

142. Oberflächenmodifikation von Kohlenstoff-Elektroden durch Zweikomponenten-Polymere, aufgebaut aus Epoxidharzen und einem Derivat von Vitamin B₁₂¹⁾

von Annette Ruhe, Lorenz Walder* und Rolf Scheffold*

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. Albert Eschenmoser zu seinem sechzigsten Geburtstag gewidmet

(2.V.85)

Surface Modification of Carbon Electrodes by Polymers Consisting of Epoxy Resins and a Derivative of Vitamin B₁₂

A derivative of vitamin B₁₂ containing a 3,5-diaminobenzoyl group in the *c* side-chain has been synthesized. It was used as the amine component in the formation of an optically active cross-linked epoxy-polymer. Surface modification of carbon electrodes (basal plane graphite and carbon felt) has been achieved by impregnating them with solutions of the monomers followed by thermal curing at 120 °C. Electrochemical responses of the Co(II)/Co(I) redox system from sub-mono to multilayer coverages have been observed. The polymer exhibits catalytic activities typical for monomeric vitamin B₁₂ as shown by spectroscopic and electrochemical techniques. Polymer-modified electrodes with large specific surfaces have been used in organic electrosynthesis, *i.e.* the exclusive formation of valeronitrile by reductive cross-coupling of ethyl iodide and acrylonitrile.

1. Einleitung. – Elektrochemische Reaktionen spielen in der organischen Synthese [2] und in industriellen Prozessen [3] eine bedeutende Rolle. Der reaktionsauslösende Schritt ist eine Ein-Elektron-Reduktion oder -Oxidation des Substrats. Dieser Elektron-Transfer kann direkt in der Grenzschicht an der Elektrodenoberfläche stattfinden oder indirekt über einen Mediator in Lösung erfolgen. Mediatoren sind elektroaktive Hilfsstoffe, die schneller und bei einem numerisch kleineren Potential oxidiert bzw. reduziert werden als das Substrat und so einen elektrokatalytischen Effekt bewirken, der selektive elektrosynthetische Reaktionen ermöglicht [4]. Bei oberflächenmodifizierten Elektroden ist der Mediator auf der Elektrodenoberfläche immobilisiert [5]. Sofern der Ladungstransfer und der Massentransfer an und in der Mediatorschicht rasch erfolgen²⁾, können solche Elektroden verschiedensten Verwendungszwecken dienen [5] [7]. Im Bereich der organischen Synthese wurden sie wenig³⁾ und zum Aufbau von C,C-Bindungen bisher nicht eingesetzt. Vitamin B₁₂ und strukturell verwandte Co- [12] und Ni-Komplexe [13] sind

¹⁾ 17. Mitt. über Synthese und Reaktionen porphinoider Metallkomplexe. 16. Mitt. s. [1].

²⁾ Neuere Arbeiten zur Kinetik und zum Mechanismus des Ladungs- und Stoff-Transfers s. [5] [6].

³⁾ Den Auftakt zur stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet der modifizierten Elektroden gab vor 10 Jahren die Arbeit von Miller [8] über die *«chirale Elektrode»*; die Ergebnisse konnten allerdings nicht reproduziert werden. Eine partiell enantioselektiv verlaufende Oxidation von Sulfiden zu Sulfoxiden an Elektroden, deren Oberfläche durch Beschichtung mit Polyaminosäuren modifiziert ist, wurde kürzlich von Nonaka [9] beschrieben. Bekannt ist ebenfalls die reduktive Eliminierung vicinaler Dibromide unter Bildung von Olefinen an Elektroden, deren Oberfläche durch Polynitrostyrol [10] oder Metall-porphyrinate [11] modifiziert ist.

wirksame Mediatoren elektrosynthetischer Reaktionen. Von Bedeutung in der organischen Synthese ist die Vitamin-B₁₂-katalysierte Knüpfung von C,C-Bindungen durch intra- [14] und intermolekulare Addition von Alkyl- [15] und Acyl-Derivaten [16] an Olefine.

In Studien zur Kinetik elektrochemischer Vitamin-B₁₂-katalysierter Reaktionen in homogener Lösung an Kathoden aus glasförmigem Kohlenstoff [17] wurde durch *Beer* [18] nachgewiesen, dass ein beträchtlicher Anteil des Substrat-Umsatzes an einer Adsorbatschicht erfolgt, an deren Aufbau Vitamin B₁₂ beteiligt ist. Dies bedeutet, dass nur ein kleiner Bruchteil der eingesetzten Mediatormenge unmittelbar an der Reaktion beteiligt ist, während der Hauptanteil in homogener Lösung lediglich dazu dient, die mit der <Bulk>-Konzentration im Gleichgewicht stehende Adsorbatschicht aufzubauen. Aufgrund dieses Befundes wurde Elektrodenmaterial aus atomarem Kohlenstoff und grosser spezifischer Oberfläche (Kohlenstoff-Filz) durch Benetzen mit Lösungen von Mediatoren wie Kobalt-phthalocyaninat [18] und Hydroxycobalamin [19] und anschliessendes Trocknen modifiziert. In präparativen Elektrolysen, wie z. B. der reduktiven Fragmentierung von Benzoesäure-(2-Bromethyl)ester [18] und der Cyclisierung von 6-Brom-1-phenyl-1-hexin zu Benzyldicyclopentan [19] erwiesen sich solchermaßen modifizierte Elektroden als katalytisch aktiv. Mit fortschreitender Dauer der Elektrolyse nahm jedoch die Aktivität ab und kam nach einigen hundert Cyclen pro Mediatormolekül praktisch zum Erliegen. Da der zurückgewonnene Mediator unverändert war, ist die Desaktivierung möglicherweise auf dessen langsame Verfrachtung oder Kristallisation zurückzuführen⁴⁾.

Es drängte sich deshalb auf, ein geeignetes Derivat von Vitamin B₁₂ als Mediator in ein, die Elektrodenoberfläche bedeckendes, unlösliches Polymer einzubauen. Diese Arbeit berichtet erstmals über die Synthese und Eigenschaften eines elektroaktiven Zweikomponenten-Epoxidharzes, dessen eine Komponente ein Vitamin-B₁₂-Derivat ist und das auf der Oberfläche des Elektrodenmaterials Kohlenstoff-Filz⁵⁾ ausgehärtet werden kann.

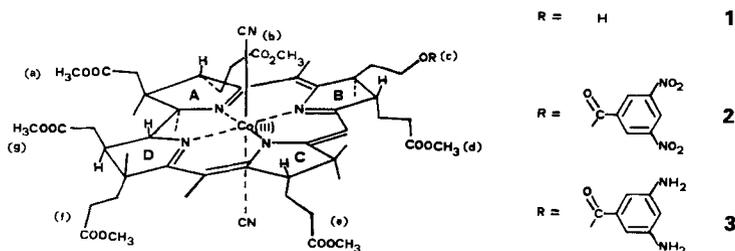
2. Herstellung von elektroaktiven Zweikomponenten-Polymeren aus Epoxidharzen und einem Vitamin-B₁₂-Derivat. – Der Aufbau von vernetzten, elektroaktiven Polymeren durch Copolymerisation von Epoxidharzen und elektroaktiven Härtern zum Zwecke der Modifikation von Elektrodenoberflächen war bislang unbekannt. Da zur Modifikation von Kohlenstoff-Oberflächen ein gut haftendes, filmbildendes, quellbares, jedoch mög-

⁴⁾ Die Resultate der Arbeiten von *Beer* [18] und *Cotting* [19] wurden an der Herbstversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft vom 14. Oktober 1983 durch *Cotting* vorgetragen; die Arbeiten werden demnächst veröffentlicht. Kürzlich berichtete *Lewis* [20] über die CO₂-Reduktion an einer durch adsorbiertes Kobaltphthalocyaninat modifizierten Elektrode aus Kohlenstoffgewebe.

⁵⁾ Atomarer Kohlenstoff in textiler Form als Kohlenstoff-Filz wird in verschiedenen Ausführungsformen von der Industrie (z. B. *Sigri Elektrodengraphit GmbH*, D-8901 Meitingen) durch Carbonisierung von Filz aus natürlichen und künstlichen Fasern hergestellt. Das Material dient vor allem als thermischer Isolator. Da es elektrisch gut leitend ist, eine grosse spezifische Oberfläche hat und zudem billig sowie ungiftig ist, wurde es gelegentlich als Elektrodenmaterial eingesetzt [21]. Nachteilig wirken sich neben der geringen mechanischen Stabilität die Potentialungleichförmigkeiten aus, die sich bei direkter Elektrolyse und grosser Stromdichte einstellen. Diese Nachteile fallen bei der Oberflächenmodifizierung durch elektroaktive Zweikomponentenpolymere weitgehend dahin: einerseits wird die mechanische Stabilität erhöht und andererseits ist die Stromdichte bei der indirekten Elektrosynthese an polymermodifizierten Elektroden wesentlich durch die Art und Menge des immobilisierten Mediators und nicht durch die Substratdiffusion bestimmt.

licht in allen Lösungsmitteln unlösliches Polymer erforderlich ist, wurde ein Polymer mit hohem Vernetzungsgrad angestrebt, welches direkt und einfach auf der zu modifizierenden Oberfläche aufbaubar ist. Um einen schnellen Ladungstransfer über mehrere Molekülschichten zu ermöglichen, muss der Abstand zwischen den elektroaktiven Polymer-Untereinheiten möglichst klein sein⁶⁾. Diese Forderungen sind am einfachsten zu erfüllen, wenn die elektroaktive Untereinheit zwei in entgegengesetzte Raumrichtung weisende funktionelle Gruppen (z. B. NH₂-Gruppen) trägt, die mit je zwei Epoxidfunktionen zweier α,ω -Epoxide unter Ringöffnung (zu vicinalen Hydroxyaminen) reagieren. Die grundlegende Chemie der Epoxidharze und deren Härtung ist wohlbekannt [23].

Von den zahlreichen in Frage kommenden elektroaktiven Molekeln wurde ein Derivat von Vitamin B₁₂ gewählt, in welchem die β -ständige *c*-Seitenkette um die NH₂-Gruppen-tragende Substruktur verlängert und die übrigen 6 Seitenketten in Methyl estergruppen umgewandelt sind⁷⁾. Gossauer und Mitarbeiter [24] überführten Vitamin B₁₂ in einer mehrstufigen und mit guter Gesamtausbeute verlaufenden Reaktionssequenz⁸⁾ in den Alkohol **1**. Dieses Ausgangsmaterial wurde mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Gegenwart von Et₃N in den Dinitrobenzoesäure-ester **2**⁹⁾ überführt (97% Ausbeute). Die Reduktion



der NO₂-Gruppen erfolgte durch SnCl₂ · 2H₂O [25] in EtOH. Nach Luftoxidation auf die Co(III)-Stufe, Einführung der axialen Cyano-Liganden und Chromatographie wurde das erwünschte Diamin **3**⁹⁾ in 65% Ausbeute als violetter Festkörper erhalten. Die Strukturzuordnung von **2** und **3** ergibt sich zweifelsfrei aus den UV/VIS-, CD-, IR-, ¹H-NMR, ¹³C-NMR und FAB-Massenspektren (vgl. *Exper. Teil*) und dem Vergleich mit den entsprechenden Daten von **1** [24] und von Dicyano-cob(III)yrinsäureestern [26].

Als Epoxidkomponente wurde ein technisches Epoxidharz der Konstitution **4** (*Araldit B*[®] der Ciba-Geigy AG) gewählt. Dabei handelt es sich um ein racemisches Diastereomerengemisch vorverlängerter Diglycidylether des 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane mit *n* ≈ 1,5 und einem mittleren Epoxid-äquivalenzgewicht von 384 [27]¹⁰⁾.

⁶⁾ Über den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit des Elektron-Transfers und dem Abstand elektroaktiver Zentren s. neue Arbeiten von Gray [22].

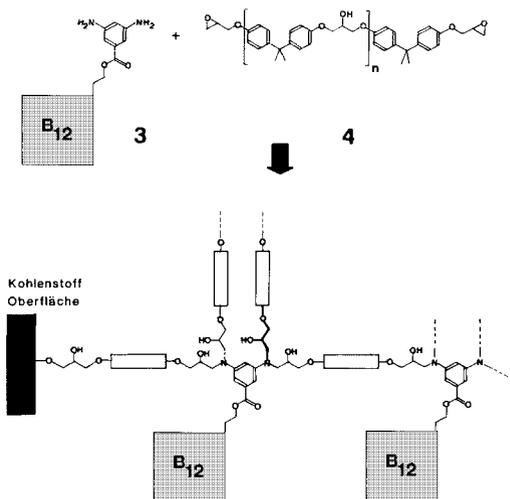
⁷⁾ Um die katalytische Reaktivität des Cobyrynsäurederivats möglichst wenig zu beeinflussen, sind die Verankerungs-Stellen zum Polymer-Netzwerk in die *c*-Seitenkette verlegt. Die frei bleibende *f*-Seitenkette soll in geplanten Arbeiten durch einen intramolekular gebundenen, α -ständigen Axialliganden verlängert werden.

⁸⁾ Die Reaktionssequenz umfasst die oxidative Cyclisierung zum *c*-Lacton, Methanolyse der verbleibenden Amidfunktionen, reduktive Öffnung des Lactons zur *c*-Säure und deren Reduktion zum Alkohol **1** über ein gemischtes Anhydrid.

⁹⁾ Vollständige Namen von **2** und **3** s. *Exper. Teil*.

¹⁰⁾ Zum Aufbau von Polymeren mit durchwegs gleichförmig chiralen Kavitäten ist der Ersatz dieses Materials durch einen enantiomerenreinen Reaktionspartner geplant.

Schema. *Hypothetische Strukturumwandlung bei der Härtingsreaktion.* Die Vitamin-B₁₂-Grundstruktur ist durch ein Quadrat, das 2,2-Diphenylpropan-Gerüst durch ein Rechteck symbolisiert.



