

12H), 3.36 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8H), 4.47 (dd,  $J = 1.2, 5.5$  Hz, 2H), 5.25 (dd,  $J = 1.2, 10.4$  Hz, 1H), 5.35 (dd,  $J = 1.2, 17.1$  Hz, 1H), 5.89–6.02 (m, 1H), 6.34 (dd,  $J = 2.4, 8.6$  Hz, 2H), 6.43 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 6.61 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.62 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.09 (dd,  $J = 2.4, 8.6$  Hz, 1H), 7.88 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H). **14:**  $F_p = 197\text{--}199^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\nu = 2960, 1750, 1610, 1540, 1515, 1485, 1425, 1350, 1330, 1305, 1270, 1230, 1200, 1120, 1070, 1010\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 12H), 3.35 (q,  $J = 7.3$  Hz, 8H), 4.65 (ddd,  $J = 1.2, 1.8, 5.5$  Hz, 1H), 5.35 (td,  $J = 1.2, 10.4$  Hz, 1H), 5.48 (ddd,  $J = 1.2, 1.8, 15.9$  Hz, 1H), 6.09 (ddd,  $J = 5.5, 10.4, 15.9$  Hz, 1H), 6.33 (dd,  $J = 2.4, 8.6$  Hz, 2H), 6.43 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 6.61 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.21 (dd,  $J = 2.4, 8.6$  Hz, 1H), 7.42 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H). Auch alle anderen Verbindungen zeigten die aufgrund ihrer Struktur zu erwartenden Spektren ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR) und ergaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 9. September 1991 [Z 4905]

- [1] *Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao), Mita Press, Tokio, 1989; H. Zollinger, *Color Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987, S. 301–303.  
[2] D. S. Tarbell, *Organic Reactions* 1944, 2, 1–48; S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *ibid.* 1975, 22, 1–252.

## Molekulare Mechanismen der Reduktion von NO zu NH<sub>2</sub>OH an Molybdän-Schwefel-Zentren \*\*

Von Dieter Sellmann\* und Bernd Seubert

Die enzymatische Umwandlung von NO<sub>3</sub><sup>−</sup> in NH<sub>3</sub> wird durch verschiedene Metall-Oxidoreduktasen katalysiert<sup>[1]</sup>, von denen einige Nitrat-<sup>[2]</sup> und Nitrit-Reduktasen<sup>[3]</sup> näher charakterisiert werden konnten. Sicher nachgewiesen sind in diesen Enzymen Molybdän und Eisen in schwefeldominierter Koordinationsphären, in Nitrit-Reduktasen zusätzlich Eisen-Isobacteriochlorin- und Eisen-Häm-Gruppen<sup>[4]</sup>.

Für die 8e<sup>−</sup>-Reduktion von NO<sub>3</sub><sup>−</sup> zu NH<sub>3</sub> werden zwar 2e<sup>−</sup>-Schritte über NO<sub>2</sub><sup>−</sup>, NO und NH<sub>2</sub>OH postuliert, wobei diese Zwischenstufen als Liganden der Enzym-Metallzentren fungieren sollen, über den molekularen Ablauf der einzelnen Schritte ist bislang aber so gut wie nichts bekannt.

Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich NO-Liganden in Komplexen ML (M = Fe, Ru, Os; L = Aminligand) elektrochemisch bis zu NH<sub>3</sub> reduzieren lassen<sup>[5]</sup>, wofür eine Folge von 1e<sup>−</sup>-Übertragungsschritten diskutiert wird. Als Zwischenstufe der NO-Reduktion wurde auch NH<sub>2</sub>OH nachgewiesen, Zwischenstufen mit komplexiertem NH<sub>2</sub>OH ließen sich dabei jedoch nicht isolieren. Aus thermodynamischen Gründen kann außerdem als sicher gelten, daß bei der Umwandlung von NO<sub>3</sub><sup>−</sup> in NH<sub>3</sub> die 3e<sup>−</sup>–3H<sup>+</sup>-Reduktion von NO zu NH<sub>2</sub>OH ein Schlüsselschritt ist, weil bei diesem Schritt die Bildung des energetisch begünstigten N<sub>2</sub>-Moleküls vermieden werden muß.

