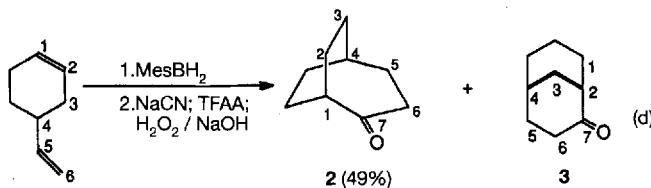
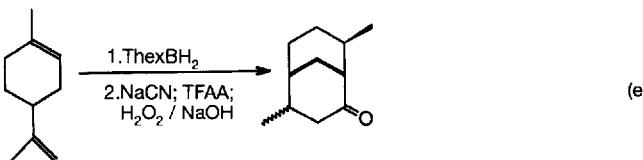


wegen zugänglich<sup>[9, 10]</sup>) erweitert den präparativen Wert der Cyanoboratreaktion und ähnlicher Umsetzungen erheblich.

Die Cyclohydroborierung und nachfolgende Verdrängung des Boratoms durch eine Carbonylgruppe ist eine wichtige Reaktion<sup>[3]</sup>. 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<sup>[3]</sup> [Gl. (e)], nicht dagegen mit Mesitylboran. Das mag daran liegen, daß sich Thexyl-

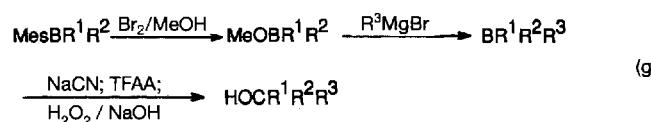


boran für die Hydroborierung stärker gehinderter Alkene besser eignet als Mesitylboran. Thexylboran bietet also zumindest in dieser Hinsicht einen gewissen Vorteil gegenüber Mesitylboran.

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

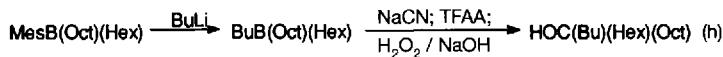


man die als Zwischenstufen auftretenden Dialkylmethoxyborane direkt mit einem Grignard-Reagens umsetzen und dabei zu Organoboranen mit drei verschiedenen, auch ausschließlich primären Alkylgruppen gelangen kann. Diese wiederum können leicht zu den entsprechenden tertiären Alkoholen<sup>[11]</sup> umgesetzt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



beträgt die Gesamtausbeute an Carbinol 69 %, bezogen auf MesBH<sub>2</sub>. 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 Mesyllithium 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. Srebrik, 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 Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>-Komplex mit einem terminalen Phenolatoliganden 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<sup>[1]</sup>. Zwei Zustände der Dicisen-Einheit sind bereits charakterisiert worden, und zwar das oxidierte inaktive Fe<sup>III</sup>Fe<sup>III</sup>-Zentrum sowie die reduzierte aktive Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>-Einheit. Die Dicisen(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-38 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

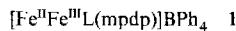
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 1194 und GDR Métalloprotéines) gefördert.

des Proteins ist instabil und gibt bei der Reduktion des oxidierten Proteins mit Dithionit  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen ab<sup>[1]</sup>. Bisher konnte noch keine Kristallstrukturanalyse eines PAP-Enzyms durchgeführt werden; EXAFS-<sup>[2]</sup> und NMR-<sup>[3]</sup>-Untersuchungen deuten jedoch an, daß das  $\text{Fe}^{\text{2}}$ -Zentrum wie bei der Ribonucleotid-Reduktase von vielen O-Atomen umgeben ist<sup>[4]</sup>. In der reduzierten Form ist ein verbrückender Hydroxoligand nachgewiesen worden, aber welche Gruppen im oxidierten Zentrum als Brücke fungieren, ist noch nicht geklärt<sup>[1, 5]</sup>. 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  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -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  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -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 Phenolatliganden hergestellt werden. Es entstand jedoch ein symmetrischer Komplex, in dem an jedes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion ein Phenolatligand gebunden ist<sup>[6]</sup>. Zum anderen glückte in einigen Fällen der Einbau von Phosphatbrücken in  $\mu$ -Oxidi-eisen(III)-Einheiten<sup>[7]</sup> und in gemischvalente  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe mit  $\mu$ -Phenolatliganden, die vier Pyridinringe enthalten<sup>[8]</sup>. In allen Fällen werden jedoch symmetrische Komplexe gebildet.