Da in der Verbindung 3 nur die zwei NH₂-Gruppen am Phenylrest zur Reaktion mit Epoxiden befähigt sind, wurde zur Erzielung von vernetzten Zweikomponenten-Polymeren das Gemisch von 3 und 4 im molaren Verhältnis 1:2 thermisch gehärtet. Um die Härtungstemperatur tief zu halten, wurden kleine Mengen eines tertiärenamins [27] als Katalysator zugesetzt¹¹⁾. In der Praxis gestaltete sich die Modifizierung von Oberflächen sehr einfach; eine Lösung der Ausgangsmaterialien und des Katalysators wurde auf die Oberfläche eines Gegenstandes aufgebracht, das Lösungsmittel (z. B. CH₂Cl₂) verdampft und der Gegenstand für 1 h auf etwa 120° erhitzt. Bei dieser Temperatur fand die Polymerisation zu einem dreidimensionalen Netzwerk gemäss *Schema* statt. Trägt die zu behandelnde Oberfläche funktionelle Gruppen, die mit Epoxiden reagieren (beispielsweise COOH-Gruppen oder phenolische OH-Gruppen an Oberflächen von atomarem Kohlenstoff [29]), ist zudem eine Verankerung der Polymerschicht auf dem Trägermaterial über kovalente Bindungen zu erwarten.

Das auf Glasplatten hergestellte Polymer (mittlere Schichtdicke *ca.* 5 µm) ist ein violett-roter, harter und gut haftender Film, der in Lösungsmitteln wie H₂O, Alkohole, Toluol, CH₂Cl₂, CH₃CN und DMF bei Raumtemperatur praktisch unlöslich ist¹²⁾. Diese Polymerschichten zeigen beim Eintauchen in Lösungen mit den entsprechenden Reagenzien (und mit einer zeitlichen Verzögerung von *sec* bis einigen *min*) die gleichen, durch Ligandaustausch und Wechsel der Oxidationsstufe von Co bedingten Farbveränderungen wie sie aus der Chemie von Cobyrynsäure-heptamethylester ('Cobester') bekannt sind [30] (s. *Fig. 1*). Die Lage der UV/VIS- und CD-Maxima des Polymers, sind nahezu gleich

¹¹⁾ Bei höheren Temperaturen (ab. *ca.* 150°) besteht die Gefahr, dass 3 unter Bildung von Pyrocobester zerfällt [28].

¹²⁾ Aus Polymeren, die anstelle von 3 aus 3,5-Diaminobenzoesäure-methylester und Cobyrynsäure-heptamethylester sonst gleich hergestellt worden sind, wird das B₁₂-Derivat durch Lösungsmittel wie Alkohole oder CH₂Cl₂ rasch ausgewaschen.

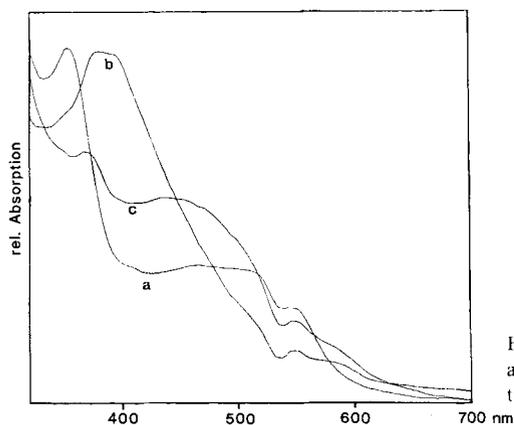


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum des Polymerfilms auf Glas¹³). a) In CH₃OH/wenig AgNO₃; b) in CH₃OH nach Reduktion mit NaBH₄; c) nach b) und Zugabe von CH₃I.

wie die von 3¹³). Aus dem mittleren MG der Monomer-Einheit von 2730 und der durch Flotation bestimmten Dichte des Polymers von 1,3 g/ml berechnet sich der mittlere (Co–Co)-Abstand auf 15 Å. Die chemischen Eigenschaften des Polymers und die räumliche Nähe der Vitamin-B₁₂-Untereinheiten liessen erwarten, dass Polymerschichten auf Elektroden elektroaktiv sein sollten.

3. Herstellung und Eigenschaften polymer-modifizierter Kohlenstoff-Elektroden. –

Als elektrische Leiter und Träger des Polymers kamen Kohlenstoff-Materialien in zwei Ausführungsformen zur Anwendung: Für analytische Zwecke wurde eine pyrolytische Graphit-Elektrode mit basal exponierter Oberfläche von 0,173 cm² (BPG-Elektrode¹⁴) eingesetzt (vgl. *Exper. Teil*). Auf diese Fläche wurde die oben beschriebene Lösung der Monomeren aufgetragen und nach Verdampfen des Lösungsmittels während 1 h bei 120° gehärtet. Für präparative Zwecke wurde ein graphitierter Kohlenstoff-Filz mit grosser spezifischer Oberfläche von ca. 0,3 m²/g (GFA-Elektrode¹⁵) mit einer Lösung der Monomeren in CH₂Cl₂ imprägniert und 1 h bei 120° getrocknet.

Das Redox-Verhalten von homogen gelöstem 3 und 'Cobester' [30] in Form ihrer Dicyanokomplexe und Monocyanokomplexe¹⁶) sowie der modifizierten BPG-Elektrode wurde mittels cyclischer Voltammetrie (CV) im Potentialbereich von –0,5 bis –1,5 V (*vs.* SCE) vermessen (s. *Tab.*). Die Pikpotentiale werden durch Thermodynamik und Kinetik Oxidationsstufen-abhängiger axialer Ligandengleichgewichte beeinflusst. Während das mit $E_{1/2} \approx -0,7$ V beobachtete Redoxpaar dem Monocyano-Co(II)/Co(I)-System zugeschrieben wird, ist die, vor allem in Gegenwart von freiem Cyanid vorhandene, irreversible zweielektronische Welle bei ca. –1,1 V typisch für eine Reduktion Co(III)→Co(I) der Dicyanofornen [32].

¹³) Auf Angabe von log ϵ -Werten wurde verzichtet, da die Schichtdicke im Strahlengang unbekannt war.

¹⁴) Die BPG Elektrode ist bekannt als Träger von Polymeren wie Nafion und Polyvinylpyridin [31]. Auf der kaum funktionalisierten Basalschicht haften Polymere hauptsächlich durch Chemisorption.

¹⁵) Graphitierter Kohlenstoff-Filz *Sigratherm*[®]-Filz GFA5 der Firma *Sigri Elektrodengraphit GmbH*, D-8901 Meitingen. Mikroskopische Untersuchungen ergaben einen durchschnittlichen Faserdurchmesser von ca. 7 μ m. Aus der Dichte von Kohlenstoff (ca. 1,4 g/cm³) ergibt sich eine spezifische Oberfläche von ca. 0,3 m²/g. Aus dem Vergleich von Pikströmen im CV einer Lösung von Cobyrinsäure-heptamethylester an einer BPG- und an 10 mg einer GFA-Elektrode wurde eine spezifische Oberfläche von 0,39 m²/g ermittelt.

