 nmol). Die Strommessungen erfolgten 2 min nach jeder Potentialeinstellung. Die Kennlinie der undotierten Elektrode (Abb. 2a) entspricht dem exponentiellen Verlauf einer irreversiblen Reaktion. Die Kennlinie der dotierten Elektrode (Abb. 2b) fällt beim Unterschreiten des Normalredoxpotentials des Chloranils steil ab. Dieser charakteristische Kurvenverlauf läßt sich durch die Potentialabhängigkeit der Oberflächenkonzentration der oxidierten Form des Redoxkatalysators erklären, die durch die Nernstsche Gleichung wiedergegeben wird. Das Plateau wird durch den Diffusionsgrenzstrom bestimmt.

Coulometrische Daten, die durch Integration der Fläche unter den potentiostatischen Strom-Zeit-Kurven (5 ml 1 mM NADH, 100 mV/SCE, 2 h) erhalten wurden, zeigen unter Berücksichtigung der bei 340 nm photometrisch ermittelten Konzentrationsabnahmen von NADH an, daß sowohl bei der undotierten als auch bei der dotierten Elektrode ein Zwei-Elektronen-Übergang stattfindet. Desaktivierung durch Verunreinigung der Elektrode wurde bei der dotierten Elektrode bei 100 mV/SCE und bei der undotierten Elektrode bei 300 mV/SCE nach einer Versuchsdauer von 2 h nicht festgestellt. Die undotierte Elektrode wurde jedoch bei einem Arbeitspotential von 100 mV/SCE deaktiviert.

Unspezifische Anzeigen können durch eine Differentialschaltung einer Enzym-Chloranil- gegen eine Chloranilelektrode eliminiert werden.

Die Chloranilelektrode kann auch mit einer aufliegenden Dialysemembran betrieben werden. Um die dadurch bedingte Empfindlichkeitsabnahme in Grenzen zu halten, müssen die Membran und der Elektrolytfilm möglichst dünn sein.

Die außergewöhnliche Aktivität des Chloranils gegenüber NADH kann sehr wahrscheinlich auf die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zurückgeführt werden. Benzoquinon, dessen Redoxpotential nur um 30 mV niedriger ist, ist dagegen katalytisch inaktiv. Die systematische Suche nach weiteren geeigneten Katalysatoren zur NADH-Oxidation, die von Kohlelektroden irreversibel adsorbiert werden, führte zu mehreren heterocyclischen Verbindungen^[5].

Eingegangen am 28. April,
ergänzt am 15. Dezember 1980 [Z 746]

- [1] W. J. Blaedel, R. A. Jenkins, Anal. Chem. 47, 1337 (1975).
- [2] D. Chi-Sing, Th. Kuwana, Anal. Chem. 50, 1315 (1978).
- [3] E. A. Braude, J. Hannah, R. Linstead, J. Chem. Soc. 1960, 3249.
- [4] H. Alt, H. Binder, A. Köhling, G. Sandstedt, Angew. Chem. 83, 502 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 514 (1971).
- [5] H. Huck, H.-L. Schmidt, noch unveröffentlicht.

Diastereoselektive Synthese von β -Nitro- und β -Aminoalkoholen

Von Dieter Seebach, Albert K. Beck, Friedrich Lehr, Thomas Weller und Ernest W. Colvin^[*]

Die Nitroaldol- oder Henry-Reaktion^[1] ist ein wichtiger Prozeß zur Knüpfung von C—C-Bindungen. Er führt nach Weg (a)^[1a] von Aldehyden und Nitroalkanen zu β -Nitroalkoholen (1), welche – außer bei Cyclisierungen^[2] – als Gemische der beiden möglichen diastereomeren Enantiomerenpaare entstehen (RR/SS und RS/SR). Es überwiegt in der

[*] Prof. Dr. D. Seebach, A. K. Beck, Dr. F. Lehr, Dipl.-Chem. Th. Weller, Dr. E. W. Colvin
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)