

der Amidgruppen fördern noch durch die Dioxotetraazaeinheit in **2** chelatisiert werden.  $Zn^{II}$  ist redoxinaktiv und hat kein leeres Orbital niedriger Energie, das für die Energieübertragung und die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustands des Anthracens notwendig ist.

Die Verbindung **2** ist also ein leistungsfähiger Fluoreszensensor, der  $Cu^{II}$ - und  $Ni^{II}$ -Ionen von anderen zweiwertigen 3d-Metall-Kationen unterscheiden kann. Wie können nun  $Cu^{II}$  und  $Ni^{II}$  unterschieden werden? Aus den Abbildungen 1 und 2 geht hervor, daß  $Cu^{II}$  anders als  $Ni^{II}$  bei  $pH \approx 7$  die Fluoreszenzlösung fördert. Daher wurde eine Lösung von **2** mit 2,6-Lutidin auf  $pH = 7.1$  eingestellt. Wird nun  $Ni^{II}$  zugesetzt, nimmt auch nach Zugabe von einem Äquivalent oder mehr die Intensität  $I_F$  nicht nennenswert ab (Abb. 3). Fügt man nun zu dieser Lösung  $Cu^{II}$ , nimmt  $I_F$  linear ab und erreicht nach Zugabe von einem Äquivalent  $Cu^{II}$  den Wert  $I_F \approx 0$  (Abb. 3).

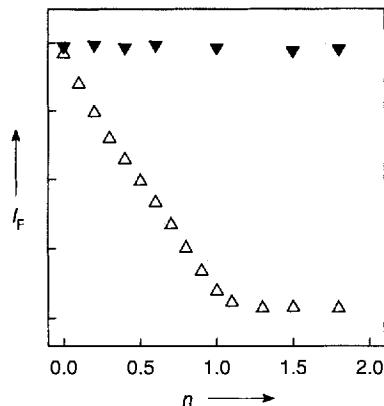


Abb. 3. Unterscheidung von  $Cu^{II}$ - und  $Ni^{II}$ -Ionen durch den Fluoreszensensor **2**.  $Ni^{II}$  wird zu einer Lösung von **2** in  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  gegeben, die mit 2,6-Lutidin auf  $pH = 7.1$  eingestellt war ( $\blacktriangledown$ ). Danach wurde  $Cu^{II}$  zugefügt ( $\triangle$ ).  $n$  = Anzahl der Äquivalente des zugegebenen Metalls.

Anthracen-Fluoreszensensoren für Metall-Ionen sind bis heute hauptsächlich für Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen bekannt. Im allgemeinen fluoreszieren die umkomplexierten Sensoren nicht, und die Bindung des Metall-Ions an den Rezeptor hat eine Fluoreszenz zur Folge. Ausgelöst wird dieser Schaltvorgang durch eine photoinduzierte Elektronenübertragung<sup>[11]</sup>. Die Verbindung **2** ist der Prototyp neuer pH-empfindlicher Anthracen-Fluoreszensensoren für Übergangsmetall-Ionen: Hierbei fluoresziert der umkomplexierte Sensor und die Wechselwirkung mit dem 3d-Metall-Ion führt zur Fluoreszenzlösung. Dieser Schaltvorgang wird durch eine Energieübertragung ausgelöst. Die Sensorselktivität gegenüber Übergangsmetall-Kationen kann durch Strukturveränderungen an der chelatisierenden Gruppe modifiziert werden; diese kann cyclisch oder acyclisch sein sowie die Amid- und Amingruppen in unterschiedlicher Zahl und Anordnung, aber auch andere Heteroatome enthalten. Zur Zeit entwickeln und prüfen wir weitere derartige Sensoren, die die genannten Charakteristika aufweisen.

#### Experimentelles

**1:** 0.75 g (4.72 mmol) Diethylmalonat und 0.91 g (4.03 mmol) 9-Chlormehylanthracen wurden zu einer Lösung aus Natriumethanolat in wasserfreiem Ethanol (0.11 g (4.72 mmol) Na in 20 mL EtOH) gegeben. Die Lösung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt. Der während der Reaktion gebildete NaCl-Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Diethylether aufgenommen, und bei langsamem Entfernen des Lösungsmittels erhielt man gelbe Kristalle. Ausbeute 68%. Korrekte C,H,N-Analyse für  $C_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ .

**2:** 30 mL frisch über CaO destilliertes Ethylenediamin und 0.5 g (1.43 mmol) **1** wurden 7 d bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Überschüssiges Ethylenediamin wurde bei reduziertem Druck abdestilliert. Bei der Behandlung des gelben Rückstands mit Diethylether bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Ausbeute 74%; Schmp. 205–208 °C; MS (70 eV):  $m/z$ : 378 ( $M^+$ , 73%), 349 ( $[M - \text{CHNH}_2]^+$ , 52%), 191 ( $C_{14}\text{H}_9\text{CH}_2^+$ , 100%); korrekte C,H,N-Analyse für  $C_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ .

Eingegangen am 13. Mai 1994 [Z 6932]

- [1] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 223.
- [2] V. Gouille, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1034.
- [3] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, K. R. A. S. Sandanayake, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 187.
- [4] A. P. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1709.
- [5] A. P. de Silva, S. A. de Silva, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1709.
- [6] E. U. Akkaya, M. E. Huston, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3590.
- [7] M. Kodama, E. Kimura, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 325.
- [8] D. W. Margerum, G. R. Dukes in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Sigel), Dekker, New York, **1974**, S. 157, zit. Lit.
- [9] P. Suppan, *Chemistry and Light*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**, S. 66.
- [10] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, London, **1991**, S. 71.
- [11] L. Fabbrizzi, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1411.
- [12] L. Fabbrizzi, T. A. Kaden, A. Perotti, B. Seghi, L. Siegfried, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 321.

## Der erste strukturell charakterisierte Metallkomplex mit der freien Säure eines neuen Tris(pyrazolyl)borats als Liganden

Arnold L. Rheingold\*, Brian S. Haggerty und Swiatoslaw Trofimenco\*

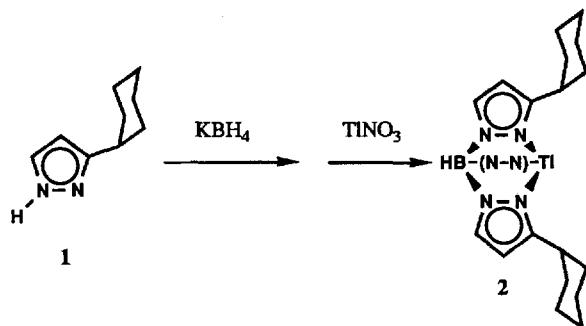
Wir berichten hier über den ersten isolierten und strukturell charakterisierten Metallkomplex mit der freien Säure eines neuen Tris(pyrazolyl)borats als Liganden. Seit nahezu dreißig Jahren sind Poly(pyrazolyl)borato(Skorpionato)-Liganden<sup>[1, 2]</sup> bekannt und wurden als Alkalimetall- oder Thalliumsalze zur Synthese einer Vielzahl von Metallkomplexen eingesetzt. Im Gegensatz zu den Boratliganden fanden ihre ebenso lang bekannten, durch Ansäuren der Anionen  $[R_n\text{B}(pz^*)_{4-n}]^-$  ( $pz^* = 1\text{-Pyrazolyl oder 1-Pyrazolylderivat}; pz = \text{Pyrazolyl}$ ) erhältlichen freien Säuren  $[R_n\text{B}(pz^*)_{4-n}]^-\text{H}$  bisher wenig Interesse<sup>[3]</sup>. Derartige protonierte Verbindungen sind häufig Zwischenstufen bei der Hydrolyse von Skorpionatoliganden zu Borsäure und dem entsprechenden Pyrazol. Recht schnell stellte man fest, daß in manchen Fällen die freien Säuren und die Skorpionate zu denselben Komplexen führen<sup>[3]</sup>. Die Verwendung der freien Säuren ist sogar immer dann zwingend, wenn der metallhaltige Coreaktant vorwiegend bei niedrigen pH-Werten beständig ist, wie etwa bei der Herstellung der Komplexe  $[\text{TpTcCl}_2\text{O}]^{14}$  oder  $[\text{TpReO}_3]^{15}$  ( $\text{Tp} = \text{HB}(pz)_3$ ). Die nichtkoordinierenden Pyrazolylgruppen von  $pz\text{Tp}-$  ( $B(pz)_4$ ) und  $\text{Tp}$

[\*] Prof. Dr. A. L. Rheingold, B. S. Haggerty  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

Dr. S. Trofimenco  
Du Pont Company, Experimental Station 302/216  
Wilmington, DE 19880-0302 (USA)  
Telefax: Int. + 302/695-3817

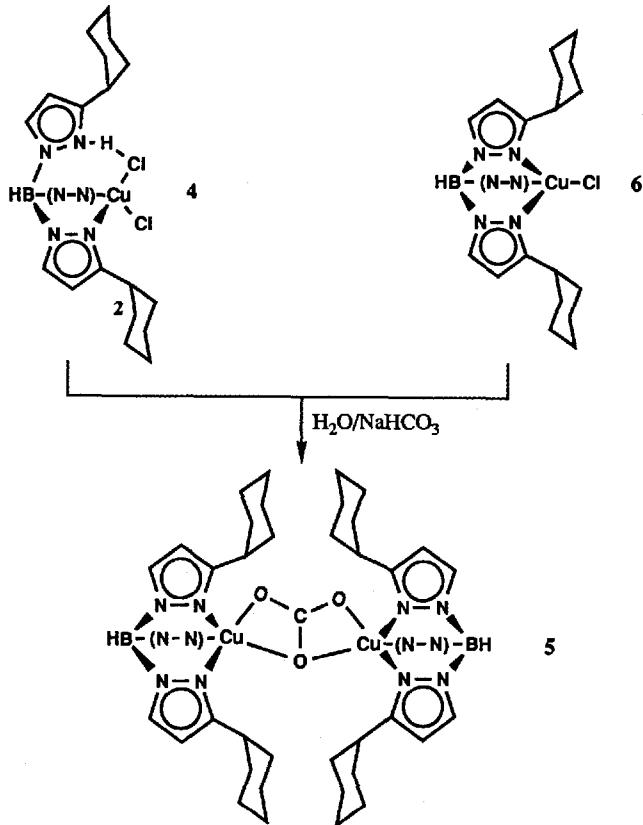
Liganden behalten ihre Donorfähigkeit und sind – wie in  $[Tp^{\text{Cy}}_2\text{M}]^{[3]}$  oder  $[Tp^*\text{Rh}(\text{CO})_2]^{[6]}$  ( $Tp^* = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})$ ) – protonierbar; sie können auch, wenn zwei Pyrazolylgruppen verfügbar sind, Bis-Chelate bilden, wie in  $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{CRCH}_2)\text{Pd}(\text{pz})_2\text{B}(\text{pz})_2\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CRCH}_2)]^+^{[7]}$ . Nichtsdestoweniger konnte bisher kein Komplex mit der freien Säure eines Homoskorpionats als Ligand erhalten werden, bei dem alle Pyrazolylgruppen koordinieren.

Wir haben ausgehend von **1** und  $\text{KBH}_4$  (Schema 1) mit Hydrotris(3-cyclohexylpyrazol-1-yl)borat  $\text{Tp}^{\text{Cy}}_3$  einen neuen Homoskorpionatliganden hergestellt und untersucht. Dieser Ligand sollte eine größere hydrophobe Tasche um das Metallzentrum bilden als das entsprechende 3-Isopropyl-Analogon  $\text{Tp}^{\text{Pr}}_3$  und dessen Derivate  $\text{Tp}^{\text{Pr},\text{Br}}_3$ ,  $\text{Tp}^{\text{Pr},\text{Me}}_3$  und  $\text{Tp}^{\text{Pr}^2}_3$ ; dies ist insbesondere im Hinblick auf die Verwendung dieser Liganden für die Synthese von Modellverbindungen für eine Vielzahl von Enzymen wichtig<sup>[12]</sup>.



Schema 1. -(N-N)- bezeichnet die dritte, nicht vollständig dargestellte 3-Cyclohexylpyrazol-1-yl-Gruppe.

Wir versuchten, Komplexe des Typs  $[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{MX}]$ , beispielsweise  $[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{CuCl}]$  **6**, herzustellen. Dazu wurde eine Lösung von



$[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{Ti}]$  **2** in Dichlormethan zu einer Lösung von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in THF gegeben. Überraschenderweise entstanden anstelle der erwarteten kastanienbraunen Kristalle von **6** eine leuchtend orange Verbindung **4**, deren IR-Spektrum sich signifikant von dem anderer, unter gleichen Bedingungen isolierter, tetraedrischer  $[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{MCl}]$ -Komplexe ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) und dem der authentischen Verbindung **6** – erhalten als einziges Produkt bei der Reaktion von **2** mit wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  in Dichlormethan – unterschied. Das IR-Spektrum von **4** zeigt eine BH-Streckschwingung bei  $2538\text{ cm}^{-1}$  (zum Vergleich  $2488\text{ cm}^{-1}$  für **6** und  $2490 \pm 3\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{MCl}]$  mit  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ). Obwohl **4** paramagnetisch ist, kann man dem NMR-Spektrum entnehmen, daß ein protoniertes Stickstoffatom und zwei unterschiedliche Pyrazolylgruppen im Verhältnis 2:1 im Komplex vorhanden sind. Komplex **4** wurde als  $\{[(\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{H})\text{CuCl}_2]\}$  identifiziert, in dem erstmals die Säure eines Skorpionats, nämlich  $[(\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{H})\text{3}]$ , als Ligand fungiert; die Struktur von **4** wurde röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt<sup>[13]</sup>.

