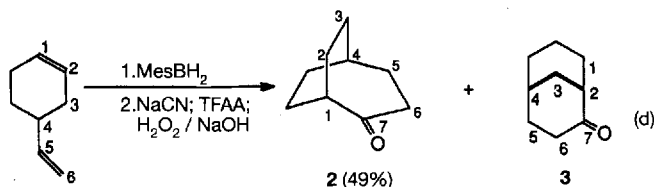
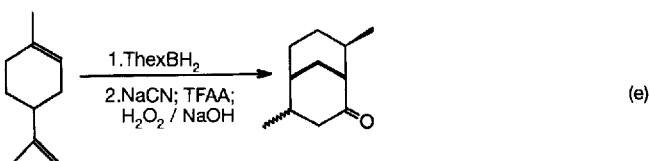


wegen zugänglich^[9, 10] erweitert den präparativen Wert der Cyanoboratreaktion und ähnlicher Umsetzungen erheblich.

Die Cyclohydroborierung und nachfolgende Verdrängung des Boratoms durch eine Carbonylgruppe ist eine wichtige Reaktion^[3]. Sie läßt sich einfach durch Hydroborierung mit Mesitylboran und nachfolgende Cyanoboratreaktion erreichen, wie die Umsetzung von Vinylcyclohexen zum bicyclischen Keton **2** zeigt. Dabei tritt das ebenfalls mögliche Produkt **3** lediglich in Spuren auf [Gl. (d)]. Die entsprechende Reaktion mit Thexylboran ergab



etwa die gleiche Ausbeute an Keton, allerdings zu etwa gleichen Teilen aus **2** und **3** bestehend. Ausgehend von Limonen gelang die Cyanoboratreaktion mit Thexylboran^[3] [Gl. (e)], nicht dagegen mit Mesitylboran. Das mag daran liegen, daß sich Thexyl-

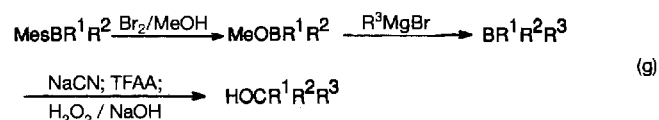


boran für die Hydroborierung stärker gehinderter Alkene besser eignet als Mesitylboran. Thexylboran bietet also zumindest in dieser Hinsicht einen gewissen Vorteil gegenüber Mesitylboran.

Anschließend untersuchten wir die Verdrängung der Mesitylgruppe aus Dialkylmesitylboranen und entdeckten dabei zwei ungewöhnliche und hochselektive Synthesewege, die Mesitylboran in präparativer Hinsicht noch interessanter machen. Durch Zugabe von Brom in Methanol zum Dialkylmesitylboran [Gl. (f)] wurde die Mesitylgruppe abgespalten, und es entstanden Brommesitylen und Dialkylmethoxyborane, deren Oxidation wiederum zu den entsprechenden Alkoholen in Gesamtausbeuten von 82 bis 87 % führte. Noch wichtiger ist jedoch die Tatsache, daß

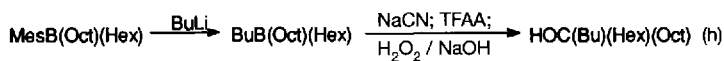


man die als Zwischenstufen auftretenden Dialkylmethoxyborane direkt mit einem Grignard-Reagens umsetzen und dabei zu Organoboranen mit drei verschiedenen, auch ausschließlich primären Alkylgruppen gelangen kann. Diese wiederum können leicht zu den entsprechenden tertiären Alkoholen^[11] umgesetzt werden [Gl. (g)]. Für $\text{R}^1 = n\text{-Octyl}$, $\text{R}^2 = n\text{-Hexyl}$, $\text{R}^3 = n\text{-Butyl}$



beträgt die Gesamtausbeute an Carbinol 69 %, bezogen auf MesBH_2 . Damit ist dieser Syntheseweg für seine sieben Reaktionsschritte sehr effizient.

Die Mesitylgruppe kann aber auch durch direkte Reaktion mit Alkyl- oder Aryllithium abstrahiert werden [Gl. (h)]. Das dabei entstandene Butylhexyloctylboran wurde auf dem Cyanoboratweg in 78 % Ausbeute zum entsprechenden tertiären Alkohol umgesetzt, was zeigt, daß die Alkylgruppen kaum, wenn über-



haupt, ausgetauscht werden. Die Mesitylgruppe, die wahrscheinlich als Mesityllithium abgespalten wird, konnte in 88 % Ausbeute als Mesitylen wiedergewonnen werden.

Nach unseren Untersuchungen ist Mesitylboran also leicht zugänglich, und sein Verhalten in der Hydroborierung sowie die Eigenschaften der daraus gewonnenen Organoborane sollten es zu einem nützlichen Reagens in der Organischen Chemie machen.

Eingegangen am 13. November 1993 [Z 6500]

- [1] A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown, *Borane Reagents*, Academic Press, London, 1988.
- [2] E. Negishi, H. C. Brown, *Synthesis* **1980**, 153.
- [3] A. Pelter, K. Smith, M. G. Hutchings, K. Rowe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 129.
- [4] H. C. Brown, E. Negishi, *Synthesis* **1972**, 196.
- [5] A. Pelter, B. Singaram, L. Warren, J. W. Wilson, *Tetrahedron* **1993**, 49, 2965.
- [6] A. Pelter, K. Smith, D. Buss, Zhao Jin, *Heteroat. Chem.* **1992**, 3, 275.
- [7] A. Pelter, S. Singaram, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1433.
- [8] M. Srebnik, T. E. Cole, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5051.
- [9] S. U. Kulkarni, H. D. Lee, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4542.
- [10] G. Zweifel, N. R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5919.
- [11] A. Pelter, M. G. Hutchings, K. Rowe, K. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 138.

Ein gemischtvalenter, unsymmetrischer $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex mit einem terminalen Phenolato-liganden als Modell für das aktive Zentrum violetter saurer Phosphatasen**

Elisabeth Bernard, William Moneta, Jean Laugier, Sylvie Chardon-Noblat, Alain Deronzier, Jean-Pierre Tuchagues und Jean-Marc Latour*

Violette saure Phosphatasen (PAP) sind Nicht-Häm-Proteine, deren aktiviertes Zentrum zwei Eisenatome enthält; sie katalysieren die Hydrolyse von aktivierten Phosphorsäureestern^[1]. Zwei Zustände der Dieisen-Einheit sind bereits charakterisiert worden, und zwar das oxidierte inaktive $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zentrum sowie die reduzierte aktive $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Einheit. Die Dieisen(II)-Einheit

[*] Dr. J.-M. Latour, E. Bernard, Dr. W. Moneta
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Laboratoire de Chimie de Coordination, C.E.N.G.
F-85 X 38041 Grenoble Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 76885090
J. Laugier
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée
Laboratoire Structures, C.E.N.G., Grenoble
Dr. S. Chardon-Noblat, Dr. A. Deronzier
Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox
Université Joseph Fourier, Grenoble

Prof J.-P. Tuchagues
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse

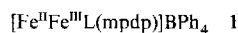
[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 1194 und GDR Métalloprotéines) gefördert.

des Proteins ist instabil und gibt bei der Reduktion des oxidierten Proteins mit Dithionit Fe^{II} -Ionen ab^[1]. Bisher konnte noch keine Kristallstrukturanalyse eines PAP-Enzyms durchgeführt werden; EXAFS^[2] und NMR^[3]-Untersuchungen deuten jedoch an, daß das Fe_2 -Zentrum wie bei der Ribonucleotid-Reduktase von vielen O-Atomen umgeben ist^[4]. In der reduzierten Form ist ein verbrückender Hydroxoligand nachgewiesen worden, aber welche Gruppen im oxidierten Zentrum als Brücke fungieren, ist noch nicht geklärt^[1, 5]. Kennzeichnend für diese Phosphatasen ist ein Tyrosinrest, der an eines der Eisenatome gebunden ist. Dies wird durch den Charge-Transfer-Übergang vom Tyr-Rest zum Fe^{III} -Zentrum bei 550 nm im oxidierten Protein, der auch Ursache für die violette Farbe ist, bestätigt. Durch eine Einelektronenreduktion verschiebt sich diese Charge-Transfer-Bande zu 510 nm, behält jedoch die gleiche Intensität bei, was die Koordination des Tyr-Rests an ein Fe^{III} -Ion belegt.