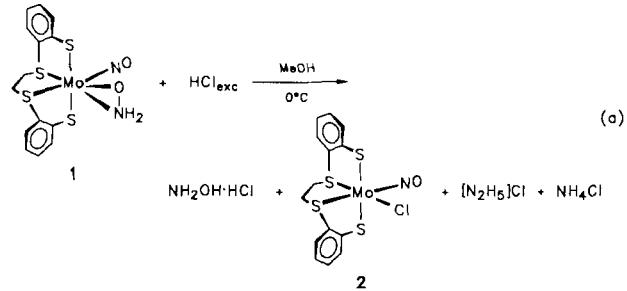
Um näheren Einblick in den enzymatischen Mechanismus zu gewinnen, benötigt man daher als Modellverbindungen Nitrosyl-Komplexe, die eine schrittweise Reduktion des NO-Liganden und die vollständige Charakterisierung aller Zwischenstufen ermöglichen. Es ist uns jetzt gelungen, mit dem [Mo(NO)(S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>]-Komplexfragment (S<sub>4</sub><sup>2−</sup> = 2,2'-(Ethylenedithio)dibenzolthiolat) eine stufenweise und im Prinzip katalytische Reduktion von NO zu NH<sub>2</sub>OH zu erzielen.

[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. B. Seubert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

[\*\*] Übergangskomplexe mit Schwefeliganden, 83. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 82. Mitteilung: D. Sellmann, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

Wie kürzlich berichtet, läßt sich [Mo(NO)<sub>2</sub>(S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>] in einer 2e<sup>−</sup>–2H<sup>+</sup>-Reduktion in [Mo(η<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>O)(NO)(S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>] **1** umwandeln, wobei ein NO-Ligand ohne Beteiligung von Elektronen des Metalls zu einem η<sup>2</sup>-Hydroxylaminyl-Liganden hydriert wird<sup>[6]</sup>. Diesen η<sup>2</sup>-NH<sub>2</sub>O-Liganden konnten wir nunmehr nach Gleichung (a) auch unter Bildung des Mo<sup>III</sup>-Komplexes [Mo(Cl)(NO)(S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>] **2** freisetzen. Als Nebenprodukte entstehen [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]Cl und NH<sub>4</sub>Cl.



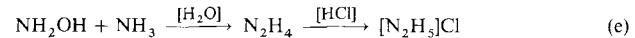
**1** unterscheidet sich somit charakteristisch von den säurestabilen NH<sub>x</sub>O-Komplexen ( $x = 1, 2$ ), die sich durch Protionierung von NO-Komplexen bilden<sup>[7]</sup>.

Da **1** ein Mo<sup>II</sup>-Zentrum<sup>[6]</sup>, **2** hingegen ein Mo<sup>III</sup>-Zentrum enthält<sup>[8]</sup>, ist die NH<sub>2</sub>OH-Bildung gemäß Gleichung (b) und (c) eine H<sup>+</sup>-gekoppelte 1e<sup>−</sup>-Reduktion des NH<sub>2</sub>O-Liganden, wobei in diesem Fall das Elektron vom Mo-Zentrum stammt. (Bei der Ermittlung der Oxidationsstufen der Mo-Zentren werden NO als neutraler 3e<sup>−</sup>-Donor und der S<sub>4</sub><sup>2−</sup>-Ligand als Dianion betrachtet. Die Zuordnung der Oxidationsstufen von Mo in **1**, **2** und [Mo(NO)<sub>2</sub>(S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>] **3** wird durch die <sup>95</sup>Mo-NMR-Verschiebungen gestützt<sup>[6, 8]</sup>.)



Für den Reaktionsmechanismus läßt sich als Primärschritt die Protonierung von **1** unter Bildung von [Mo(NH<sub>2</sub>OH)(NO)(S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>]<sup>+</sup> diskutieren. Die anschließende 1e<sup>−</sup>-Übertragung und Abspaltung des NH<sub>2</sub>OH-Liganden liefern das Komplexfragment [Mo (NO) (S<sub>4</sub>)<sup>2−</sup>]<sup>+</sup>, das sich durch Cl<sup>−</sup>-Anlagerung unter Bildung von **2** stabilisiert. Auf die primäre Protonierung weist auch die Beobachtung hin, daß **1** mit den starken Säuren HBr und HI ebenso rasch, mit der schwächeren Säure HF jedoch nur sehr langsam und mit der schwachen Säure HCN überhaupt nicht mehr reagiert.

Die Bildung der Nebenprodukte NH<sub>4</sub>Cl und [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]Cl dürfte auf Folgereaktionen des freigesetzten NH<sub>2</sub>OH gemäß Gleichung (d) bzw. (e) zurückzuführen sein<sup>[9]</sup>.



Die Identifizierung dieser Produkte erfolgte <sup>14</sup>N-NMR-spektroskopisch sowie durch spezifische Farbreaktionen<sup>[10]</sup>. Das nach Gleichung (a) erhaltenen Reaktionsgemisch wurde zu diesem Zweck zur Trockne eingeengt und mit D<sub>2</sub>O extrahiert. Das <sup>14</sup>N-NMR-Spektrum des D<sub>2</sub>O-Extraktes (Abb. 1) zeigt, daß [NH<sub>3</sub>OH]Cl das Hauptprodukt ist und [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]Cl sowie NH<sub>4</sub>Cl nur in geringen Mengen gebildet werden.