¹⁶) Der Monocyanokomplex von 3 wurde durch Ligandaustausch analog der Herstellung von Monocyano-'cobester' gewonnen [30].

Tabelle. Kathodische und anodische Pikpotentiale (E_{p_c} , E_{p_a} in V vs. SCE) der Vitamin- B_{12} -Derivate^{a)}

	Monocyano-Form		Dicyano-Form
	E_{p_c}	E_{p_a}	E_{p_c}
'Cobester' [30]	-0,77	-0,71	-1,15 ($2e^-$)
3	-0,79	-0,72	-1,1 ($2e^-$)
	-0,91		
Polymermodifizierte BPG-Elektrode	-0,67	-0,69	-0,95 ··· -1,3

a) Gemessen in 0,2M $LiClO_4/CH_3CN$ an BPG-Elektroden.

Durch repetitives Cyclen der polymermodifizierten BPG-Elektrode im reinen Lösungsmittel/Elektrolyt-System entwickelte sich das in Fig. 2 wiedergegebene CV in 5 bis 15 min aus ursprünglich schlecht definierten Cyanofenmen. Die reversible heterogene Ladungsübertragung konnte über Stunden ohne merkliche Abnahme der Pikströme beobachtet werden. Aufgrund der Potentiallage handelt es sich um das $Co(II)/Co(I)$ Redoxpaar¹⁷⁾. Das CV zeigt die für oberflächenfixierte elektroaktive Species zu erwartende kleine Potentialdifferenz der anodischen und kathodischen Pikströme. Zudem besteht der typische lineare Zusammenhang zwischen Pikstromstärke und Potentialvorschubgeschwindigkeit (v) für $v = 10$ bis 500 mV/sec. Coulometrisch liessen sich Oberflächenkonzentrationen (Γ) von $1 \cdot 10^{-11}$ bis $1 \cdot 10^{-9}$ mol/cm² nachweisen. Sie entsprechen Bedeckungen im Bereiche von Sub-Monoschichten bis > 10 Schichten¹⁸⁾. Bei dicken Schichten wurde coulometrisch nur ein Teil der applizierten Menge an Vitamin- B_{12} -Derivaten im Polymer erfasst. Prinzipiell gleiche Resultate lieferten Messungen an polymermodifizierten GFA-Elektroden.

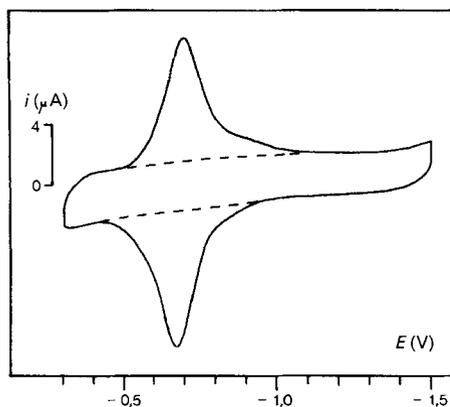


Fig. 2. Polymermodifizierte BPG-Elektrode in $CH_3CN/0,2M LiClO_4$, $\tau = 9,2 \cdot 10^{-10}$ mol/cm², E vs. SCE, $v = 100$ mV/s.

¹⁷⁾ Die Welle des $Co(III)/Co(II)$ -Redoxpaars ist äusserst schwach ausgebildet, ähnlich wie bei mit Kobalt-porphyrinat modifizierten Elektroden [33].

¹⁸⁾ Die Berechnung der Oberflächenkonzentration an elektroaktivem Vitamin- B_{12} -Derivat Γ beruht auf einer coulometrischen Messung unter Annahme homogener Bedeckung der Elektrode. Gemäss dem mittleren Abstand der sich repetierenden Polymeruntereinheiten von 15 Å entspricht eine Monoschicht einer Oberflächenkonzentration $\Gamma_{Mono} \approx 0,7 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². In der Literatur sind verschiedene mit Metall-porphyrinaten modifizierte Elektroden mit $\Gamma = 0,5$ bis $15 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² beschrieben [33]. Kürzlich wurde von Anson [33c] eine durch Ladungstransportkatalyse 'scheinbar' erhöhte Oberflächenkonzentration von Kobalt-porphyrinaten beobachtet.

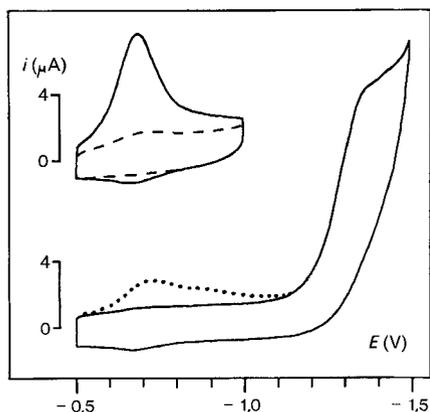


Fig. 3. Polymermodifizierte BPG-Elektrode in $\text{CH}_3\text{CN}/0,2\text{M LiClO}_4$, Zugabe von $1,7 \cdot 10^{-3}\text{M CH}_3\text{CH}_2\text{I}$. $\Gamma = 7,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, E vs. SCE, $v = 100 \text{ mV/s}$, —: 2. Potentialdurchlauf im repetitiven CV; ···: CV nach Potentialsprung $-1,5 \text{ V} \rightarrow -0,5 \text{ V}$.

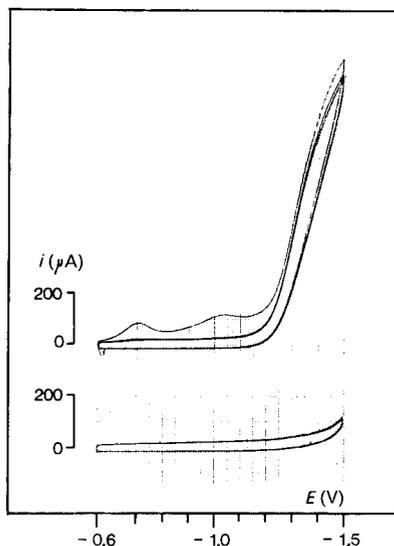


Fig. 4. Polymermodifizierte (oben) und unmodifizierte (unten) GFA-Elektrode (8,2 mg) in $\text{CH}_3\text{CN}/0,2\text{M LiClO}_4$, Zugabe von $8,5 \cdot 10^{-3}\text{M CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ und $51 \cdot 10^{-3}\text{M CH}_2\text{CHCN}$. $\Gamma \approx 1 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ E vs. SCE, $v = 50 \text{ mV/s}$.

Zur Untersuchung der Reaktion von Co(I)-Zentren im Polymer mit alkylierenden Reagenzien wurde eine modifizierte BPG-Elektrode vorerst durch mehrere Potentialcyclen optimiert und dann bei $-0,5 \text{ V}$ potentiostatisiert. Nach Zugabe von EtI zur Elektrolytlösung zeigte bereits der erste Reduktionscyclus ($v = 100 \text{ mV/sec}$) aus der Abnahme der Welle die Bildung des (Co-Et)-Derivats zu 95% und der folgende Cyclus vollständige Alkylierung an [12] (Fig. 3).

Modifizierte BPG und GFA-Elektroden zeigen in Gegenwart von EtI bei Potentialvorschüben bis $-1,5 \text{ V}$ einen deutlichen katalytischen Strom, der bei unmodifizierten Elektroden unter sonst gleichen Bedingungen nicht auftritt (Fig. 3 und 4). Der Potentialbereich der katalytischen Ströme ist charakteristisch für die reduktive Spaltung alkylierter Vitamin- B_{12} -Derivate [12]. Beim repetitiven Cyclen des Potentials wurde nur eine minimale Welle für das Co(II)/Co(I)-Redoxpaar beobachtet. Wurde jedoch beim Erreichen von $-1,5 \text{ V}$ ein Potentialsprung auf $-0,5 \text{ V}$ durchgeführt, so konnten im folgenden CV etwa 25% Co(II) nachgewiesen werden (Fig. 3, punktierte Linie). Dieser Betrag entspricht der Menge an unalkyliertem Co-Komplex, der im Katalyseabschnitt des CV bei $-1,5 \text{ V}$ unter nicht-stationären Bedingungen vorliegt.

In einem präparativen Vorversuch wurde eine modifizierte GFA-Elektrode von 135 mg mit insgesamt $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$ immobilisiertem Katalysator zur reduktiven Kopplung von EtI und Acrylonitril eingesetzt. Die Elektrode lieferte bei $-1,4 \text{ V}$ bei mittlerer Konvektion einen Strom von 5 mA, der im Laufe des Experiments langsam abnahm. Nach Umsatz von 7,3 Coulomb, die 2100 katalytischen Cyclen pro Vitamin- B_{12} -Einheit im Polymer entsprechen, wurde die Elektrolyse abgebrochen. Als einziges organisches

Reaktionsprodukt wurde das durch reduktive Kopplung der Edukte gebildete Valeronitril nachgewiesen.

Am Beispiel des Aufbaus von elektroaktiven Zweikomponenten-Polymeren aus einem Epoxidharz und dem Vitamin-B₁₂-Derivat **4** auf der Oberfläche von Kohlenstoff wurde ein prinzipiell neuer Weg zur einfachen Herstellung modifizierter Elektroden aufgezeigt.

Wir danken Prof. A. Gossauer und Herrn G. Holze, Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg, für die Überlassung von Information zur Synthese von **1** sowie für die Messung der FAB-MS- und CD-Spektren. Unseren Kollegen Dr. P. Bigler und Herrn H. Gfeller danken wir für die NMR-Spektren und die GC/MS-Analyse. Speziellen Dank schulden wir Prof. H. H. Inhoffen für die grosszügige Überlassung von Cobyrynsäure-heptamethyl-ester, Prof. F. v. Sturm, Sigris Elektrodengraphit, Meitingen, für wertvolle Informationen über Kohlenstoff-Elektroden sowie mehrere Substanzmuster und besonders Prof. F. Lohse, Ciba-Geigy AG, Basel, für unentbehrliche Beratung über Polymerchemie und für mehrere Muster von Epoxidharzen. Die finanzielle Unterstützung verdanken wir dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Universität Bern.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* GC/MS: Varian MAT 44S, Datensystem SS 200; Quelltemp. 230°. GC-Säule SE 54. UV/VIS: Perkin-Elmer 554; Angaben von λ_{\max} (log ϵ) in nm. CD: Jobin-Yvon Auto-Dichrograph Mark V (Universität Fribourg); Wellenlängen der Maxima λ_{\max} ($\Delta\epsilon$) und der Nulldurchgänge λ_0 . IR: Perkin-Elmer 782; wichtigste Banden in cm^{-1} . ¹H-NMR: Bruker AM 400 (WB) bei 400, 14 MHz; δ in ppm, bezogen auf TMS (=O) als interner Standard. ¹³C-NMR: Bruker AM 400 bei 100, 61 MHz; δ in ppm, bezogen auf TMS (=O) als interner Standard. FAB-MS: VG Analytical Micromass 7070E (Universität Fribourg); Ar-Bombardement bei 8–10 kV, m/z -Werte, rel. Intensitäten (%).

2. *Synthese der Vitamin-B₁₂-Derivate.* Co α ,Co β -Dicyano-7¹-descarboxy-7¹(3',5'-dinitrobenzoyloxy)methylcob(III)yrinsäure-hexamethylester (**2**). In 20 ml CH₂Cl₂ wurden 400 mg (0,38 mmol) Co α ,Co β -Dicyano-7¹-descarboxy-7¹-methylcob(III)yrinsäure-hexamethylester (**1**)¹ gelöst und mit 1,2 ml Et₃N versetzt. Unter Ar wurde innert 20 min eine Lsg. von 870 mg (3,76 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 7 ml CH₂Cl₂ zugetropft und weitere 5 min bei RT. gerührt. Dann wurde die Lsg. 1 × mit je ca. 10 ml ges. NH₄Cl-Lsg., 5 × mit ges. NaHCO₃-Lsg. und 1 × mit H₂O gewaschen, mit 10 ml 1% HCN in H₂O geschüttelt, dann 1 × mit H₂O gewaschen, durch Watte filtriert und i. V. vom Lsgm. befreit. Der violette Rückstand wurde mit ca. 2 ml CH₂Cl₂ auf eine Säule (4 × 15 cm, für 'flash'-Chromatographie; Kieselgel 60, Korngrösse 0,04–0,063 mm, Merck) gegeben und mit einer Schicht von ca. 1 g KCN abgedeckt. Das farblose Nebenprodukt (143 mg 3,5-Dinitrobenzoesäure-ethylester) wurde erst mit 200 ml CH₂Cl₂ ausgewaschen, dann wurden die violetten Komplexe mit CH₂Cl₂/CH₃OH 97:3 eluiert (total 400 ml). Die ersten Fraktionen (ca. 200 ml) enthielten 446 mg **2**; die nachfolgenden (ca. 200 ml) 64 mg **2/1**. Daraus wurden durch präp. DC (Kieselgel 60 PF, Merck) mit CH₂Cl₂/MeOH (0.005% HCN-enthaltend) 95:5 weitere 17 mg **2** (R_f ca. 0,3) isoliert. Die vereinigten Ester-Fractionen **2**, 463 mg (97% bezogen auf **1**) wurden getrocknet (40°/11 Torr, 15 min) und gelangten ohne weitere Reinigung zur Analyse. UV/VIS (CH₃OH, Spur KCN): 275 (4,06), 304 (3,94), 313 (sh, 3,93), 352 (sh, 4,13), 366 (4,44), 404 (sh, 3,31), 510 (sh, 3,70), 538 (3,87), 578 (3,96). CD ($c = 7,95 \cdot 10^{-5}$ mol/l, CH₃OH, Spur KCN): 252 (–10,2), 288 (0,75), 309 (–6,79), 318 (–2,39) 328 (sh, 7,04), 346 (–11,07), 360 (–5,28), 366 (–6,04), 396 (18,62), 405 (11,07), 425 (11,83), 534 (–1,51), 554 (–0,63), 576 (–2,52); λ_0 bei 276, 292, 372, 466, 595. IR (CH₂Cl₂): 3045s, 2980s, 2300m, 2120w, 1735s, 1580m, 1545s, 1500s, 1435s, 1420s, 1340s. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,20, 1,27, 1,36, 1,38, 1,52, 1,59 (6s, 6 CH₃); 2,24, 2,25 (2s, CH₃–C(5), CH₃–C(15)), überlagert von 1,1–2,7 (m), 2,79–2,87 (m), total 47H; 3,04 (dd, $J = 4,3, 6,3$, H–C(13)); 3,17 (dd, $J = 8,6, 4,7$, H–C(8)); 3,63, 3,65, 3,69, 3,70, 3,73, 3,77 (6s, 6 COOCH₃), überlagert von 3,59–3,90 (m) total 20H; 4,48–4,59 (m, 2H–C(7²)); 5,58 (s, H–C(10)); 9,12 (d, $J = 2,1$, H–C(2'), H–C(6')); 9,21 (t, $J = 2,1$, H–C(4')), total 3H. ¹³C-NMR (CDCl₃): 15,18, 15,70 (2q, C_{H3}–C(15), C_{H3}–C(5)); 16,87, 18,22, 19,57, 20,55, 21,96 (5q, 5 CH₃); 24,93, 25,63, 26,34, 29,65, 30,64 (5t, 5 CH₂); 31,05 (q, β –CH₂–C(12)); 30,78, 31,65, 32,47, 33,67 (4t, 4 CH₂); 39,22 (d, C(18)); 38,44, 41,15 (2t, C(2'), C(7¹)); 45,72, 46,98, 48,89 (3s, C(2), C(7), C(12)); 51,45 (doppelte Int.), 51,68 (dreifach Int.), 52,23 (6q, 6 CH₃O); 53,58, 55,07, 56,55 (3d, C(3), C(8), C(13)); 58,28 (s, C(17)); 63,39 (t, C(7²)); 74,78 (d, C(19)); 82,51 (s, C(1));