Bisher hat man auf zwei Arten versucht, das aktive Zentrum von PAP zu modellieren: Um die Koordination des Tyrosinrests nachzuahmen, sollte zum einen ein zweikerniger Eisen(III)-Komplex mit einem Phenolatoliganden hergestellt werden. Es entstand jedoch ein symmetrischer Komplex, in dem an jedes Fe^{III} -Ion ein Phenolatoligand gebunden ist^[6]. Zum anderen glückte in einigen Fällen der Einbau von Phosphatbrücken in μ -Oxid-eisen(III)-Einheiten^[7] und in gemischtvalente $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe mit μ -Phenolatoliganden, die vier Pyridinringe enthalten^[8]. In allen Fällen werden jedoch symmetrische Komplexe gebildet.

Wir beschreiben hier die Struktur und die magnetischen Eigenschaften des ersten unsymmetrischen gemischtvalenten $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexes **1**. Darüber hinaus kann dieser Komplex die Koordination eines terminalen Tyrosinrests an das Dieisenzentrum der PAP-Enzyme nachahmen. **1** wurde von dem neuen unsymmetrischen siebenzähligen Liganden H_2L abgeleitet, der durch die Einführung von zwei unterschiedlichen komplexierenden „Arme“ – Bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl und (2-Pyridylmethyl)(2-hydroxyphenyl)aminomethyl – in die *ortho*-Positionen von *p*-Kresol^[9] entsteht. Außerdem kann durch die elektrochemische Untersuchung von **1** die Instabilität der reduzierten Dieisen(II)-Form der PAP-Enzyme erklärt werden.

Die Reaktion eines Äquivalents H_2L mit zwei Äquivalenten $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und einem Äquivalent Dinatrium-1,3-benzoldipropionat (Na_2mpdp) ergibt eine violette Lösung, aus der bei Zugabe von Natriumtetraphenylborat ein violetter Niederschlag von **1** ausfällt. Die Elementaranalyse von **1** zeigt, daß es sich um



einen gemischtvalenten Komplex der angegebenen Zusammensetzung handelt, was durch die magnetischen Untersuchungen am Festkörper bestätigt wird. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Ethanol erhält man für die Kristallstrukturanalyse geeignete violette Einkristalle^[10]. Die Struktur von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Komplex besteht aus diskreten Dieisenkomplex-Kationen und Tetraphenylborat als Gegenionen. Die beiden Eisenzentren sind unterschiedlich koordiniert. Das Fe^{I} -Ion ist von einem verzerrten N_3O_3 -Oktaeder umgeben; drei Stickstoffatome der koordinierenden „Arme“ von **L**, zwei Sauerstoffatome der zwei Carboxylatgruppen von **mpdp** und das Sauerstoffatom des Kresolatoliganden sind an das Fe^{I} -Zentrum gebunden. Das Fe^{II} -Ion weist eine N_2O_4 -Umgebung auf, bestehend aus zwei Stickstoffatomen des anderen „Arms“ von **L**, zwei Sauerstoffatomen der zwei Carboxylatgruppen von **mpdp**, einem des Kresolatoliganden und einem Sauerstoffatom der endständigen Phenolatgruppen (endständig in bezug auf die Koordination an ein Fe-Zentrum und auf das Ligandensystem). Die beiden Eisenatome werden von den zwei Carboxylatgrup-

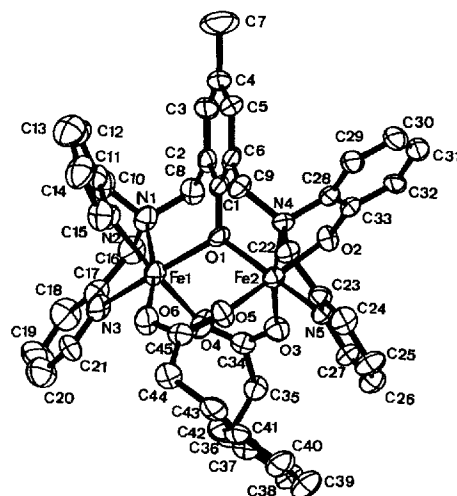
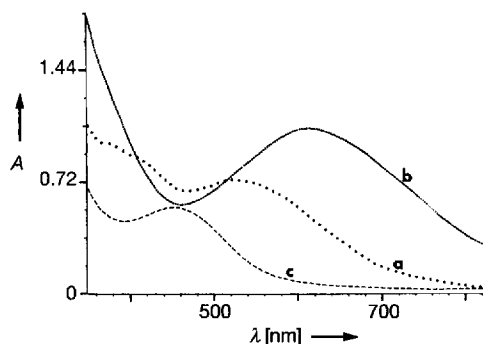