Die Reaktion nach Gleichung (a) ist somit der Schlusschlusschritt bei der Reduktion eines NO-Liganden in **3** zu freiem

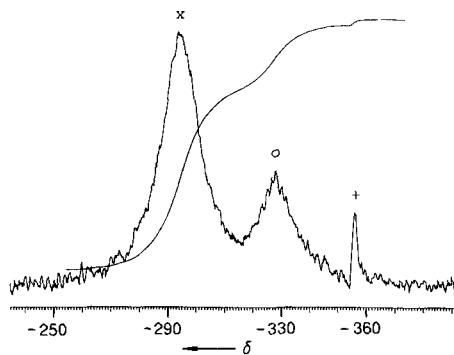
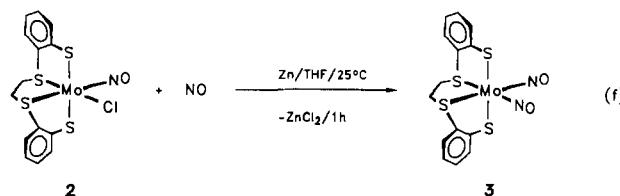
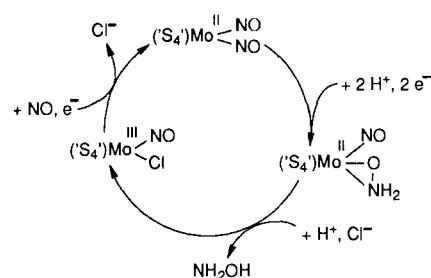


Abb. 1.  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum des  $\text{D}_2\text{O}$ -Extraktes der Reaktionsprodukte aus Umsetzung (a) ( $\times = [\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ ,  $\circ = [\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$ ,  $+ = \text{NH}_4\text{Cl}$ ).

$\text{NH}_2\text{OH}$ . Diese Reduktion ließ sich schließlich im Prinzip auch katalytisch durchführen, weil **2** gemäß Gleichung (f) durch reduktive Nitrosierung wieder in **3** umgewandelt werden konnte.



Der Cyclus nach Schema 1 liefert somit ein Modell für den molekularen Ablauf der  $3\text{e}^-$ - $3\text{H}^+$ -Reduktion von NO zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  in Oxidoreduktasen mit Metall-Schwefel-Zentren. Hierbei lassen sich zweifelsfrei zwei Einzelschritte unterscheiden: Die  $2\text{e}^-$ - $2\text{H}^+$ -Reduktion, die über die Stufe des energetisch begünstigten  $\text{N}_2$  hinwegführt und die  $1\text{e}^-$ - $1\text{H}^+$ -Reduktion, die freies  $\text{NH}_2\text{OH}$  ergibt.



Schema 1. Reduktion von NO am  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4')]$ -Komplexfragment.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß sich bei der Reduktion von NO zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  am  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{S}_4')]$ -Komplexfragment Zwischenstufen in präparativen Mengen erhalten sowie vollständig charakterisieren lassen, und die enzymatische Reduktion von NO zu  $\text{NH}_2\text{OH}$  an koordinativ flexiblen und redoxaktiven Molybdän-Zentren mit schwefeldominiert Koordinationssphäre begünstigt sein sollte.

#### Experimentelles

Alle Operationen wurden unter  $\text{N}_2$  mit wasserfreien,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

**2**,  $\text{NH}_2\text{OH}$ : In eine ockergelbe Suspension von 1.035 g (1.92 mmol) **1** · THF in 65 mL MeOH wurde bei  $0^\circ\text{C}$  15 min HCl-Gas eingeleitet. Es erfolgte sofort ein Farbwechsel nach rotviolett. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemperatur wurde, um gelöstes HCl zu verteilen, 15 min  $\text{N}_2$  durch die Suspension geleitet. **2** wurde als dunkelbraunes Pulver abfiltriert, mit 50 mL MeOH sowie 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und aus siedendem THF umkristallisiert. 840 mg (93%) schwarzviolette Kristalle. IR(KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1670$  (NO);  $^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = +44$  (NO); FD/EI-MS:  $m/z$  471 ( $M^+$ ). Korrekte Elementaranalysen.