90,50 (*d*, C(10)); 102,37, 103,85 (2*s*, C(5), C(15)); 122,16 (*d*, C(4')); 129,32 (*d*, C(2'), C(6')); *ca.* 130 (*br. s.*, CN); 133,76 (*s*, C(1')), 148,56 (*s*, C(3'), C(5')); 163,13, 163,23 (2*s*, C(6), C(14)); 170,96, 171,56, 171,75, 171,80, 172,55, 172,72, 173,42, 173,62, 175,17, 175,64, 176,36 (11*s*). FAB-MS ((2-Nitrophenyl)octylether-Matrix): 1254 (3, *M*⁺, C₆₀H₇₅CoN₈O₁₈), 1228 (4, *M*⁺ – CN), 1206 (6), 1100 (15), 1061 (33), 1035 (100), 1020 (12), 1009 (26), 1003 (11), 990 (13), 975 (18), 961 (12), 950 (16), 903 (13).

Co₂Co₂Dicyano-7^l-descarboxy-7^l-(3',5'-diaminobenzoyloxy)methyl-cob(III)yrinsäure-hexamethylester

(3). In 15 ml abs. EtOH wurden 242 mg (0,19 mmol) **2** gelöst, mit 653 mg (2,89 mmol) SnCl₂ · 2H₂O versetzt und unter N₂ 90 min bei 50° gerührt. Dann wurde das braune Gemisch i. V. vom Lsgm. befreit, der Rückstand in *ca.* 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, die Lsg. 1× mit *ca.* 10 ml 5% Na₂CO₃ in H₂O und 2× mit H₂O gewaschen. Nach Zugabe von 50 ml 3% KCN in H₂O wurde während 15 min Luft durch das Zweiphasen-Gemisch gesaugt und dann die wässr. Phase abgetrennt. Die violette Phase wurde 2× mit H₂O gewaschen, durch Watte filtriert und i. V. eingedampft. Der Rückstand wurde mittels präp. DC (Kieselgel 60 *PF*, Merck) mit CH₂Cl₂/CH₃OH (0,005% HCN enthaltend)/93:7 getrennt. Das mittlere Drittel der violetten Zone (*R_f* *ca.* 0,3) ergab nach Eluieren mit 0,005% HCN enthaltendem CH₃OH und Verdampfen des Lsgm. i. V. 80 mg violettes Material. Die der Mittelzone benachbarten Zonen wurden wie beschrieben eluiert und nochmals chromatographiert, wobei die Mittelzone 70 mg violettes Material lieferte. Das aus den Mittelzonen eluierte Material wurde vereinigt und bei 40°/11 Torr, 15 min getrocknet: 150 mg **3** als violetter, amorpher Festkörper. UV/VIS (CH₃OH, Spur KCN): 276 (4,07), 312 (3,99), 354 (sh, 4,21), 368 (4,43), 418 (3,38), 502 (sh, 3,68), 538 (3,86), 582 (3,93). CD (8,43–10⁻⁵ mol/l, CH₃OH, Spur KCN): 254 (–9,96), 287 (0,47), 310 (–8,30), 319 (–4,03), 328 (sh, –7,83), 346 (–10,43), 365 (sh, –3,79), 395 (16,6), 416 (8,77), 426 (9,49), 484 (–1,66), 550 (0,24), 575 (–0,71); λ₀ bei 280, 291, 371, 456, 539, 562, 588. IR (CHCl₃): 2990*m*, 2950*m*, 2120*w*, 1735*s*, 1580*m*, 1500*s*, 1440*m*, 1360*m*. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,10, 1,26, 1,29, 1,35, 1,50, 1,55 (6*s*, 6 CH₃); 2,19, 2,22 (2*s*, CH₃–C(5), CH₃–C(15)), überlagert von 1,15–2,70 (*m*) total 46H; 2,81 (*dt*, *J* = 10, 6,5, 1H); 2,99 (*dd*, *J* = 7, 3,4, H–C(13)); 3,24 (*dd*, *J* = 10,4, H–C(8)); 3,62, 3,67, 3,68, 3,69, 3,72, 3,76 (6*s*, 6 COOCH₃), überlagert von 3,6–3,85 (*m*, H–C(3), H–C(19), NH₂), total 24H; 4,27–4,42 (*m*, 2H–C(7²)); 5,57 (*s*, H–C(10)); 6,17 (*t*, *J* = 2, H–C(2'), H–C(5')); 6,78 (*d*, *J* = 2, H–C(4')). ¹³C-NMR (CDCl₃): 15,20, 15,80 (2*q*, CH₃–C(15), CH₃–C(5)); 16,93, 18,34, 19,51, 20,20, 22,01 (5*q*, 5 CH₃); 24,99, 25,62, 26,52, 29,71, 30,60 (5*t*, 5 CH₂); 31,03 (*q*, β–CH₃–C(12)); 31,14, 31,76, 32,52, 33,77 (4*t*, 4 CH₂); 39,23 (*d*, C(18)); 37,98, 41,08 (2*t*, C(2'), C(7¹)); 45,59, 46,85, 49,53 (3*s*, C(2), C(7), C(12)); 51,56, 51,67, 51,75, 51,80, 51,80, 52,34 (6*q*, 6 CH₃O); 53,62, 54,89, 56,53 (3*d*, C(3), C(8), C(13)); 58,22 (*s*, C(17)); 61,39 (*t*, C(7²)); 74,68 (*d*, C(19)); 82,47 (*s*, C(1)); 91,20 (*d*, C(10)); 101,93, 103,64 (2*s*, C(5), C(15)); 105,53 (*d*, C(4')), 106,78 (*d*, Aromat C(2), C(6)), *ca.* 130 (*s* (breit), CN) 131,87 (*s*, C(1')); 147,62 (*s*, C(3')), C(5')); 163,27, 164,13 (2*s*, C(6), C(14)); 166,55, 171,62, 171,71, 171,93, 172,73, 172,91, 173,87, 173,91, 175,15, 175,47, 175,99 (11*s*). FAB-MS ((2-Nitrophenyl)octylether-Matrix): 1194 (21, *M*⁺, C₆₀H₇₉CoN₈O₁₄), 1168 (100, *M*⁺ – CN), 1142 (35, *M*⁺ – 2 CN), 1140 (23), 1136 (20), 1126 (18), 1109 (20), 1080 (11), 1066 (19), 1055 (15), 1036 (13), 1022 (15), 1006 (17), 974 (12).