Die Struktur von **4** weist eine in der Ebene der protonierten Pyrazolylgruppe liegende Spiegelebene auf (Abb. 1). Das Kupferatom ist verzerrt tetraedrisch von zwei 3-Cyclohexylpyrazolylgruppen und zwei Chloroliganden koordiniert. Das Wasserstoffatom der protonierten Pyrazolylgruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zum nächstliegenden Cl2-Atom. Der Cl2-H-Abstand ist kurz ( $2.18\text{ \AA}$ ), während der Abstand des Cu-Atoms zum wasserstoffbrückengebundenen Cl2-Atom ( $2.29\text{ \AA}$ ) um  $0.1\text{ \AA}$  länger als der zum Cl1-Atom ist.

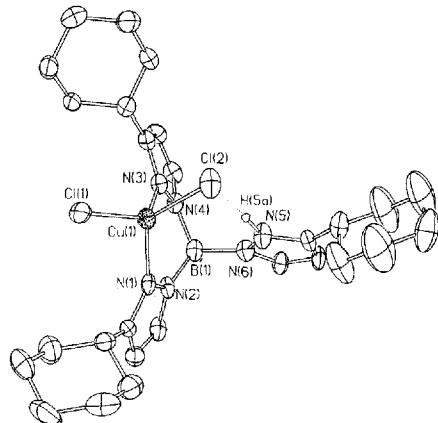


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle H-Atome bis auf H(5a) sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Cu(1)-Cl(1) 2.198(3), Cu(1)-Cl(2) 2.289(3), Cu(1)-N(1) 1.998(7), Cu(1)-N(3) 1.945(7), Cl(2)…H(5a) 2.184(9), N(5)-H(5a) 0.978(4); Cl(1)-Cu(1)-Cl(2) 104.4(1), Cl(1)-Cu(1)-N(1) 109.7(2), Cl(1)-Cu(1)-N(3) 127.7(2), Cl(2)-Cu(1)-N(1) 125.4(2), Cl(2)-Cu(1)-N(3) 95.6(2), N(1)-Cu(1)-N(3) 95.8(3), Cu(1)-Cl(2)…H(5a) 78.4(5), Cl(2)…H(5a)-N(5) 170.4(5).

Obwohl sich **4** beim Chromatographieren zersetzt, bildet es mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung glatt den zweikernigen, smaragdfarbenen Komplex  $[(\text{Tp}^{\text{Cy}}\text{Cu})_2(\mu\text{-CO}_3)]$  **5**; dieser weist im IR-Spektrum BH- und CO-Banden bei  $2487$  bzw.  $1584\text{ cm}^{-1}$  auf. Der zweikernige Komplex **5** entsteht auch bei der Reaktion von **6** mit wässriger Hydrogencarbonatlösung, und seine Struktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt<sup>[14]</sup>. In **5** bindet jedes Kupferatom an zwei Sauerstoffatome des Carbonatliganden sowie an drei Stickstoffatome des jeweiligen  $\text{Tp}^{\text{Cy}}$ -Liganden. Zwei Cu-N-Bindungen sind geringfügig kürzer als  $2.0\text{ \AA}$ , eine ist länger ( $2.24\text{ \AA}$ ). Insgesamt ähnelt die Struktur von **5** der von  $[(\text{Tp}^{\text{Pr}^2}\text{Cu})_2(\text{O}_3)]$ <sup>[15]</sup>, das bei der

Reaktion von  $[Tp^{IP_2}Cu(OH)]$  mit  $CO_2$  gebildet wird, mit Ausnahme des  $Cu \cdots Cu$ -Abstands, der in **5** etwas länger ist (4.058 gegenüber 4.017 Å). Dies ist in Einklang mit dem etwas größeren sterischen Anspruch der Cyclohexylgruppe im Vergleich zur Isopropylgruppe. Dieser kleine Unterschied könnte bei der Feinabstimmung der Enzym-Analoga hilfreich sein, die bisher auf den 3-Isopropylverbindungen aufbauen.

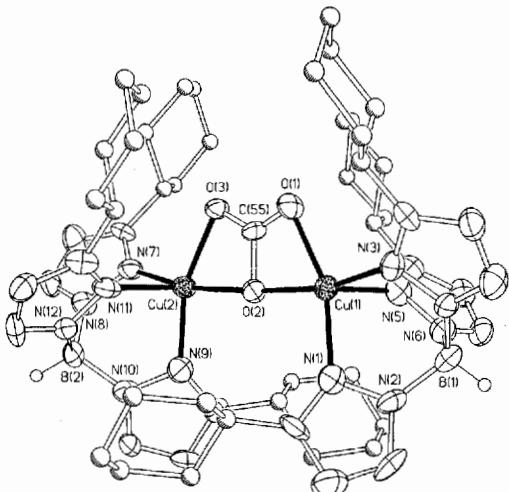


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **5** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthalts wahrscheinlichkeit). Nur die mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinerten Atome sind als Ellipsoide dargestellt. Alle H-Atome mit Ausnahme der an B(1) und B(2) gebundenen sind aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Cu(1)-O(1) 1.992, Cu(1)-O(2) 2.022, Cu(1)-N(1) 1.995, Cu(1)-N(3) 1.987, Cu(1)-N(5) 2.243, Cu(1)-C(55) 2.380, Cu(2)-O(2) 2.039, Cu(2)-O(3) 2.002, Cu(2)-N(7) 1.978, Cu(2)-N(9) 1.961, Cu(2)-N(11) 2.248, Cu(2)-C(55) 2.395, Cu(1) ··· Cu(2) 4.058; Cu(1)-N(1)-N(3) 92.0, Cu(1)-N(1)-N(5) 94.0, Cu(1)-N(5)-N(3) 85.7, Cu(1)-O(1)-N(1) 159.8, Cu(1)-O(1)-N(3) 102.3, Cu(1)-O(1)-N(5) 101.1, Cu(1)-O(2)-N(1) 98.1, Cu(1)-O(2)-N(3) 166.4, Cu(1)-O(2)-N(5) 102.5, Cu(1)-O(1)-O(1) 65.7, Cu(1)-O(1)-C(55) 31.7, Cu(1)-O(2)-C(55) 34.3, Cu(2)-N(9)-N(7) 91.0, Cu(2)-N(11)-N(7) 86.6, Cu(2)-N(9)-N(11) 95.4, Cu(2)-O(2)-N(7) 167.3, Cu(2)-O(2)-N(9) 97.7, Cu(2)-O(2)-N(11) 101.7, Cu(2)-O(3)-N(7) 103.9, Cu(2)-O(3)-N(9) 160.3, Cu(2)-O(3)-N(11) 98.3, Cu(2)-O(3)-O(2) 65.7, Cu(2)-C(55)-N(7) 135.4, Cu(2)-C(55)-N(9) 131.2, Cu(2)-C(55)-N(11) 100.6, Cu(2)-C(855)-O(2) 34.0, Cu(2)-C(55)-O(3) 31.7.

Den genauen Mechanismus der Bildung von **4** in dieser nicht-stöchiometrischen Reaktion kennen wir ebensowenig wie die Herkunft des Protons der Wasserstoffbrücke, wenngleich es sehr wahrscheinlich ist, daß dieses aus dem Kristallwasser von  $CuCl_2$  stammt. Bisher scheint diese Reaktion spezifisch für die Umsetzung von **2** mit  $CuCl_2$  in THF zu sein, denn  $Co^{II}$ -,  $Ni^{II}$ - und  $Zn^{II}$ -Chloride liefern, ebenso wie wasserfreies  $CuCl_2$  in Abwesenheit von THF, nur die erwarteten  $[Tp^{Cr}MCl]$ -Komplexe. Auch das verwandte  $[Tp^{IP_2}Tl]$  führt unter gleichen Reaktionsbedingungen nur zu  $[Tp^{IP_2}CuCl]$ , das ebenfalls in die zweikernige Verbindung  $[(Tp^{IP_2}Cu)_2(\mu\text{-}CO_3)]$  mit einer CO-Schwingung bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  überführt werden kann.

### Experimentelles

- 1 wird in 64% Ausbeute entsprechend der Reaktionsfolge, die für die Synthese von 3-Isopropylpyrazol beschrieben wurde [9], durch Formylierung von Cyclohexylmethyleketon mit Ethylformiat und anschließende Reaktion mit Hydrazin hergestellt. Viskose Flüssigkeit; Sdp.  $150\text{ }^{\circ}\text{C}/2.6\text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.48$  (d), 6.05 (d), 2.74 (tt), 2.03 (d), 1.80 (dt), 1.72 (d), 1.41 (Sextett), 1.25 (m), Signale im Intensitätsverhältnis  $1:1:1:2:2:1:4:1$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 25.9$  ( $4'\text{-C}$ ), 26.1 ( $3'\text{-C}, 5'\text{-C}$ ), 33.0 ( $2'\text{-C}, 6'\text{-C}$ ), 36.0 ( $1'\text{-C}$ ), 101.1 (4C), 134.9 (5C), 152.2 (3C).
- 2: Eine Mischung aus 3-Cyclohexylpyrazol und  $KBH_4$  (5:1) wird so lange erhitzt, bis die theoretische Menge an  $H_2$  entwischen ist. Überschüssiges 3-Cyclohexylpyrazol wird im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt  $[Tp^{Cr}K]$  wird in Dimethylform-

amid gelöst und in **2** überführt. Schmp.  $142\text{--}143\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.71$  (d, verbreitert), 5.97 (d, noch breiter), 2.77 (m, sehr breit), 1.93 (s, breit), 1.81 (m), 1.74 (d), 1.40 (quin), 1.25 (tt), Signale im Intensitätsverhältnis  $1:1:1:2:2:1:4:1$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 26.1$  ( $4'\text{-C}$ ), 26.6 ( $3'\text{-C}, 5'\text{-C}$ ), 34.2 (d,  $J = 51.4\text{ Hz}$ ,  $2'\text{-C}, 6'\text{-C}$ ), 37.6 (d,  $J = 27\text{ Hz}$ ,  $1'\text{-C}$ ), 100.9 (s, breit, 4C), 135.7 (s, etwas verbreitert, 5C), 159.1 (d,  $J = 47\text{ Hz}$ , 3C).

**4:** Einer Lösung von **2** in  $CH_2Cl_2$  wird zu einer schnell gerührten Lösung von  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (im Überschuß) in THF gegeben, wobei **4** in 52% Ausbeute entsteht. Nach 30 min wird die Suspension durch Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wird mit Isopropylalkohol gerührt, filtriert und mit Isopropylalkohol gewaschen. Der leuchtend orange Feststoff [Schmp.  $156\text{--}158\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zers.)] wird aus  $CH_2Cl_2$  umkristallisiert. IR:  $\nu(BH) = 2538\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ : alle Signale sind verbreitert, aber unterscheidbar;  $\delta = 15.2$  (NH), 8.30, 7.90 (5-Pyrazolyl-H), 6.38, 6.28 (4-Pyrazolyl-H), die 5- und 4-Pyrazolyl-Protonensignale überlappen (Verhältnis 2:1), 2.96 (H-Atom am tertären Cyclohexyl-C-Atom), 2.02, 1.84, 1.50, 1.10 (jeweils m, restliche Cyclohexyl-H).

**5** wird durch Rühren einer Lösung von **4** (oder **6**) in  $CH_2Cl_2$  mit einer wässrigen  $NaHCO_3$ -Lösung erhalten. Dabei schlägt die Farbe der Reaktionsmischung innerhalb weniger Sekunden von orange nach smaragdgrün um. Aus der abgetrennten organischen Phase erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum grüne Kristalle von **5** (Ausbeute 76%). Schmp.  $200\text{--}202\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zers.); IR:  $\nu(BH) = 2487$ ,  $v(CO) = 1584\text{ cm}^{-1}$ .

**6** entsteht beim Rühren einer Lösung von **2** in  $CH_2Cl_2$  mit einem großen Überschuß an wasserfreiem  $CuCl_2$ . Nach 20 min wird die Suspension durch Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **6** wird als kastanienbrauner Feststoff in 82% Ausbeute erhalten. Schmp.  $156\text{--}158\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; IR:  $\nu(BH) = 2488\text{ cm}^{-1}$ . Alle oben beschriebenen Verbindungen ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen.

Eingegangen am 19. April,  
veränderte Fassung am 15. Juni 1994 [Z 6859]

- [1] S. Trofimenco, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- [2] S. Trofimenco, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842–1844.
- [3] S. Trofimenco, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3176.
- [4] R. W. Thomas, G. W. Estes, R. C. Elder, E. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4581.
- [5] J. A. Thomas, A. Davison, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 231–235.
- [6] R. B. Ball, C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 341.
- [7] a) S. Trofimenco, *J. Coord. Chem.* **1972**, *2*, 75–77; b) J. Bielawski, T. G. Hodges, W. J. Layton, K. Niedenzu, P. M. Niedenzu, S. Trofimenco, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 87–90.
- [8] Die Abkürzungen für Homoskopionate folgen dem in Lit. [1] vorgestellten System.
- [9] S. Trofimenco, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1091–1101.
- [10] M. Cano, J. V. Heras, S. Trofimenco, A. Monge, E. Gutierrez, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3577–3582.
- [11] N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* **1989**, 421–424.
- [12] a) N. Kitajima, H. Fukui, Y. Moro-oka, Y. Mizutani, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6402–6403; b) N. Kitajima, M. Osawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *ibid.* **1991**, *113*, 8952–8953; c) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *ibid.* **1992**, *114*, 1277–1291, zit. Lit.; d) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757.
- [13] Kristallographische Daten für **4**: ( $C_{22}H_{44}B_2Cl_2CuN_6$ ,  $M_r = 594.9$ ): monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 14.089(2)$ ,  $b = 18.574(3)$ ,  $c = 12.296(2)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.35(1)^{\circ}$ ,  $V = 3103.0(9)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.273\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K) = 0.902\text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 255\text{ K}$ , Siemens-P4-Diffraktometer ( $Mo_K\text{-Strahlung}$ ,  $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator,  $2\theta_{\text{max}} = 48^{\circ}$ ); 2565 gemessene unabhängige Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur,  $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 1.133$ , Lösung mit Direkten Methoden (Siemens SHELLXTL-PLUS-Programmpaket (PC-Version)) [16]; laut E-Statistik nicht zentrosymmetrisch ( $Cc$ ), in dieser Raumgruppe verfeinertbar; Verfeinerung von  $F^2$  aller Daten mit SHELLXL-93 [17];  $wR_2 = 0.1349$  für alle Daten ( $w = 1/[F^2 + (0.1000 P)^2 + 0.0000 P]$ ) mit  $P = (F^2 + 2F_0^2)/3$ ; konventioneller  $R$ -Wert für 2082 Daten mit  $I \geq 2\sigma(I)$  beträgt 0.0471; alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, alle H-Atome bis auf H(1) und H(5a) wurden mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren ( $d(CH) = 0.960\text{ \AA}$ ,  $B_{\text{iso(fix)}} = 0.0800\text{ \AA}^2$ ) mit einbezogen, H(1) und H(5a) wurden isotrop verfeinert. Die Verfeinerung von  $\eta$  für  $\Delta''$  identifizierte das verfeinerte Modell als das richtige Enantiomorph [18].
- [14] Kristallographische Daten für **5**: ( $C_{55}H_{86}B_2Cu_2Cl_6N_{12}O_3$ ,  $M_r = 1360.8$ ): monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 16.619(8)$ ,  $b = 23.404(13)$ ,  $c = 17.605(6)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.43(3)^{\circ}$ ,  $V = 6861(7)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.317\text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(Mo_K) = 0.903\text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 254\text{ K}$ , Siemens-P4-Diffraktometer ( $Mo_K\text{-Strahlung}$ ,  $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator,  $2\theta_{\text{max}} = 45^{\circ}$ ); 8939 gemessene unabhängige Reflexe, keine Absorptionskorrektur, Lösung mit Direkten Metho-

den (Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket (PC-Version)) [16]. Kameraufnahmen zeigten Laue-Symmetrie  $2/m$ , systematische Auslöschen bestätigten die Raumgruppe  $P2_1/n$ ; Verfeinerung mit SHELXTL-PLUS; alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der der Cyclohexylringe wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, H-Atome wurden mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern ( $d(\text{CH}) = 0.960 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{befix}} = 0.0800 \text{ \AA}^2$ ) miteinbezogen.  $R(wR) = 0.0788$  (0.0831). In der Elementarzelle befinden sich drei Moleküle Dichlormethan [18].

- [15] a) N. Kitajima, K. Fujisawa, T. Koda, S. Hikichi, Y. Moro-oka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1357–1358; b) N. Kitajima, S. Hikichi, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5496–5508.
- [16] Siemens-SHELXTL-Plus (PC Version) 4.21, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1990**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL-93, Program for Refinement of Crystal Structures, Göttingen, **1993**.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

## Erste spektroskopische Identifizierung eines Enol-Radikalkations in Lösung: das Anisylidimesitylethenol-Radikalkation\*\*

Michael Schmittel\*, Georg Gescheidt\* und Maik Röck

Professor Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Während die vielfältig nutzbaren Umsetzungen von Ketonen und ihren tautomeren Enolen schon seit langer Zeit einen bedeutenden Platz in der präparativen Organischen Chemie innehaben, ist über Reaktionen der entsprechenden Keto-[1] und Enol-Radikalkationen in Lösung [2] erst kürzlich berichtet worden. So spielen Enol-Radikalkationen vermutlich eine wichtige Rolle bei Umsetzungen mit der Ribonucleotid-Reduktase [3] und der Diol-Dehydratase [4], und sie sind höchstwahrscheinlich auch bei der durch Einelektronentransfer induzierten  $\alpha$ -Umpolung von Ketonen [5] und bei der Synthese von Benzofuranen [6] durch Oxidation von stabilen Enolen beteiligt. Dennoch konnten diese reaktiven Spezies bislang nur in der Matrix [7] und in der Gasphase direkt nachgewiesen werden [8].

Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen [6] zur Reaktivität von Enol-Radikalkationen deuten darauf hin, daß in Einklang mit der hohen Acidität und analog wie bei Phenol-Radikalkationen eine schnelle Deprotonierung der Hauptreaktionsweg ist. Da aus thermochemischen Kreisprozessen [9] abgeleitet werden kann, daß die Deprotonierungsneigung der Enol-Radikalkationen mit abnehmendem Oxidationspotential des Enols sinken sollte, haben wir elektronenreiche Enole des Fuson-Typs, ausführlich untersucht von Rappoport [10], synthetisiert. Diese Systeme können unter Einelektronenoxidationsbe-

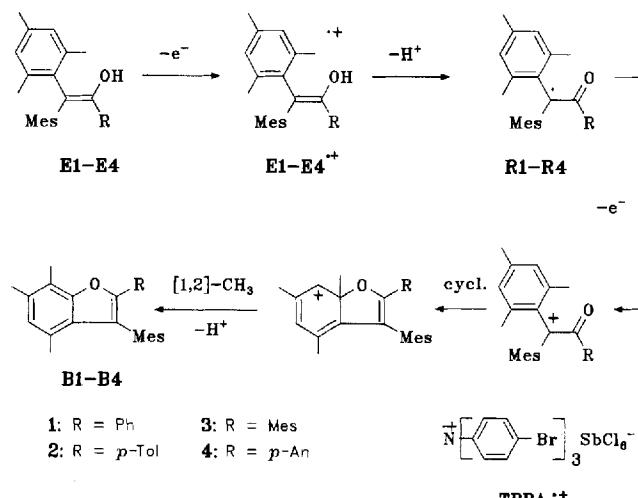
[\*] Prof. Dr. M. Schmittel, Dipl.-Chem. M. Röck  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074-Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4606

Dr. G. Gescheidt  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel  
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[\*\*] Enol Cation Radicals in Solution, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF (Stipendium an M.R.) und der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft, Basel (Treubel-Stipendium an G.G.) gefördert. – 5. Mitteilung: [2].

dingungen zu den entsprechenden Benzofuranen umgesetzt werden [6], wobei jedoch der in Schema 1 gezeigte Mechanismus bislang nur indirekt bestätigt werden konnte.



Schema 1. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, p-An = 4-Methoxyphenyl.

Während die Cyclovoltammogramme zu den Enolen E1–E4 in Acetonitril bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten irreversible Oxidationswellen aufwiesen, zeigte sich bei Geschwindigkeiten [11] ab  $1000 \text{ Vs}^{-1}$  eine zunehmend stärker werdende partielle Reduktionswelle, die wir der Reduktion der Enol-Radikalkationen zuschreiben (Abb. 1). Hierbei erwies sich das

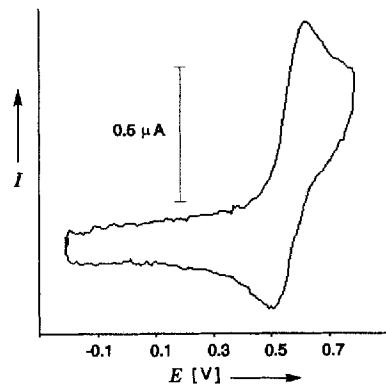


Abb. 1. