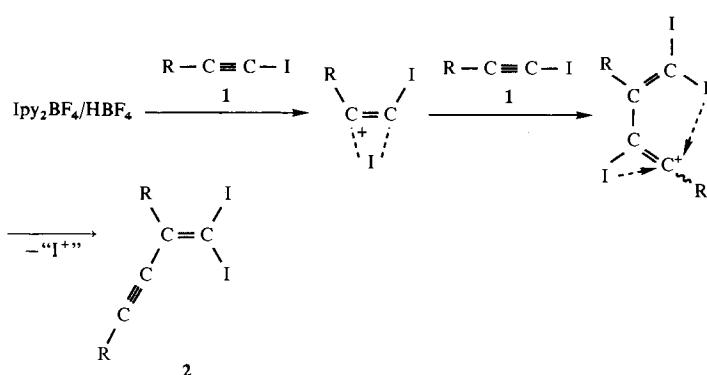


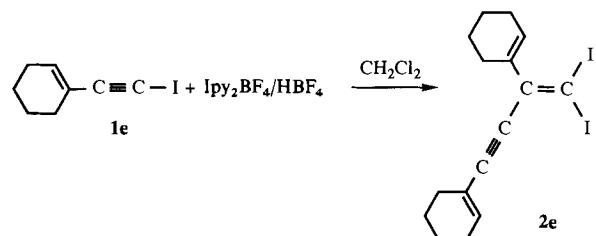
produkt das Dimer und iodierte Ketone^[8] nachweisen. Letztere entstehen durch den nucleophilen Angriff von Wasser auf das in Frage kommende, intermediäre Iodonium-Ion^[5a]. Wird das Alkin in geeignetem Überschuß eingesetzt, ist die Kopf-Schwanz-Dimerisierung von 1-Iodalkinen mit Ipy_2BF_4 als katalytischer Prozeß denkbar (Schema 2).



Schema 2. Postulierter Mechanismus zur katalytischen Dimerisierung von 1-Iodalkinen. Das freigesetzte „I+“ kann wieder in den katalytischen Prozeß eingreifen.

Die Bedingungen, bei denen 1-Iodalkine in Gegenwart katalytischer Mengen an Ipy_2BF_4 dimerisieren, konnten bestimmt werden. Die Konzentration des Iodierungsreagens ist dabei eine entscheidende Größe. 5×10^{-2} M-Lösungen von Ipy_2BF_4 in Dichlormethan sind für die katalytische Dimerisierung von **1a** und **1b** geeignet. Setzt man das Iodalkin und Ipy_2BF_4 im Molverhältnis 11:1 ein, wurden **2a** bzw. **2b** in 71% bzw. 81% Ausbeute erhalten (isolierte Ausbeute der Reinprodukte bezogen auf **1a** bzw. **1b**). Die Reaktionszeit beträgt fünf Tage für **2a** sowie drei Tage für **2b**. Beim reaktionsfähigeren Iodalkin **1d** benötigt man nur eine Katalysatorkonzentration von 1×10^{-2} M; hier beträgt die Reaktionszeit eine Stunde, wenn man die Temperatur von -80°C auf -60°C erhöht. Unter diesen Bedingungen wird **2d** in 77% Ausbeute erhalten. Um die Leistungsfähigkeit dieser Dimerisierung zu ermitteln, haben wir die Umsetzung auch in Gegenwart eines größeren Überschusses an Iodalkin untersucht. So bildet sich nahezu quantitativ **2d** aus **1d**, wenn man 50 mmol **1d** mit 1 mmol Ipy_2BF_4 (2% bezogen auf das Alkin) und 2 mmol der Säure fünf Stunden unter den zuvor beschriebenen Bedingungen zur Reaktion bringt.

Diese neue Reaktion zur Bildung von C-C-Bindungen sollte auf andere Iodalkine übertragbar sein. So dimerisiert auch 1-(1-Cyclohexenyl)-2-iodethin **1e** in Gegenwart von $\text{Ipy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$ in Dichlormethan (Schema 3). Nach 24 Stunden bei -50°C und einem Iodalkin/ Ipy_2BF_4 -Molverhältnis von 3:1 sowie einer Ipy_2BF_4 -Konzentration von 2×10^{-2} M wird reines **2e** in 32% Ausbeute isoliert. Diese Umsetzung mit einem Iodalkenin als leistungsfähigem Reaktionspartner legt nahe, daß auch andere Substrate analog reagieren. Untersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen



Schema 3. Synthese eines kreuzkonjugierten Di(enyl)enins durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung von Iodeninen.

sowie zur Bestimmung und Erweiterung der Substratpalette werden gegenwärtig durchgeführt.