3. *Herstellung und Eigenschaften von Vitamin-B₁₂-Zweikomponenten-Polymeren.* Von den Komponenten wurden Stammlösungen bereitet. Stammlösung A: 15 mg (0,125 mmol) **3** in 1 ml CH₂Cl₂. Stammlösung B: 96 mg (1,25 mmol) *Araldit B*[®] und 6 mg (*ca.* 5 Gew.-%) *N,N*-Dimethylbenzylamin in 10 ml CH₂Cl₂. Ein Gemisch von 0,1 ml der Stammlösung A und 0,2 ml Stammlösung B wurde auf der Oberfläche einer mit 'Chromschwefelsäure' gereinigten Glasplatte (Objektträgerglas) von 0,9 × 5 cm möglichst gleichmässig verteilt. Dann wurde die Platte 1 h im Trockenschrank auf 120° erhitzt. Die danach auf RT. abgekühlte Platte war mit einer violett-roten, durchsichtigen, sehr harten und stark haftenden Polymerschicht bedeckt, die in Lsgm. wie Alkohole, Toluol, CH₂Cl₂ und CH₃CN unlöslich war. Nach Eintauchen in DMF für 30 min liess sich die Polymerschicht als dünne Folie ablösen. Zur spektroskopischen Anal. gelangten die beschichteten Glasplatten, welche in die normalen UV/VIS-Küvetten senkrecht zum Strahlengang eingebracht und oben mit Parafilm abgedichtet wurden. UV/VIS¹³) (nach 20 min Stehen in CH₃OH/Spatelspitze KCN; Farbe: violett): 354 (sh), 369, 416, 514 (sh), 541, 582. CD¹³) (nach 30 min Stehen in CH₃OH/Spatelspitze KCN): 310 (–), 320 (–), 328 (sh), 348 (–), 365 (sh), 393 (+), 395 (sh), 422 (+), 425 (+), 467 (–); λ₀ bei 376, 439, 510.

Reaktionen des Polymeren (auf Glasplatten im UV-Maßstab, vgl. *Fig. 1*): UV/VIS¹³) (nach 15 min Stehen in CH₃OH/Spatelspitze AgNO₃; Farbe: orange): 355, 414 (sh), 480, 546 (sh); (nach Wechsel des Lsgm. durch CH₃OH/Spatelspitze NaBH₄ und 15 min Stehen; Farbe: olivgrün): 354 (sh), 380, 390 (sh), 496 (sh), 546, 570 (sh); (nach Zugabe von CH₃I und schnellem Farbwechsel nach rot): 348 (sh), 368, 436, 538.

Die Dichte des Polymeren, bestimmt durch Flotation, beträgt 1,3 g/ml.

4. *Elektrochemische Untersuchungen. Apparaturen.* Als Potentiostat diente ein Modell 173/179, zur Erzeugung von Potentialrampen ein Modell 175, beide von Princeton Applied Research. Zur Registrierung ein *X,Y*-Schreiber von Philips Modell PM 8041 und ein *y,t*-Schreiber von Linseis.

Herstellung der pyrolytischen Graphitelektrode mit basal exponierter Oberfläche. Aus einer Platte von pyrolytischem Graphit (*Union Carbide Corp.*, Parma, Ohio, USA) wurden senkrecht zur Basalebene zylindrische Elektroden ($\varnothing = 0,47$ cm) ausgebohrt. Die Elektroden wurden gemäss der von *Anson* beschriebenen Methode [31] mittels Schrumpfschlauch *Raychem SCL 3/16* (*Baerlocher AG*, Zürich) seitlich isoliert, auf Glasrohre montiert und mittels wenig Quecksilber im Glasrohr kontaktiert. Die exponierte Fläche der Elektroden betrug $0,173$ cm². Vor jeder Polymerisationsreaktion wurde die Oberfläche erneuert, indem ein dünnes Scheibchen von pyrolytischem Graphit/Schrumpfschlauch parallel zur Basalebene abgeschnitten wurde.

Polymermodifizierter pyrolytischer Graphit. Die Oberfläche ($0,173$ cm²) von pyrolytischen Graphitelektroden wurde mit $0,5$ μ l einer Lsg. des Monomergemisches von **3** und *Araldit B** im molaren Verhältnis 1:2 in CH₃OH Toluol 1:9 benetzt. Die eingesetzten Mengen entsprachen Oberflächenkonzentrationen von $1 \cdot 10^{-10}$ bis $1 \cdot 10^{-7}$ mol/cm². Nach Verdampfen des Lsgm. wurde die Elektrode zur Polymerisation im Trockenschrank 1 h bei 120°C erhitzt.

Polymermodifizierte Kohlenstoff-Filz-Elektroden. Eine Lsg. von 22,2 mg (0,019 mmol) **3**, 28,6 mg (0,037 mmol) *Araldit B** und 2,5 mg *N,N*-Dimethylbenzylamin in 10 ml CH₂Cl₂ wurde gleichmässig auf 2,33 g Kohlenstoff-Filz¹⁵) verteilt. Dann wurde der mit der Lsg. homogen benetzte Filz getrocknet und zur Härtung des Polymers im Trockenschrank auf 120° erwärmt und 1 h bei dieser Temp. belassen.