Wir beschreiben hier die Struktur und die magnetischen Eigenschaften des ersten unsymmetrischen gemischvalenten  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -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 siebenzähnigen Liganden  $\text{H}_2\text{L}$  abgeleitet, der durch die Einführung von zwei unterschiedlichen komplexierenden „Armen“ – Bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl und (2-Pyridylmethyl)(2-hydroxyphenyl)aminomethyl – in die *ortho*-Positionen von *p*-Kresol<sup>[9]</sup> 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  $\text{H}_2\text{L}$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und einem Äquivalent Dinatrium-1,3-benzoldipropionat ( $\text{Na}_2\text{mpdp}$ ) 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 gemischvalenten 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<sup>[10]</sup>. 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  $\text{Fe}^{\text{1}}$ -Ion ist von einem verzerrten  $\text{N}_3\text{O}_3$ -Oktaeder umgeben; drei Stickstoffatome der koordinierenden „Arme“ von  $\text{L}$ , zwei Sauerstoffatome der zwei Carboxylatgruppen von mpdp und das Sauerstoffatom des Kresolatliganden sind an das  $\text{Fe}^{\text{1}}$ -Zentrum gebunden. Das  $\text{Fe}^{\text{2}}$ -Ion weist eine  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Umgebung auf, bestehend aus zwei Stickstoffatomen des anderen „Arms“ von  $\text{L}$ , zwei Sauerstoffatomen der zwei Carboxylatgruppen von mpdp, einem des Kresolatliganden und einem Sauerstoffatom der endständigen Phenolatgruppen (endständig in bezug auf die Koordination an ein Fe-Zentrum und auf das Ligandsystem). Die beiden Eisenatome werden von den zwei Carboxylatgruppen

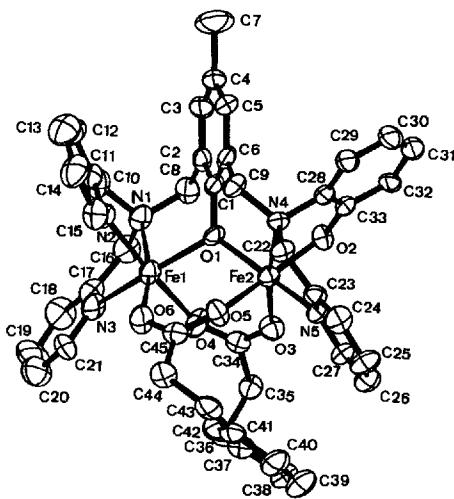


Abb. 1. Struktur des Kations  $[\text{Fe}_2\text{L}(\text{mpdp})]^+$  von **1** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Fe}^{\text{1}} \cdots \text{Fe}^{\text{2}}$  3.417(1),  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{O}^{\text{1}}$  2.073(3),  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{O}^{\text{2}}$  2.037(3),  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{O}^{\text{6}}$  2.178(4),  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{N}^{\text{1}}$  2.238(5),  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{N}^{\text{2}}$  2.170(4),  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{N}^{\text{3}}$  2.118(4),  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{O}^{\text{1}}$  1.949(3),  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{O}^{\text{2}}$  1.936(3),  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{O}^{\text{3}}$  2.053(3),  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{O}^{\text{5}}$  1.965(4),  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{N}^{\text{4}}$  2.244(4),  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{N}^{\text{5}}$  2.147(5);  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{O}^{\text{1}}\text{Fe}^{\text{2}}$  116.4.