Wir haben also eine neue und zudem katalytische Dimerisierung von 1-Iodalkinen gefunden, die auf dem elektrophilen Charakter von Iod in $\text{Ipy}_2\text{BF}_4/\text{HBF}_4$ -Lösungen beruht. Die Reaktion liefert Kopf-Schwanz-Dimere, wobei keine anderen Oligomere in nennenswerten Mengen gebildet werden. Die Endprodukte sind reizvoll funktionalisiert und können mit Produkten aus Übergangsmetall-katalysierten Kupplungen von Alkinen gut konkurrieren^[9].

Eingegangen am 21. Dezember 1992 [Z 5766]

- [1] M. J. Winter in *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 3 (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), Wiley, New York, 1985, S. 259.
- [2] P. A. Chaloner, *Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry*, Butterworths, London, 1986, S. 812.
- [3] Siehe beispielsweise: a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 203–219; b) B. M. Trost, C. Chan, G. Ruhter, *ibid.* **1987**, *109*, 3486–3487; c) W. T. Boese, A. S. Goldman, *Organometallics* **1991**, *10*, 782–786; d) H. J. Heeres, J. H. Teuben, *ibid.* **1991**, *10*, 1980–1986; e) A. D. Horton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 185–187.
- [4] a) J. Barluenga, J. M. González, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, G. Asensio, *Synthesis* **1987**, 661–662; b) A. Ricci, M. Taddei, P. Dembech, A. Guerrini, G. Seconi, *ibid.* **1989**, 461–463.
- [5] a) Zur Reaktivität von Ipy_2BF_4 gegenüber Alkinen in Gegenwart von Nucleophilen: J. Barluenga, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3104–3106. b) Neuere Veröffentlichung: J. Barluenga, J. M. González, M. A. García-Martin, P. J. Campos, G. Asensio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1016–1017.
- [6] J. Barluenga, J. M. González, P. J. Campos, G. Asensio, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1604–1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1546–1547.
- [7] HBF_4 wurde in Form einer 54proz. Lösung in Ether eingesetzt, die kommerziell von Merck erhältlich ist. Die Säure protoniert beide Pyridinringe, so daß „elektrophiles Iod“ in der Lösung freigesetzt und der nucleophile Einbau von Pyridin in das Substrat vermieden wird.
- [8] Gemische der Ketone ArCOCH_2I und ArCOCH_2I ($\text{Ar} = \text{Aryl}$) werden erhalten. Je später die Analyse durchgeführt wird, desto höher ist der Anteil an Monoiodketon. Neben anderen spektroskopischen Daten weisen α,α -Diiod- und α -Iodketone charakteristische Besonderheiten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Monoiodderivate (CH_2I) zeigen ein Singulett bei $\delta \approx 4.3$, die entsprechenden Diiodderivate (CHI_2) eines bei $\delta = 6.5$.
- [9] Bezüglich der Funktionalität der Endprodukte verdienen zwei Synthesen-Apexe besondere Beachtung. Zum einen die mögliche Anwendbarkeit in der Synthese von Radialenen, vgl.: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 931–954. Zum anderen die Nützlichkeit in der Synthese ungesättigter Verbindungen mit hohem Kohlenstoff- und niedrigem Wasserstoffanteil; vgl. z.B.: F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123–1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101–1123; A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *ibid.* **1992**, *104*, 1270–1273 bzw. **1992**, *31*, 1240–1242.

Durch Selbstassoziation zu einer neuen Klasse vierkerniger Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe**

Von Raymond Ziessel* und Marie-Thérèse Youninou*

Die spontane und selektive Bildung selbstassozierter Systeme ist eines der wichtigsten Ziele der supramolekularen Chemie^[1, 2]. Besonderes Interesse galt in den letzten Jahren doppel- und tripelhelicalen Strukturen aus zwei bzw. drei Ligandenketten, die um Metall-Ionen gewunden sind, die

[*] Dr. R. Ziessel

Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg
IPCMS, UMR n° 46
1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

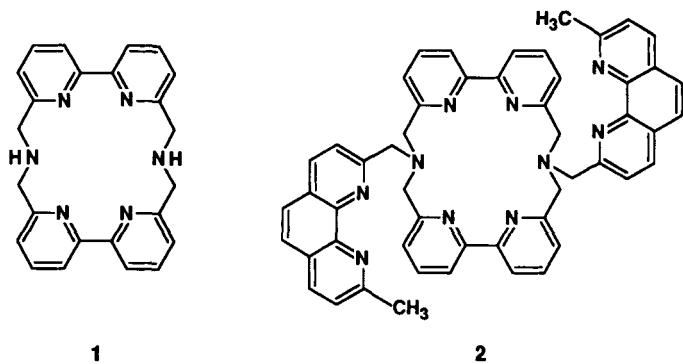
Dr. M.-T. Youninou

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
URA au CNRS n° 424, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich).