Das Filtrat der Reaktionsmischung wurde zur Trockne eingeengt. Extraktion des Rückstandes mit 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{D}_2\text{O}$  lieferte ein Gemisch der Salze  $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ ,  $[\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die durch IR- und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert wurden ( $^{14}\text{N}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = -295.5$  ( $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$ ),  $-329.0$  ( $[\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$ ),  $-355.4$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )).  $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$  wurde im wäßrigen Extrakt zusätzlich mit einer  $\text{Fe}^{III}/\text{HCHO}$ -Testlösung nachgewiesen[10]. Relative Ausbeuten (ermittelt aus den NMR-Spektren):  $[\text{NH}_3\text{OH}] \text{Cl}$  68,  $[\text{N}_2\text{H}_5] \text{Cl}$  29,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  3%.

**3** aus **2**: Durch eine Suspension von 745 mg (1.59 mmol) **2** und 52 mg (0.80 mmol) Zn in 50 mL THF wurde NO-Gas geleitet (ca. 1 h), bis sich die Farbe der Suspension von violettblau nach orangebraun verändert hatte. Bei eventuellem Ausbleiben des Farbumschlages muß zusätzlich etwas frisches Zn-Pulver zugegeben werden. Anschließend wird filtriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt, der Rückstand in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 3 mit 70 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällt. IR (THF):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1770, 1680$  (NO); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1760, 1665$  (NO); FD/EI-MS:  $m/z$  464 ( $M^+$ ). Ausbeute 220 mg (30%).

Eingegangen am 23. September 1991 [Z 4925]

- [1] M. N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1981**, S. 188 ff.
- [2] M. W. W. Adams, L. E. Mortenson in *Metal Ions in Biology*, Vol. 7, *Molybdenum Enzymes* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley, New York, **1985**, S. 519.
- [3] R. J. Lancaster, J. M. Vega, H. Kamin, N. R. Orme-Johnson, W. H. Orme-Johnson, R. J. Krueger, L. M. Siegel, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 1268; D. W. Feng, M. D. Ryan, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2480.
- [4] M. Losada, *J. Mol. Catal.* **1975**, *1*, 245; H. Scheer in *The Porphyrins*, Vol. II (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1979**, Kap. 1; C. Costa, J. J. G. Moura, I. Moura, M. Y. Liu, H. D. Peck, Jr., J. LeGall, Y. Wang, B. H. Huynh, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 14382; A. J. Pierik, W. R. Hagen, *Eur. J. Biochem.* **1991**, *195*, 505.
- [5] M. H. Barley, K. Takeuchi, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5876; F. T. Bonner, K. A. Pearsall, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1973; O. Kotaro, I. Hiroshi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1984**, *80*, 2243.
- [6] D. Sellmann, B. Seubert, M. Moll, F. Knoch, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1164; D. Sellmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 99; D. Sellmann, B. Seubert, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1449.
- [7] J. P. Collman, N. W. Hoffman, D. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5659; K. R. Grundy, C. A. Reed, W. R. Roper, *Chem. Commun.* **1970**, 1501; G. La Monica, M. Freni, S. Cenini, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 57; K. Wieghardt, U. Quilitzsch, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 683.
- [8] D. Sellmann, G. Pöhlmann, F. Knoch, M. Moll, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 312.
- [9] R. Nast, I. Föppl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, *263*, 310; G. Stedman, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 113; K. Wieghardt, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1984**, *3*, 213.
- [10] F. Feigel, V. Anger, *Spot Tests in Inorganic Chemistry*, Elsevier, New York, **1972**, S. 343.

#### Über das Auffädeln von Cyclodextrin-Ringen auf Polymerketten \*\*

Von Gerhard Wenz\* und Bruno Keller

Die Fähigkeit von Cyclodextrinen wie  $\alpha$ -Cyclodextrin **1a** oder  $\beta$ -Cyclodextrin **1b**, kleinere Gastmoleküle einzuschließen, ist seit den Pionierarbeiten Cramers<sup>[1]</sup> Gegenstand zahlreicher Untersuchungen<sup>[2]</sup>. Je nach Ringgröße können in einem Cyclodextrinmolekül ein oder zwei Gastmoleküle Platz finden<sup>[3]</sup>; je nach Länge des Gastmoleküls kann auch das Auffädeln von ein oder zwei Cyclodextrin-Ringen beobachtet werden<sup>[4]</sup>. Das Auffädeln vieler Cyclodextrin-Ringe auf eine Polymerkette wurde bisher nicht eindeutig nachgewiesen.

[\*] Dr. G. Wenz, Dipl.-Chem. B. Keller  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Ackermannweg 10, W-6500 Mainz 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen: BEO 0319055 A), der Henkel KGaA und der Wacker-Chemie GmbH gefördert. Wir danken Frau B. Müller für die Messung der Lichtstreuung, Herrn A. Kühn für GPC-Messungen und Herrn Prof. Dr. G. Wegner für Diskussionen.