Cyclische Voltammetrie (CV). Die elektrochemischen Messungen wurden in 0,2M LiClO₄ in CH₃CN (*Fluka, puriss.*) unter Ar durchgeführt. Die Potentiale wurden gegen die KCl-gesättigte Kalomel-Referenz, welche über eine Salzbrücke (0,2M LiClO₄ in CH₃CN) abgetrennt war, gemessen. Die Oberflächenkonzentrationen Γ in mol/cm² wurden aus der Fläche unter der anodischen Welle im cyclischen Voltammogramm unter Annahme eines 1-elektronischen Prozesses und nach graphischer Eliminierung des kapazitiven Stromanteiles berechnet. Als Arbeitselektroden dienten entweder die Basalschicht der pyrolytischen Graphitelektrode oder ca. 10 mg Kohlenstoff-Filz¹⁵), welcher mit einem Pt-Draht in elektrischem Kontakt stand. Beide Elektroden wurden sowohl in der polymerbeschichteten Form als auch unbeschichtet eingesetzt. Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Blech verwendet.

Voruntersuchung zur Elektrosynthese von Valeronitril durch Kopplung von EtI und Acrylonitril an einer polymermodifizierten Kohlenstoff-Filz-Elektrode. In einem Metrohm Polarographiegefäss dienten 135 mg polymermodifizierter Kohlenstoff-Filz (Oberfläche ≈ 400 cm²) mit einer elektrochemisch zugänglichen Belegung von $3,6 \cdot 10^{-8}$ mol Co-Redoxzentren ($\Gamma \approx 0,9 \cdot 10^{-10}$ mol/cm²) als Arbeitselektrode. Ein Graphitstab, der durch eine Glasfritte vom Katholyten abgetrennt war, diente als Gegenelektrode. Der Katholyt (15 ml 0,2M LiClO₄ in CH₃CN) wurde magnetisch gerührt und stand unter Ar. Die Kalomel Referenzelektrode stand über eine Salzbrücke (0,2M LiClO₄ in CH₃CN) ionischem Kontakt mit dem Katholyten. Nach Zugabe von 200 μ l (3,04 mmol) Acrylonitril und 20 μ l (0,25 mmol) EtI stieg der Strom bei einem Potential von $-1,4$ V von $< 0,1$ mA auf 5 mA an. Es wurde eine langsam fallende Strom/Zeit-Kurve beobachtet. Zwei weitere Zugaben von je 20 bzw. 40 μ l EtI (insgesamt 0,99 mmol) liessen den katalytischen Strom um je < 1 mA ansteigen. Nach 1,4 h wurde ein Ladungsumsatz von 7,3 C (0,076 mmol) erreicht. Das Produkt (Valeronitril) wurde durch fraktioniertes Abdestillieren von CH₃CN und der Edukte über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonne angereichert. GC/MS-Analyse: Neben Acetonitril wurde eine einzige Substanz nachgewiesen, deren MS deckungsgleich mit dem MS von Valeronitril war; 84 (0,7), 83 (0,8), 82 (1,3), 69 (1,3), 68 (1,2), 57 (3), 55 (11), 54 (26), 52 (2,5), 50 (1,3), 44 (7), 43 (50), 41 (100), 40 (30), 39 (20).

An einem nicht modifizierten Kohlenstoff-Filz wurde unter sonst identischen Bedingungen nur ein Untergrund-Strom ($< 0,1$ A) beobachtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. Walder, G. Rytz, U. Vögeli, R. Scheffold, P. Engel, *Helv. Chim. Acta*, **1984**, *67*, 1801.
- [2] Übersichten: a) T. Shono, 'Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis', Springer, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984; b) S. Torii, 'Electroorganic Syntheses, Methods and Applications', Kodansha, Tokyo, und Verlag Chemie, Weinheim, 1985.
- [3] Übersicht: R. Jansson, *Chem. Eng. News* **1984**, *Nov. 19*, 43.
- [4] a) S. Torii in [2], S. 279-306; b) T. Shono in [2], S. 114-123.
- [5] Übersichten: a) R. W. Murray, in 'Electroanalytical Chemistry', Ed. A. J. Bard, M. Dekker, New York, 1984, Vol. 13, 191; b) W. J. Albery, A. R. Hillman, *Ann. Reports, Roy. Soc. Chem.* **1981**, *78C*, 377.
- [6] C. P. Andrieux, J. M. Dumas-Bouchiat, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *131*, 1.
- [7] Übersichten: a) J. Zak, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 645; b) L. R. Faulkner, *Chem. Eng. News* **1984**, *Feb. 27*, 28.

- [8] B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3549.
- [9] T. Komori, T. Nonaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2656.
- [10] J. B. Kerr, L. L. Miller, M. R. Van der Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3383.
- [11] R. D. Rocklin, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2104.
- [12] Übersicht: R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, in 'Modern Synthetic Methods', Ed. R. Scheffold, Salle, Frankfurt, Sauerländer, Aarau, Wiley, New York, 1983, Vol. 3, 355.
- [13] D. Pletcher, *Rev. Port. Quim.* **1981**, *23*, 59.
- [14] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold, L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3642.
- [15] R. Scheffold, G. Rytz, L. Walder, R. Orlinski, Z. Chilmonczyk, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1791.
- [16] R. Scheffold, R. Orlinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7200.
- [17] W. E. van der Linden, J. W. Dieker, *Anal. Chim. Acta* **1980**, *119*, 1.
- [18] H.-R. Beer, Dissertation, Universität Bern, 1984.
- [19] J.-A. Cotting, Dissertation, Universität Bern, 1984.
- [20] C. M. Lieber, N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5033.
- [21] J. M. Bobbitt, H. Yagi, S. Shibuya, J. T. Stock, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3006.
- [22] H. B. Gray, 'Centenary Lecture', Annual Chemical Congress, Royal Soc. of Chemistry, St. Andrews, 25.–28. März 1985 (wird veröffentlicht); vgl. R. M. Baum, *Chem. Eng. News* **1984**, *Dez. 24*, 24.
- [23] H. Batzer, F. Lohse, in 'Ullmann's Encyclopädie der Techn. Wissenschaften', Verlag Chemie, Weinheim, 1975, Vol. 10, S. 563.
- [24] a) B. Grüning, G. Holze, A. Gossauer, L. Ernst, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, eingereicht; b) B. Grüning, Dissertation, TU Braunschweig, 1979.
- [25] F. D. Bellamy, K. Ou, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 839.
- [26] a) P. Schulthess, D. Ammann, W. Simon, Ch. Caderas, R. Stepanek, B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1026; b) L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 376; c) H. Maag, 'Totalsynthese von Vitamin B₁₂: Dicyano-Co(III)-Cobyrynsäure-Hexamethylester-f-Amid', Dissertation No. 5173, ETH-Zürich, 1973.
- [27] F. Lohse, persönliche Mitteilung.
- [28] L. Ernst, G. Holze, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 198.
- [29] R. E. Panzer, P. J. Elving, *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 635.
- [30] L. Werthemann, Dissertation No 4097, ETH-Zürich, 1968.
- [31] N. Oyama, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3450.
- [32] J. M. Pratt, 'Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂', Academic Press, London–New York, 1972, S. 112.
- [33] a) K. W. Willman, R. D. Rocklin, R. Nowak, K.-N. Kuo, F. A. Schultz, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7629; b) A. Bettelheim, R. J. H. Chan, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *110*, 93; c) D. A. Buttry, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 59.