Abb. 1. Struktur des Kations $[\text{Fe}_2\text{L}(\text{mpdp})]^+$ von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{Fe}^{\text{I}} \cdots \text{Fe}^{\text{II}}$ 3.417(1), $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{I}}$ 2.073(3), $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{II}}$ 2.037(3), $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{IV}}$ 2.178(4), $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-N}^{\text{I}}$ 2.238(5), $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-N}^{\text{II}}$ 2.170(4), $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-N}^{\text{III}}$ 2.118(4), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{I}}$ 1.949(3), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{II}}$ 1.936(3), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{III}}$ 2.053(3), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{V}}$ 1.965(4), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}^{\text{IV}}$ 2.244(4), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}^{\text{V}}$ 2.147(5); $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{I}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ 116.4.

pen und vom Sauerstoffatom des Kresolats verbrückt. Der Fe-Fe-Abstand beträgt 3.417 Å und stimmt sehr gut mit den Abständen überein, die für symmetrische Bis- μ -carboxylato- μ -phenolato-Komplexe (3.39(3) Å)^[11] und für reduziertes Uteroferrin (3.52 Å) aus EXAFS-Daten^[2] bestimmt wurden. Erwähnenswert ist die stark asymmetrische Fe-O-Fe-Einheit; der $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}^{\text{I}}$ -Abstand ist beispielsweise 0.124 Å kürzer als der $\text{Fe}^{\text{I}}\text{-O}^{\text{I}}$ -Abstand. Da diese Tendenz auch für die anderen Metall-Ligand-Abstände beobachtet wird, kann man daraus schließen, daß die Elektronen an den beiden Eisen-Ionen lokalisiert sind; das Fe^{II} -Zentrum liegt somit als dreiwertiges, das Fe^{I} -Zentrum als zweiwertiges Ion vor.

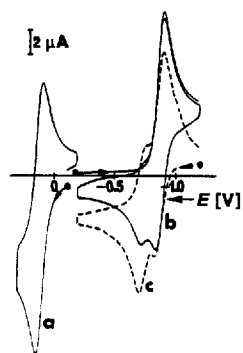
Auf die Lokalisierung der Elektronen in festem **1** deuten auch die Mößbauer-Spektren hin (im Bereich von 300–80 K), die bei 80 K zwei durch Quadrupol-Wechselwirkungen aufgespaltene Dubletts mit Isomerieverschiebungen von 0.490 bzw. 1.124 mm s^{-1} (bezogen auf metallisches Eisen bei Raumtemperatur), einer Aufspaltung von 0.594 bzw. 2.376 mm s^{-1} und relativen Flächenanteilen von 50.6 bzw. 49.4% aufweisen. Das erste Dublett ist zweifellos dem dreiwertigen Fe^{II} -Zentrum, das zweite dem zweiwertigen Fe^{I} -Zentrum zuzuordnen. Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden für PAP-Enzyme erhalten. Die magnetischen Eigenschaften von **1** wurden in einem Temperaturbereich von 2–300 K bestimmt. Das Produkt aus molarer Suszeptibilität und Temperatur beträgt 6.8 μ_B bei 300 K und nimmt mit der Temperatur bis auf 5.4 μ_B bei 100 K leicht ab. Danach fällt es stärker und erreicht ca. 0.4 μ_B bei 2 K. Dieses Verhalten ist mit einer mäßigen antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Fe^{II} - und Fe^{III} -Zentren in Einklang. Die Gleichung, die durch Anwendung des Heisenbergschen Spin-Hamilton-Operators $\mathcal{H} = -2JS_1S_2$ mit dem Spinpaar $S_1 = 5/2$ und $S_2 = 2$ abgeleitet wurde, wurde an die Daten angepaßt. Die besten Ergebnisse wurden mit den Werten $g = 2.0$ und $J = -3.8 \text{ cm}^{-1}$ erzielt^[12]. Diese Austauschwechselwirkung stimmt besser mit den berechneten Werten des Phosphatderivats ($J = -3.0 \text{ cm}^{-1}$) als mit den ermittelten Werten der unkomplexierten Form von PAP aus Schweineuterus überein^[13].