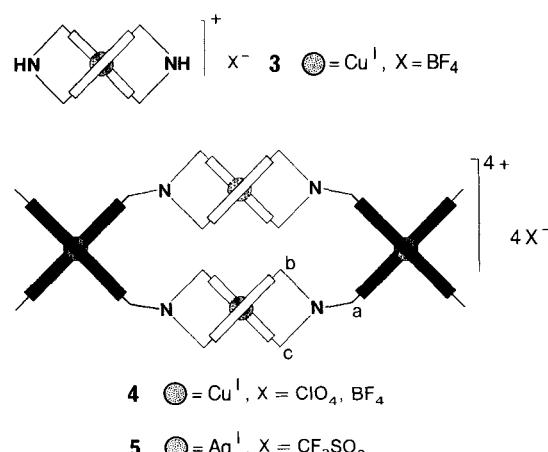
[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.

auf der Helixachse liegen^[13–51]. Wie erst kürzlich beschrieben, ist die geschickte Wahl von Liganden mit geeigneten Spacergruppen einer der Schlüsselschritte beim Aufbau solcher Helicatstrukturen^[6]. Wir interessierten uns vor allem für die Synthese von vielzähligen Oligoliganden, deren Spacergruppen zusätzlich in der Lage sind, Metall-Ionen spezifisch zu komplexieren. Nach unserer Kenntnis gibt es bislang keine Untersuchungen zu Selbstassoziationsprozessen mit Liganden, die mit einem makrocyclischen Gerüst und komplexierenden Seitenketten zwei Typen von Koordinationsstellen aufweisen. Als ersten Schritt in Richtung spezifischer Komplexierung von Metall-Ionen durch Selbstassoziation berichten wir hier über einen neuartigen Liganden, der einen von Bipyridin (bpy) abgeleiteten Makrocyclus mit Phenanthrolins Seitenketten enthält, und über die spontane Bildung tetramerer Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe dieses Hybridliganden mit doppelhelicaler Struktur.

Der Ligand **2** wurde durch Umsetzung von 2-Chlor-methyl-9-methyl-1,10-phenanthrolin^[7] mit dem Makrocyclus **1**^[8] in Gegenwart von Triethylamin als Base und mit wasserfreiem CH₃CN als Lösungsmittel in 75% Ausbeute erhalten. 1,10-Phenanthrolingruppen (phen-Gruppen) wur-



den als Seitenketten gewählt, weil sie einerseits bevorzugt an d¹⁰-Metalle binden, andererseits aufgrund ihrer Starrheit die Stabilität von Mehrzentrensystemen erhöhen. Wie erwartet reagiert der Makrocyclus **1** (1 Äquiv.) mit [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ (1 Äquiv.)^[9] in entgastem CH₂Cl₂/MeOH (1/1) unter Argon in 67% Ausbeute zu [Cu(1)]BF₄ **3** (Schema 1) (FAB⁺ · MS: *m/z* 456.9 (*M*⁺ – BF₄), $\lambda_{\text{max}} = 460.0 \text{ nm}$). In koordinierenden Solventien wie [D₃]Acetonitril (O₂-frei), erhält man breite ¹H-NMR-Signale, die sich durch schnelle Austauschprozesse zwischen komplexier-



Schema 1. Wahrscheinliche Bindungsverhältnisse in den Komplexen **3–5**. □ = bpy, ■ = phen.

ten und solvatisierten Cu¹-Ionen, z.B. [Cu(CH₃CN)₄]⁺, erklären lassen; das Gleichgewicht liegt dabei auf der Seite der komplexierten Form. In nicht koordinierenden Solventien wie CD₂Cl₂ tritt ein derartiger Austausch nicht auf. Ähnliches ist in der Literatur bereits für flexible zweikernige Makrocyclenkomplexe beschrieben^[10]. Setzt man den neuartigen Liganden **2** mit [Cu(CH₃CN)₄]X (X = BF₄, ClO₄) in Acetonitril um, so erhält man augenblicklich ein luftstables, tiefrotes Produkt, dessen Analyse zeigt, daß es sich um den vierkernigen Komplex [Cu₄(**2**)₂]X₄ **4** handelt (Schema 1, siehe auch Experimentelles).

Das überraschend gut aufgelöste ¹H-NMR-Spektrum von **4** (Abb. 1A) zeigt, daß sowohl die beiden Liganden **2** als auch innerhalb eines jeden Liganden beide Hälften zueinander äquivalent sind. Die Methylenprotonen sind in drei AB-Systeme aufgespalten ($J_{\text{AB}} = 16.4, 11.3, 14.6 \text{ Hz}$ mit $\Delta\nu$ -Werten von 237.7, 191.1 bzw. 47.3 Hz) und aufgrund ihrer Abschirmung durch die bpy- oder phen-Gruppen um etwa $\Delta\delta = 1.5$ hochfeldverschoben. Das Auftreten diastereotoper Methylenprotonen (in Schema 1 als a, b, c gekennzeichnet) ist sicherlich durch die Chiralität des Moleküls bedingt^[4, 6], das am besten mit der in Schema 1 gezeigten *D*₂-symmetrischen Struktur zu beschreiben ist. Dafür spricht auch das Linienmuster im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 1B), das nur 1 Methyl-, 3 Methylen- und 22 Signale aromatischer Kohlenstoffatome zeigt.