pen und vom Sauerstoffatom des Kresolats verbrückt. Der  $\text{Fe}-\text{Fe}$ -Abstand beträgt 3.417 Å und stimmt sehr gut mit den Abständen überein, die für symmetrische Bis- $\mu$ -carboxylato- $\mu$ -phenolato-Komplexe (3.39(3) Å)<sup>[11]</sup> und für reduziertes Uteroferrin (3.52 Å) aus EXAFS-Daten<sup>[2]</sup> bestimmt wurden. Erwähnenswert ist die stark unsymmetrische Fe-O-Fe-Einheit; der  $\text{Fe}^{\text{2}}\text{O}^{\text{1}}$ -Abstand ist beispielsweise 0.124 Å kürzer als der  $\text{Fe}^{\text{1}}\text{O}^{\text{1}}$ -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  $\text{Fe}^{\text{2}}$ -Zentrum liegt somit als dreiwertiges, das  $\text{Fe}^{\text{1}}$ -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 Doublets mit Isomerieverschiebungen von 0.490 bzw. 1.124  $\text{mm s}^{-1}$  (bezogen auf metallisches Eisen bei Raumtemperatur), einer Aufspaltung von 0.594 bzw. 2.376  $\text{mm s}^{-1}$  und relativen Flächenanteilen von 50.6 bzw. 49.4 % aufweisen. Das erste Doublet ist zweifellos dem dreiwertigen  $\text{Fe}^{\text{2}}$ -Zentrum, das zweite dem zweiwertigen  $\text{Fe}^{\text{1}}$ -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  $6.8 \mu_{\text{B}}$  bei 300 K und nimmt mit der Temperatur bis auf  $5.4 \mu_{\text{B}}$  bei 100 K leicht ab. Danach fällt es stärker und erreicht ca.  $0.4 \mu_{\text{B}}$  bei 2 K. Dieses Verhalten ist mit einer mäßigen antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -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<sup>[12]</sup>. Diese Austauschwechselwirkung stimmt besser mit den berechneten Werten des Phosphatderivats ( $J = -3.0 \text{ cm}^{-1}$ ) als mit den ermittelten Werten der unkomplizierten Form von PAP aus Schweineuterus überein<sup>[13]</sup>.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **1** wurden in Acetonitril mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat untersucht. In diesem Medium weist das Elektronenabsorptionspektrum drei Bänder 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).

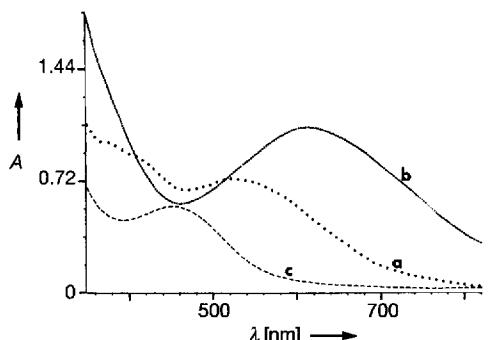


Abb. 2. Elektronenabsorptionsspektren in 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) in Acetonitril bei Raumtemperatur: a) Lösung von **1** (0.97 mM); b) Lösung von **1** (siehe a) nach Einelektronenoxidation; c) Lösung von **1** (siehe a) nach Einelektronenreduktion.

Der Vergleich des Spektrums mit denen von Komplexen mit  $\mu$ -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  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion und die Bande bei 374 nm einem Charge-Transfer-Übergang vom  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ion zu den Pyridingruppen zuzuschreiben<sup>[11]</sup>.

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 Ein-Elektronentransfer und damit dem Übergang  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , also der Oxidation des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ions, zugeordnet werden kann. Die

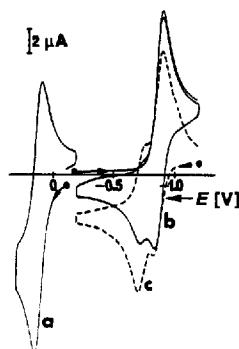
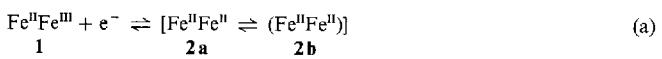


Abb. 3. Cyclovoltammetrie mit glasartiger Kohlenstoffelektrode (Durchmesser 3 mm) einer 0.84 mM Lösung von **1** gegen eine Ag/10 mM  $\text{Ag}^+$ -Bezugselektrode in Acetonitril/0.1 M TBAP;  $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$ . Kurve a: Scan zwischen  $-0.10$  V und  $+0.30$  V; Kurve b: zwei aufeinanderfolgende Scans zwischen  $-0.20$  V und  $-1.2$  V; Kurve c: erhalten nach kontrollierter Potentialerniedrigung bei  $-1.2$  V von der Ausgangslösung.

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)].



Über die Art der chemischen Reaktion **2a**  $\rightarrow$  **2b** lassen sich verschiedene Hypothesen aufstellen. Einerseits zeigt der Vergleich der Strukturen der gemischtvalenten und der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe mit dem  $\mu$ -Phenolatoligandensystem, das vier Pyridinringe enthält, daß sich die Strukturen durch den Reduktionsprozeß kaum verändern<sup>[14]</sup>. Dies macht eine erhebliche Strukturänderung bei der Reduktion von **1** unwahrscheinlich. Andererseits belegen die elektrochemischen Studien, daß die hohe Elektronendichte, die aus der Koordination des zweiten Phenolatliganden und dem Elektronenübergang resultiert, das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum stark destabilisiert<sup>[15]</sup>. Die Abspaltung eines anionischen Liganden (Carboxylat oder Phenolat) sollte die Elektronendichte am zweikernigen Eisenzentrum verringern. Die geringe Stabilisierung der zweiten reduzierten Spezies um 160 mV ist eher mit der Dissoziation eines Carboxylato- als mit der eines terminalen Phenolatliganden zu erklären. Dieser abgespaltene Ligand würde erneut gebunden werden, wenn das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zentrum reoxidiert und somit der Gesamtprozeß chemisch reversibel wird. Im Moment versuchen wir, die zweite reduzierte Spezies **2b** vollständig zu charakterisieren.

Komplex **1** ist die erste, strukturell charakterisierte Modellverbindung eines PAP-Enzyms, die die unsymmetrische Koordination eines terminalen Phenolatliganden an ein Eisenzentrum modelliert. Magnetische Untersuchungen an festem **1** haben gezeigt, daß die Elektronenstruktur von **1** mit der im aktiven Zentrum der Enzyme übereinstimmt. Die elektrochemischen Untersuchungen belegen, daß **1**, wie die PAP-Enzyme, stabile  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zustände bildet und daß das terminale Phenolat den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Zustand destabilisiert, was sowohl durch das elektrochemische Potential als auch durch die chemische Reaktivität nachgewiesen wurde. Diese letzten Ergebnisse erklären die Beobachtung, daß bei der Reduktion von Schweine-PAP Eisen-Ionen abgegeben werden<sup>[11]</sup>.

#### Experimentelles

Zu einer Lösung von 1 g (1.88 mmol)  $\text{H}_2\text{L}$  in 75 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird nach und nach eine Lösung von 1.52 g (3.76 mmol)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 50 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  und eine Lösung von 550 mg (2.48 mmol)  $\text{Na}_2\text{mpdp}$  [16] in 50 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegeben. Wird eine Lösung von 2.6 g (7.6 mmol) Natriumtetraphenylborat in 30 mL  $\text{CH}_3\text{OH}$  hinzugefügt, fällt der Niederschlag von **1** (1.25 g) als schwarzes Pulver aus. Durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Ethanol werden für die Kristallstrukturanalyse geeignete, schwarze Kristalle erhalten.

Ein eingegangen am 2. November 1993 [Z 6472]

- [1] a) J. Sanders-Loehr in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, 1989, S. 373; b) L. Que, A. E. True, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, 38, 97; c) J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1447.
- [2] A. E. True, R. C. Scarrow, R. C. Holz, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4246.
- [3] Z. Wang, L.-J. Ming, L. Que, J. B. Vincent, M. W. Crowder, B. A. Averill, *Biochemistry* **1992**, 31, 5263.
- [4] P. Nordlund, H. Eklund, B.-M. Sjöberg, *Nature* **1990**, 345, 593.
- [5] M. Dietrich, D. Münstermann, H. Suerbaum, H. Witzel, *Eur. J. Biochem.* **1991**, 199, 105.
- [6] S. Yan, L. Que, L. F. Taylor, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5222.
- [7] a) P. N. Turowski, W. H. Armstrong, M. E. Roth, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 681; b) S. Dräcke, K. Wieghardt, K. Nuber, J. Weiss, H.-P. Fleischhauer, S. Gehring, W. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8622; c) R. E. Norman, S. Yan, L. Que, G. Backes, J. Ling, J. Sanders-Loehr, J. H. Zhang, C. J. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1554.
- [8] a) K. Schepers, B. Bremer, B. Krebs, G. Henkel, E. Althaus, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 531; b) L.-J. Ming, H. G. Jang, L. Que, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 359.
- [9] Der Ligand  $\text{H}_2\text{L}$  wird aus 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol durch folgende Reaktionen erhalten: 1) Oxidation einer der Hydroxymethylgruppen mit Mangandioxid; 2) Chlorierung der verbleibenden Hydroxymethylgruppe mit Chlorwasserstoff; 3) Aminierung mit Bis(2-pyridylmethyl)amin; 4) Reduktion der Formylgruppe mit Natriumborhydrid; 5) Chlorierung der verbleibenden