Die elektrochemischen Eigenschaften von **1** wurden in Acetonitril mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat untersucht. In diesem Medium weist das Elektronenabsorptionsspektrum drei Banden im Bereich von 300 bis 800 nm auf: bei 374 nm ($\epsilon \approx 2200$), 405 nm ($\epsilon \approx 2000$) und 535 nm ($\epsilon \approx 1700$) (Abb. 2, Kurve a).

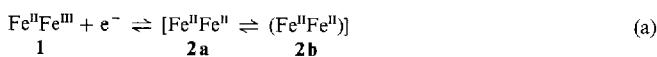


Der Vergleich des Spektrums mit denen von Komplexen mit μ -Phenolatoliganden führt dazu, die Banden bei 405 und 535 nm von **1** vorläufig den Charge-Transfer-Übergängen von der terminalen und der verbrückenden Phenolatgruppe zum Fe^{III} -Ion und die Bande bei 374 nm einem Charge-Transfer-Übergang vom Fe^{II} -Ion zu den Pyridingruppen zuzuschreiben^[11].

Im Cyclovoltammogramm von **1** (Abb. 3, Kurve a) wird eine reversible Oxidationswelle bei $E_{1/2} = 0.12$ V beobachtet. Die coulometrische Analyse ergab, daß dieser Prozeß einem Elektronentransfer und damit dem Übergang $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$, also der Oxidation des Fe^{II} -Ions, zugeordnet werden kann. Die



Lösung der oxidierten Verbindung zeigt eine intensive Charge-Transfer-Bande bei 618 nm ($\epsilon \approx 2600$; Abb. 2, Kurve b). Das Reduktionsverhalten von **1** ist wesentlich komplizierter: Die Reduktion ist bei $E_{1/2} = -0.88$ V reversibel, aber nach dieser Reduktion tritt eine weitere Welle bei etwas weniger negativem Potential $E_{1/2} = -0.72$ V auf (Abb. 3, Kurve b). Bei der vollständigen elektrochemischen Reduktion von **1** bei -1.2 V wird ein Elektron pro Molekül aufgenommen, und in der erhaltenen Lösung sind zwei $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Spezies im Verhältnis von ca. 1:1 nachweisbar (Abb. 3, Kurve c). Das Elektronenspektrum der reduzierten Lösung zeigt eine Absorption bei 452 nm ($\epsilon \approx 1100$). Bei der Reoxidation der reduzierten Lösung sowohl bei -0.45 als auch bei -0.8 V (dem Potential, bei dem eigentlich nur die leichter oxidierbare Spezies oxidiert werden sollte), gewinnt man die Ausgangslösung zurück. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß zwei $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindungen **2**, die im Gleichgewicht miteinander stehen, gebildet werden, wobei **2b** durch eine chemische Umwandlung aus **2a** entsteht [Gl. (a)].



- Hydroxymethylgruppe mit Thionylchlorid; 6) Aminierung mit (2-Hydroxyphenyl)(2-pyridylmethyl)amin. Massenspektrum (FAB⁺, Dichlormethan/Nitrobenzylalkohol): 532 (M - H⁺).
- [10] Kristallstrukturdaten von **1**: monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*a*, *a* = 22.038(9), *b* = 16.195(8), *c* = 16.536(7) Å, β = 97.26°, *Z* = 4, *V* = 5854.5 Å³, Meßtemperatur 294 K, MoK_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å), 14375 symmetrieabhängige Reflexe, 6583 mit *F* > 4σ(*F*), *R* = 0.052, *R*_w = 0.042, Strukturlösung durch Direkte Methoden, H-Atome auf berechneten Positionen. 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.
- [11] a) A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6183; b) M. S. Mashuta, R. J. Webb, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1989**, *111*, 2745.
- [12] In den Fällen, in denen das Austauschintegral *J* genauso klein ist wie hier, liegt der Parameter der Kristallfeldaufspaltung des Fe^{II}-Ions in derselben Größenordnung und muß berücksichtigt werden. Folglich ergibt der Heisenbergsche Spin-Hamilton-Operator nur eine grobe Abschätzung von *J*. Eine umfassende Behandlung der Feld- und Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von **1** wird demnächst veröffentlicht.
- [13] E. P. Day, S. S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. J. Bonvoisin, R. H. Sands, L. Que, *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 15561.
- [14] A. S. Borovik, M. P. Hendrich, T. R. Holman, E. Münck, V. Papaefthymiou, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6031.
- [15] Vergleicht man **1** mit den Komplexen mit *μ*-Phenolatoligandensystemen, die vier Pyridinringe enthalten, so ist der Eisen(III)-Zustand um 0.28 V stabilisiert, während der Eisen(II)-Zustand um 0.58 V destabilisiert wird. Daraus ergibt sich, daß der gemischvalente Zustand von **1** einen größeren Stabilitätsbereich Δ*E* = 1.0 V (**1**) vs. ca. 700 mV (andere Komplexe) hat.
- [16] R. H. Beer, W. B. Tolman, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4557.

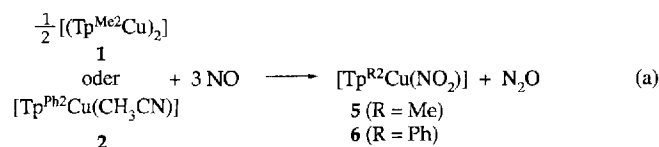
Durch Cu-Komplexe vermittelte reduktive Disproportionierung von NO: Nachahmung der Bildung von N₂O durch Kupferproteine und Heterogenkatalysatoren**

Christy E. Ruggiero, Susan M. Carrier und William B. Tolman*

Die durch Kupfer-Ionen vermittelte Reduktion von Stickstoffmonoxid NO zu Distickstoffmonoxid N₂O oder N₂ spielt bei der biologischen Denitrifizierung, bei der anaerobe Organismen Stickstoffoxide als Elektronenacceptoren in ihrem Metabolismus nutzen, eine wichtige Rolle^[1] und ist weiterhin bei heterogenkatalytischen Verfahren zur Eindämmung der Umweltverschmutzung von Bedeutung^[2]. Mechanistische Untersuchungen legen Cu-NO-Wechselwirkungen bei der Bildung von N₂O und/oder N₂ durch Metalloenzyme (z.B. die Nitrit-Reduktase^[3]) sowie durch Heterogenkatalysatoren (z.B. Kupfer-haltige Zeolithe^[4]) nahe. Über die Chemie von CuN_xO_y-Verbindungen weiß man zu wenig, um die Plausibilität der postulierten Reaktionswege tatsächlich beurteilen zu können^[5]. Aus diesem Grund synthetisierten und untersuchten (Struktur, Elektronenstruktur) wir einkernige Nitrosylkupfer-Komplexe des Typs [Tp^{RR'}Cu(NO)] (R = *t*Bu, R' = H oder R = R' = Ph; Tp^{RR'} bezeichnet das Tris(1-pyrazolyl)hydridoborat-Anion, R und R' sind die Substituenten in 3- bzw. 5-Stellung am Pyrazolring^[6]),

die die ersten Analogiebeispiele aus der Molekülchemie für die Bindung von NO an einzelne Kupfer-Ionen in Proteinen und Zeolithen darstellen^[7]. Diese neuartigen Verbindungen wurden reversibel bei der Reaktion geeigneter [Tp^{RR'}Cu]-Komplexe mit gasförmigem NO gebildet. In Gegenwart von einem Überschuß an NO bei gleichzeitiger Abwesenheit von Sauerstoff und Liganden wie CH₃CN und CO ist [Tp^{*t*BuH}Cu(NO)] in Lösung länger als einen Tag stabil. Wir berichten hier, daß die aus Cu^I-Komplexen der sterisch weniger anspruchsvollen Liganden Tp^{Ph2} und Tp^{Me2} in Gegenwart eines Überschusses an NO (1 atm) zunächst gebildeten NO-Addukte zu Nitritkupfer(II)-Komplexen und N₂O reagieren; diese mit einer Reduktion gekoppelte Disproportionierung ahmt mögliche, durch Kupfer-Ionen vermittelte Wege der N₂O-Bildung in biologischen und heterogenkatalytischen Systemen nach.

Setzt man farblose Lösungen von **1**^[8] oder **2**^[9] in CH₂Cl₂ einem Überschuß an NO (1 atm) aus, so werden rasch (in weniger als 5 min) die Gleichgewichtskonzentrationen an [Tp^{R2}Cu(NO)] **3** (R = Me) bzw. **4** (R = Ph) gebildet. Die Nitrosylkomplexe wurden elektronenspektroskopisch anhand ihrer charakteristischen Metall-Ligand-Charge-Transfer-Banden bei 494 bzw. 478 nm identifiziert^[7]. Beim Aufbewahren wurden die NO-gesättigten Lösungen von **3** bzw. **4** unter Abgabe je eines Äquivalents N₂O [laut GC 90–95% Ausbeute bezüglich Kupfer; Gl. (a)] grün bzw. gelb. Die laut UV/VIS- und EPR-Spektroskopie quantita-



tiv gebildeten farbigen Produkte wurden spektroskopisch durch Vergleich mit auf anderem Wege erhaltenen Referenzsubstanzen als die Nitritkomplexe **5** (R = Me) bzw. **6** (R = Ph) identifiziert. Wird ¹⁵N¹⁸O mit **1** umgesetzt, entsteht überwiegend das vollständig isotonenmarkierte Produkt^[10]; dies spricht gegen eine Beteiligung anderer stickstoff- oder sauerstoffhaltiger Spezies (z.B. mögliche Verunreinigungen wie N₂, N₂O oder O₂) an der Reaktion und bestätigt, daß sowohl N₂O als auch NO₂⁻ aus NO gebildet werden. Obwohl die Disproportionierung von NO in der Chemie anderer Übergangsmetalle bekannt ist^[11], gibt es unseres Wissens kein gut untersuchtes Beispiel für eine derartige durch Kupferkomplexe vermittelte Reaktion^[12].

Eine Röntgenstrukturuntersuchung von **5** ergab, daß das Nitrit-Ion symmetrisch über die beiden Sauerstoffatome an das quadratisch-pyramidal koordinierte Cu^{II}-Ion gebunden ist (Abb. 1 oben)^[13]. Die Koordinationsgeometrie von **5** unterscheidet sich von der des analogen Komplexes [Tp^{*t*BuH}Cu(NO₂)]^[5b] (zum Vergleich in Abb. 1 unten dargestellt), dessen Cu^{II}-O(Nitrit)-Bindungen verschieden lang sind und der eine verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur aufweist. Die völlig anderen EPR-spektroskopischen Eigenschaften beider Komplexe spiegeln diese Strukturunterschiede wider, die vermutlich auf sich unterscheidende sterische Einflüsse der Tp-Substituenten beruhen; das Signal von **5** ist axial (*g*_⊥ = 2.09, *g*_{||} = 2.32, *A*_{||} = 128 G, *A*_⊥ = 14 G), das von [Tp^{*t*BuH}Cu(NO₂)] hingegen eindeutig rhombisch^[5b]. Jeder dieser beiden Komplexe könnte ein Modell für das Substrataddukt des Monokupfer-Zentrums von Nitrit-Reduktasen^[5b, 14] sein. Die beobachteten Unterschiede zwischen diesen synthetischen Enzym-Analoga, beispielsweise die Orientierung des Nitrit-Ions und/oder die Ko-

[*] Prof. W. B. Tolman, C. E. Ruggiero, S. M. Carrier
Department of Chemistry, University of Minnesota
207 Pleasant St. S. E., Minneapolis, MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/626-7541

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM47365), dem Searle Scholars Program/Chicago Community Trust, der National Science Foundation (National Young Investigator Award) und der University of Minnesota gefördert. Wir danken Professor Doyle Britton für die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **5**.