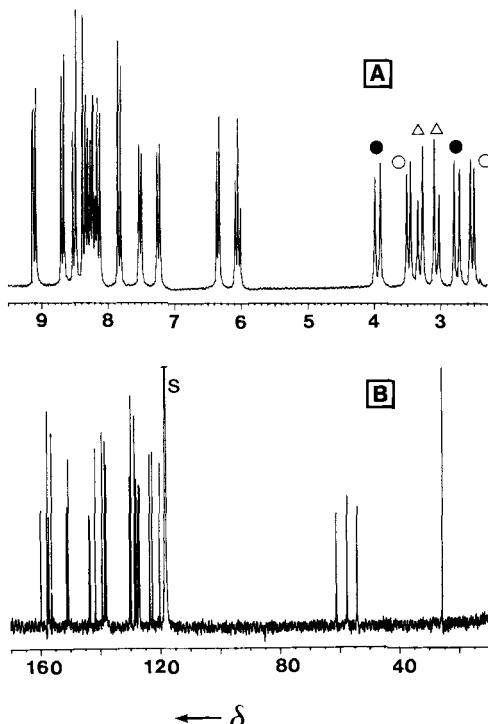


Abb. 1. NMR-Spektren des Komplexes **4**, X = BF₄, in [D₃]Acetonitril. A) 200 MHz ¹H-NMR; die Signale der CH₃-Gruppen und der Lösungsmittelmoleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Δ, ○ und ● kennzeichnen die CH₂-AB-Systeme. B) 50.3 MHz ¹³C{¹H}-NMR (S = Solvens).

Gibt man zu einer Lösung des Liganden **2** in CD₂Cl₂ sukzessiv Portionen von 0.25 Äquiv. [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in [D₃]Acetonitril, so bildet sich nur der Komplex **4**, der, auch bei einem Ligand-Kupfer-Verhältnis von 2:1, als einziges im NMR-Spektrum nachweisbares Produkt entsteht. Dies deutet auf eine positive Kooperativität bei der Kupferkomplexbildung hin, wie sie bereits bei der Bildung von Helicaten beobachtet wurde^[11].

Eine Röntgenstrukturanalyse von **4** als Perchlorat zeigt, daß $[\text{Cu}_4(\text{2})_2]^{4+}$ -Ionen und nichtkoordinierte Perchlorat-Ionen vorliegen^[12]. Die Struktur des Komplex-Kations ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Die vier coplanaren Kupfer(I)-Ionen bilden die Eckpunkte eines Rhombus mit Seitenlänge 7.133(2) Å und Innenwinkeln von 40.75(3) und 139.25(5)°, wobei zwei der Kupfer-Ionen ($\text{Cu}2$ und $\text{Cu}3$) auf der C_2 -Achse des Moleküls liegen. Alle vier Kupfer(I)-Ionen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. An $\text{Cu}1$ (und $\text{Cu}1'$) sind jeweils die vier Stickstoffatome zweier phen-Untereinheiten, die nicht zum selben Liganden gehören, koordiniert. $\text{Cu}2$ und $\text{Cu}3$ dagegen werden jeweils von den bpy-Untereinheiten eines Makrocyclus koordiniert. Jeder der beiden Liganden umhüllt zwei kristallographisch verschiedene Kupfer(I)-Ionen, wobei, nicht überraschend aufgrund der geometrischen Anforderungen des Makrocyclus und der phen-Seitenarme, unterschiedliche Verzerrungen bei den Tetraedern