- Hydroxymethylgruppe mit Thionylchlorid; 6) Aminierung mit (2-Hydroxyphenyl)(2-pyridylmethyl)amin. Massenspektrum (FAB<sup>1</sup>, Dichlormethan/Nitrobenzylalkohol): 532 (M - H<sup>+</sup>).
- [10] Kristallstrukturdaten von 1: monoklin, Raumgruppe  $P21/a$ ,  $a = 22.038(9)$ ,  $b = 16.195(8)$ ,  $c = 16.536(7)$  Å,  $\beta = 97.26^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 5854.5$  Å<sup>3</sup>, Meßtemperatur 294 K, Mo<sub>K</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.7107$  Å), 14375 symmetrieeabhängige Reflexe, 6583 mit  $F > 4\sigma(F)$ ,  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.042$ , 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<sup>II</sup>-Ions in derselben Größenordnung und muß berücksichtigt werden. Folglich ergibt der Heisenbergsche Spin-Hamilton-Operator nur eine grobe Abschätzung von  $J$ . Eine umfassendere 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  $\mu$ -Phenolatoligandensystemen, die vier Pyridinringe enthalten, so ist der Dieisen(III)-Zustand um 0.28 V stabilisiert, während der Dieisen(II)-Zustand um 0.58 V destabilisiert wird. Daraus ergibt sich, daß der gemischtvalerente Zustand von 1 einen größeren Stabilitätsbereich  $\Delta E = 1.0$  V (1) vs. ca. 700 mV (andere Komplex) 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 N<sub>2</sub>O durch Kupferproteine und Heterogenkatalysatoren\*\*

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

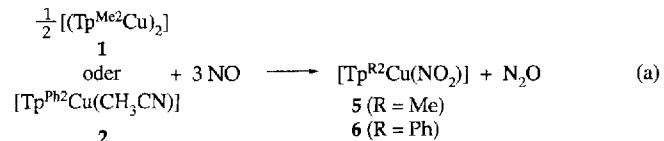
Die durch Kupfer-Ionen vermittelte Reduktion von Stickstoffmonoxid NO zu Distickstoffmonoxid N<sub>2</sub>O oder N<sub>2</sub> spielt bei der biologischen Denitrifizierung, bei der anaerobe Organismen Stickstoffoxide als Elektronenacceptoren in ihrem Metabolismus nutzen, eine wichtige Rolle<sup>[1]</sup> und ist weiterhin bei heterogenkatalytischen Verfahren zur Eindämmung der Umweltverschmutzung von Bedeutung<sup>[2]</sup>. Mechanistische Untersuchungen legen Cu-NO-Wechselwirkungen bei der Bildung von N<sub>2</sub>O und/oder N<sub>2</sub> durch Metalloenzyme (z.B. die Nitrit-Reduktase<sup>[3]</sup>) sowie durch Heterogenkatalysatoren (z.B. Kupfer-haltige Zeolithe<sup>[4]</sup>) nahe. Über die Chemie von CuN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Verbindungen weiß man zu wenig, um die Plausibilität der postulierten Reaktionswege tatsächlich beurteilen zu können<sup>[5]</sup>. Aus diesem Grund synthetisierten und untersuchten (Struktur, Elektronenstruktur) wir einkernige Nitrosylkupfer-Komplexe des Typs [Tp<sup>RR'</sup>Cu(NO)] (R = tBu, R' = H oder R = R' = Ph; Tp<sup>RR'</sup> bezeichnet das Tris(1-pyrazolyl)hydridoborat-Anion, R und R' sind die Substituenten in 3- bzw. 5-Stellung am Pyrazolring<sup>[6]</sup>),

[\*] 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.

die die ersten Analogiebeispiele aus der Molekülchemie für die Bindung von NO an einzelne Kupfer-Ionen in Proteinen und Zeolithen darstellen<sup>[7]</sup>. Diese neuartigen Verbindungen wurden reversibel bei der Reaktion geeigneter [Tp<sup>RR'</sup>Cu<sup>I</sup>]-Komplexe mit gasförmigem NO gebildet. In Gegenwart von einem Überschuss an NO bei gleichzeitiger Abwesenheit von Sauerstoff und Liganden wie CH<sub>3</sub>CN und CO ist [Tp<sup>tBuH</sup>Cu(NO)] in Lösung länger als einen Tag stabil. Wir berichten hier, daß die aus Cu<sup>I</sup>-Komplexen der sterisch weniger anspruchsvollen Liganden Tp<sup>Ph<sub>2</sub></sup> und Tp<sup>Me<sub>2</sub></sup> in Gegenwart eines Überschusses an NO (1 atm) zunächst gebildeten NO-Addukte zu Nitritokupfer(II)-Komplexen und N<sub>2</sub>O reagieren; diese mit einer Reduktion gekoppelte Disproportionierung ahmt mögliche, durch Kupfer-Ionen vermittelte Wege der N<sub>2</sub>O-Bildung in biologischen und heterogenkatalytischen Systemen nach.

Setzt man farblose Lösungen von 1<sup>[8]</sup> oder 2<sup>[9]</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einem Überschuss an NO (1 atm) aus, so werden rasch (in weniger als 5 min) die Gleichgewichtskonzentrationen an [Tp<sup>R<sub>2</sub></sup>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<sup>[7]</sup>. Beim Aufbewahren wurden die NO-gesättigten Lösungen von 3 bzw. 4 unter Abgabe je eines Äquivalents N<sub>2</sub>O [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 Nitritokomplexe 5 (R = Me) bzw. 6 (R = Ph) identifiziert. Wird <sup>15</sup>N<sup>18</sup>O mit 1 umgesetzt, entsteht überwiegend das vollständig isotopenmarkierte Produkt<sup>[10]</sup>; dies spricht gegen eine Beteiligung anderer stickstoff- oder sauerstoffhaltiger Spezies (z.B. mögliche Verunreinigungen wie N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O oder O<sub>2</sub>) an der Reaktion und bestätigt, daß sowohl N<sub>2</sub>O als auch NO<sub>2</sub><sup>-</sup> aus NO gebildet werden. Obwohl die Disproportionierung von NO in der Chemie anderer Übergangsmetalle bekannt ist<sup>[11]</sup>, gibt es unseres Wissens kein gut untersuchtes Beispiel für eine derartige durch Kupferkomplexe vermittelte Reaktion<sup>[12]</sup>.

Eine Röntgenstrukturuntersuchung von 5 ergab, daß das Nitrit-Ion symmetrisch über die beiden Sauerstoffatome an das quadratisch-pyramidal koordinierte Cu<sup>II</sup>-Ion gebunden ist (Abb. 1 oben)<sup>[13]</sup>. Die Koordinationsgeometrie von 5 unterscheidet sich von der des analogen Komplexes [Tp<sup>tBuH</sup>Cu(NO<sub>2</sub>)]<sup>[5b]</sup> (zum Vergleich in Abb. 1 unten dargestellt), dessen Cu<sup>II</sup>-O(Nitrit)-Bindungen verschieden lang sind und der eine verzerrt trigonal-bipyramidal 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 ( $g_{\perp} = 2.09$ ,  $g_{\parallel} = 2.32$ ,  $A_{\parallel} = 128$  G,  $A_{\perp} = 14$  G), das von [Tp<sup>tBuH</sup>Cu(NO<sub>2</sub>)] hingegen eindeutig rhombisch<sup>[5b]</sup>. Jeder dieser beiden Komplexe könnte ein Modell für das Substrataddukt des Monokupfer-Zentrums von Nitrit-Reduktasen<sup>[5b, 14]</sup> sein. Die beobachteten Unterschiede zwischen diesen synthetischen Enzym-Analoga, beispielsweise die Orientierung des Nitrit-Ions und/oder die Ko-