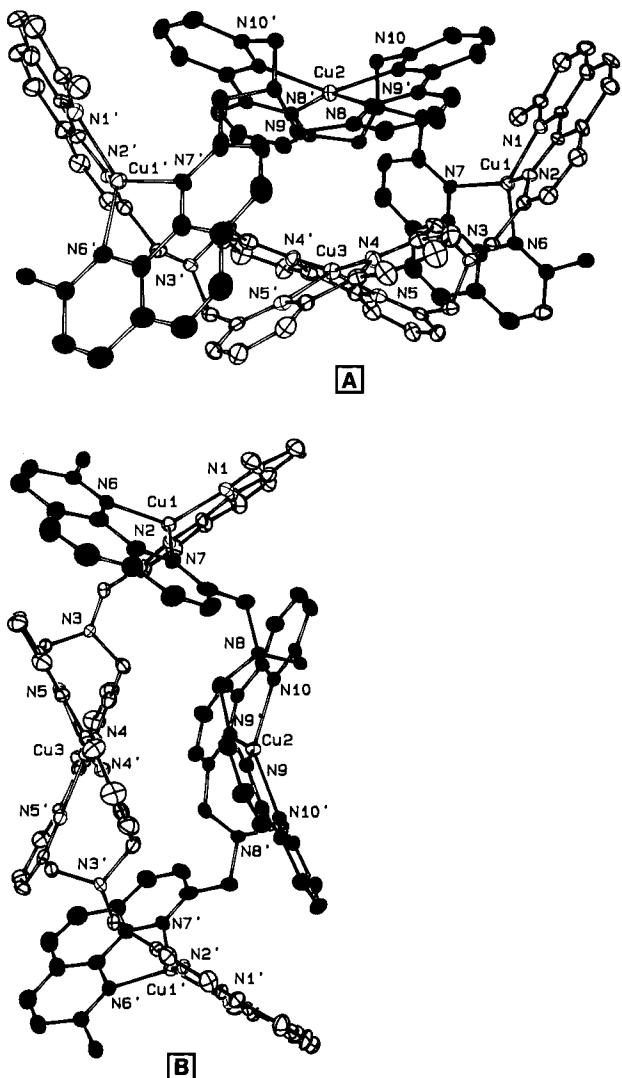


Abb. 2. A) ORTEP des Kations in **4**. Die thermischen Schwingungsellipsoide geben die 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit an. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Cu}1\text{-Cu}2$ und $\text{Cu}1\text{-Cu}3$ 7.133(2), $\text{Cu}2\text{-Cu}3$ 4.966(3), $\text{Cu}1\text{-Cu}1'$ 13.372(3), $\text{Cu}1\text{-N}1$ 2.03(1), $\text{Cu}1\text{-N}2$ 2.017(9), $\text{Cu}1\text{-N}6$ 2.05(1), $\text{Cu}1\text{-N}7$ 1.999(9), $\text{Cu}2\text{-N}9$ und $\text{Cu}2\text{-N}9'$ 2.023(9), $\text{Cu}2\text{-N}10$ und $\text{Cu}2\text{-N}10'$ 2.174(9), $\text{Cu}3\text{-N}4$ und $\text{Cu}3\text{-N}4'$ 2.00(1), $\text{Cu}3\text{-N}5$ und $\text{Cu}3\text{-N}5'$ 2.24(1); $\text{Cu}3\text{-Cu}1\text{-Cu}2$ 40.75(3), $\text{Cu}1\text{-Cu}2\text{-Cu}1'$ 139.25(5); $\text{N}1\text{-Cu}1\text{-N}2$ 82.7(4), $\text{N}6\text{-Cu}1\text{-N}7$ 83.3(4), $\text{N}1\text{-Cu}1\text{-N}6$ 131.7(4), $\text{N}2\text{-Cu}1\text{-N}7$ 134.6(4), $\text{N}1\text{-Cu}1\text{-N}7$ 115.5(4), $\text{N}2\text{-Cu}1\text{-N}6$ 116.4(4), $\text{N}9\text{-Cu}2\text{-N}9'$ 153.0(5), $\text{N}10\text{-Cu}2\text{-N}10'$ 142.0(5), $\text{N}9\text{-Cu}2\text{-N}10'$ und $\text{N}9'\text{-Cu}2\text{-N}10'$ 109.7(4), $\text{N}4\text{-Cu}3\text{-N}4'$ 159.8(6), $\text{N}5\text{-Cu}3\text{-N}5'$ 140.0(5), $\text{N}4\text{-Cu}3\text{-N}5'$ und $\text{N}4'\text{-Cu}3\text{-N}5$ 78.6(4), $\text{N}4\text{-Cu}3\text{-N}5'$ und $\text{N}4'\text{-Cu}3\text{-N}5$ 108.5(4). B) ORTEP des Kations in **4**, der das Doppelstrang-Helicat zeigt.

um $\text{Cu}1$ und $\text{Cu}3$ auftreten (Abb. 2A). Wie für die C_2 -Symmetrie der Struktur erforderlich, sind die phen-Untereinheiten *cis*-orientiert und die bpy-Gruppen um $\text{Cu}2$ und $\text{Cu}3$ kreuzförmig angeordnet. Die Gesamtstruktur lässt sich, wie bereits durch die NMR-Daten nahegelegt, als Doppelstrang-Helicat beschreiben (Abb. 2B). Allerdings ist im Festkörper die Symmetrie des Komplexes **4** erniedrigt, doch das symmetrische Cu_4 -Gerüst bleibt dabei erhalten. Der makrocyclische Spacer ($\text{bpy} \cdot \text{bpy}$) scheint Selbstassoziationsprozesse zu begünstigen, solange die sterischen Anforderungen der Cu^{I} -Ionen erfüllt werden. Wie erst kürzlich von einem von uns beschrieben^[13], gibt es bislang nur sehr wenige Beispiele für planare Anordnungen von vier tetraedrisch koordinierten Kupferatomen^[14].

Die Methode zur Herstellung von **4** ließ sich auf die Synthese des analogen vierkernigen Silber(I)-Komplexes übertragen. Setzt man 2 Äquiv. AgCF_3SO_3 mit 1 Äquiv. des Liganden **2**, gelöst in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, um, erhält man nach Aufarbeitung den Komplex **5** in Form weißer Kristalle (Ausbeute 70 %, FAB^+/MS : m/z 2491.1 ($M^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3$)). Ähnlich wie bei **4** treten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei um ca. $\Delta\delta = 1.6$ hochfeldverschobene AB-Systeme auf, die den Methylengruppen zuzuordnen sind ($J_{\text{AB}} = 13.0, 15.1, 14.6$ Hz mit $\Delta\nu$ -Werten von 14.1, 42.2 bzw. 199.7 Hz). Dies legt nahe, daß auch **5** eine doppelhelicale Struktur hat. Derzeit werden unter anderem physikochemische Untersuchungen durchgeführt, die zum besseren Verständnis dieses ungewöhnlichen Selbstassoziationsprozesses beitragen sollen.

Experimentelles

Über die Synthese und Charakterisierung von **2** werden wir gesondert ausführlich berichten.

Komplex **4**, $X = \text{BF}_4^-$: Zu einer gerührten Lösung des Makrocyclus **2** (0.100 g, 0.124 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur unter Argon eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4^-$ (0.081 g, 0.260 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_3CN getropft. Während der Zugabe schlug die Farbe der Lösung augenblicklich nach tiefrot um, was auf eine rasche Cu^{I} -Komplexbildung hindeutet. Nach 12 h wurde die Lösung über Celite filtriert und zur Trockne eingengegnet. Durch langsame Diffusion von THF in eine Lösung des Perchlorats in CH_3CN wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **4** erhalten (Ausbeute für $X = \text{BF}_4^-$ 95 %). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 456.4 (11800), 274.1 (117000), 225.8 (128800); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, 25 °C): $\delta = 9.10$ (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 8.68 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz), 8.50 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz), 8.35 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz), 8.28 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz), 8.22 (t, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz), 8.13 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.4$ Hz), 7.82 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz), 7.51 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz), 7.24 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.9$ Hz), 6.34 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz), 6.04 (t, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz), 3.35 (ABq, 8H, $J_{\text{AB}} = 16.4$ Hz, $\Delta\nu = 237.7$ Hz), 3.19 (ABq, 8H, $J_{\text{AB}} = 14.6$ Hz, $\Delta\nu = 47.3$ Hz), 3.00 (ABq, 8H, $J_{\text{AB}} = 11.3$ Hz, $\Delta\nu = 191.1$ Hz), 2.19 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.3 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, 25 °C): $\delta = 159.89, 157.68, 157.11, 156.25, 151.18, 150.70, 143.68, 143.35, 141.63, 139.38, 138.46, 138.05, 130.15, 129.75, 128.50, 128.03, 127.40, 127.13, 126.91, 123.57, 122.62, 120.19, 61.07, 57.45, 54.11, 25.48; MS (FAB^+ in *meta*-Nitrobenzylalkohol (mNBA) als Matrix): m/z 2128.4 ($M^+ - \text{BF}_4^-$, erwartetes Isotopenmuster), 2041.1 ($M^+ - 2\text{BF}_4^-$), 1953.7 ($M^+ - 3\text{BF}_4^-$), 1021.1 ($M^{2+} - 2\text{BF}_4^-$), 933.1 ($M^+ - 2 - 2\text{Cu} - 4\text{BF}_4^-$), 869.3 ($M^+ - 2 - 3\text{Cu} - 2\text{BF}_4^-$), 725.1 ($M^+ - 2 - 4\text{Cu} - 4\text{BF}_4^-$), 661.1 ($M^+ - 2 - \text{phen} - 4\text{Cu} - 4\text{BF}_4^-$); MS (Electrospray(ES⁺) in $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 1/1 Gramicidin als interner Standard: m/z 1020.2 (2(2) + 2Cu + BF_4^-), 869.8 (2(2) + 2Cu), 651.9 (2(2) + 4Cu + BF_4^-), 467.1 (2(2) + 4Cu); korrekte C,H,N-Analyse für $[\text{C}_{104}\text{H}_{84}\text{N}_{20}\text{Cu}_4](\text{BF}_4)_4$ ($M_r = 2215.30$).$

Komplex **5**: Zu einer gerührten Lösung des Makrocyclus **2** (0.100 g, 0.124 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von AgCF_3SO_3 (0.080 g, 0.311 mmol) in 5 mL wasserfreiem CH_3CN getropft. Nach 8 h wurde die Lösung über Celite filtriert und auf ca. 2–3 mL eingengegnet. Durch langsame Diffusion von Ether in die Lösung entstand ein weißer Niederschlag, der aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert wurde. **5** wurde dabei in Form lichtempfindlicher Mikrokristalle erhalten (Ausbeute 70 %). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} [nm] (ϵ) = 302 (sh, 20700), 278.1 (52400), 231.3 (54000); $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, 25 °C): $\delta = 8.53$ (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz), 7.99 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz), 7.83 (d, 8H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.6$ Hz), 7.72 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz), 7.66 (d, 8H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.3$ Hz), 7.60 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz), 7.47 (d, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.9$ Hz), 7.38 (t, 4H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.6$ Hz), 6.73 (d, 8H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.1$ Hz), 3.99 (ABq, 8H, $J_{\text{AB}} = 13.0$ Hz, $\Delta\nu = 141.1$ Hz), 3.58 (ABq, 8H, $J_{\text{AB}} = 15.1$ Hz, $\Delta\nu = 42.2$ Hz), 3.02 (ABq, 8H, $J_{\text{AB}} = 14.6$ Hz, $\Delta\nu = 199.7$ Hz), 3.00 (s, 12H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

(50.3 MHz, $[D_3]$ Acetonitril, 25 °C): δ = 160.67, 160.34, 157.36, 155.99, 151.41, 151.07, 143.84, 143.02, 140.65, 140.04, 139.58, 138.03, 128.12, 127.37, 126.97, 126.12, 125.82, 125.02, 124.21, 123.78, 121.41, 121.12, 66.71, 63.87, 63.09, 28.18. MS (FAB⁺ in mNBA as Matrix): m/z 2493.1 ($M^+ - CF_3SO_3$, erwartetes Isotopenmuster), 2344.1 ($M^+ - 2CF_3SO_3$), 2195.1 ($M^+ - 3CF_3SO_3$), 1171.0 ($M^{2+} - 2CF_3SO_3$), 1024.4 ($M^+ - 2 - 2Ag - 4CF_3SO_3$); MS (ES⁺ in H_2O/CH_3CN 1/1): m/z 1171.9 (2(2) + 4Ag + 2CF₃SO₃), 511.1 (2(2) + 4Ag), 707.2 ((2) - phen + Ag), 407.0 (2(2) - 2phen + 4Ag); korrekte C,H,N-Analyse für $[C_{104}H_{84}N_{20}Ag_4](CF_3SO_3)_4$ (M_r = 2641.62).

Eingegangen am 28. Januar 1993 [Z 5836]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319, zit. Lit.
- [2] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180.
- [3] J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097.
- [4] A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490–1492; C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440–7451.
- [5] M.-T. Youinou, R. Ziessl, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144–2148.
- [6] S. Rütimann, C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4230–4237.
- [7] G. R. Newkome, K. J. Theriot, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, G. R. Naker, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1766–1769.
- [8] G. R. Newkome, S. Pappalardo, V. K. Gupta, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4848–4851, zit. Lit.
- [9] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Polslethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215–3218.
- [10] M.-T. Youinou, J. A. Osborn, J.-P. Collin, P. Lagrange, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 453–461.
- [11] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838–840.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **4** als Perchlorat ($C_{104}H_{84}N_{20}O_{16}Cl_4Cu_4$, M = 2265.9; tiefrote Kristalle (0.150 × 0.150 × 0.120 mm³); monoklin, Raumgruppe $C2/c$ mit a = 28.627(8), b = 13.222(4), c = 28.097(8) Å, β = 91.96(2) $^\circ$, V = 10629.7 Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ver.}}$ = 1.416 g cm⁻³, $F(000)$ = 4640, μ = 24.19 cm⁻¹. Ein für die Strukturanalyse geeigneter Kristall wurde in einem gekühlten Schälchen aussortiert und unmittelbar nach der Entnahme aus der Mutterlauge montiert. Auf einem Philips-PW1100/16-Diffraktometer wurden bei –100 °C unter Verwendung von Ni-gefilterter Cu-K α -Strahlung, λ = 1.5418 Å ($\theta/2\theta$ -Scan, $6^\circ < 2\theta < 102^\circ$) 6172 Intensitäten aufgenommen. Die systematischen Auslösungen sowie E-Statistik und N2-Test deuteten auf die Raumgruppe $C2/c$ hin. Die erfolgreiche Lösung der Struktur und die Verfeinerung bestätigten die Raumgruppe. Die Struktur wurde durch Kombination von Patterson-, Differenz-Fourier- und Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gelöst. R = 0.0696, R_w = 0.0930 für 3266 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und 677 Variable. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771–773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733–735.
- [14] a) R. G. Vranka, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4270–4271; b) A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, A. Camus, N. Marsich, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1126–1128, zit. Lit.

Elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Vinylindolen**

Von Olaf Wiest und Eberhard Steckhan*

Elektronentransfer (ET) ist eine der wichtigsten Elementarreaktionen in der Chemie^[1]. Die mechanistisch-theoretische Untersuchung von ET-Reaktionen erlebte in den letzten 15 Jahren eine stürmische Renaissance, die zuletzt zur Verleihung des Chemie-Nobel-Preises 1992 an R. Marcus

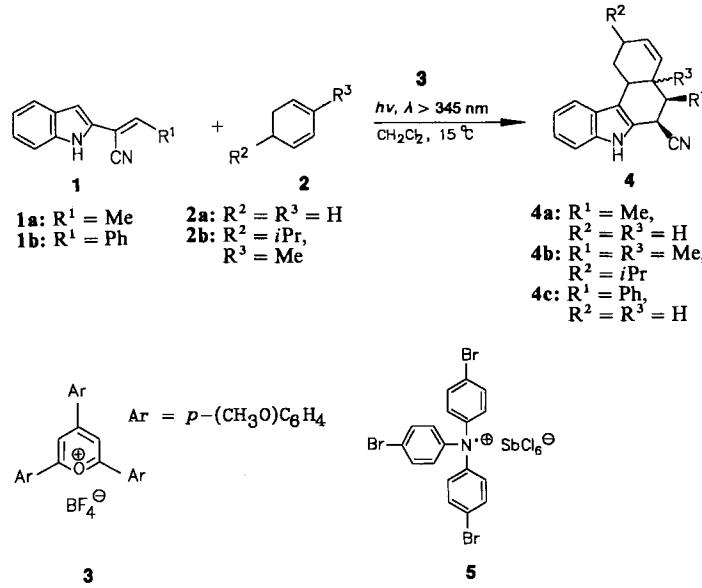
[*] Prof. Dr. E. Steckhan, Dipl.-Chem. O. Wiest
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ste 227/14-2), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Herrn Prof. Dr. G. P. Kreishman, University of Cincinnati, USA, danken wir für die Aufnahme von NMR-Spektren.

führte. Reaktionen, die mit Neutralmolekülen nicht oder zu langsam ablaufen, lassen sich in bestimmten Fällen durch Einbau eines Elektronentransfer-Schritts durchführen. So können [4 + 2]-Cycloadditionen zweier elektronenreicher Edukte durch Überführung eines Reaktionspartners in das Radikalkation initiiert werden. Nach der Cycloaddition auf der Stufe des Radikalkations schließt ein Rückelektronentransfer die Reaktionssequenz ab. Die Reaktionen werden also durch Elektronentransfer im Sinne einer Redoxumpolung katalysiert. Das Synthesepotential solcher Reaktionen wurde aber erst in den letzten Jahren systematisch erforscht^[2].

Auf die Bedeutung von 2-Vinylindolen als Bausteine für die Synthese von Indolalkaloiden ist bereits mehrfach hingewiesen worden^[3]. Verbindungen des Typs **1** sind nach einem von S. Blechert et al. entwickelten Verfahren leicht und in großer Variationsbreite zugänglich. Ihre Verwendung als 4π-Elektronen-Komponente in Diels-Alder-Reaktionen ist jedoch nur mit sehr elektronenarmen Dienophilen unter teilweise drastischen Bedingungen möglich^[4]. Uns gelangen nun erstmals elektronentransferkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen von **1** mit elektronenreichen Dienophilen in guten bis zufriedenstellenden Ausbeuten und unter milden Bedingungen.

Ausgehend von unseren Untersuchungen über photoelektronentransfer(PET)-katalysierte Cycloadditionen an Indol^[5] wollten wir klären, ob Verbindungen des Typs **1** als Dien oder als Dienophil reagieren. Hierzu wurde **1a** mit 1,3-Cyclohexadienen **2** unter PET-Bedingungen umgesetzt. Als bereits in katalytischen Mengen effiziente Elektronentransferkatalysatoren haben sich Triarylpyryliumsalze wie **3** bewährt^[2b, 5, 6]. Mit **2a** bildete sich glatt das Cycloaddukt **4a**, d.h. **1a** reagierte als Dien. Bei Verwendung des chiralen Dienophils (*5R*)-**2b** wurde (*R*)-konfiguriertes **4b** als einziges Isomer isoliert. Als Nebenreaktion tritt die bereits



bekannte^[7], ebenfalls PET-katalysierte Dimerisierung der 1,3-Cyclohexadiene auf. Alternativ kann die Reaktion, allerdings mit schlechteren Ausbeuten, durch thermischen Elektronentransfer mit Tris(4-bromphenyl)aminiumhexachloroantimonat **5**^[8] induziert werden. Analog reagierte das Indol **1b** (Tabelle 1).

Aus früheren Untersuchungen^[6] ist bekannt, daß die Oxidationspotentiale $E_p(\text{Ox})$ der Edukte nicht mehr als etwa 500 mV differieren dürfen, damit eine Cycloaddition statt-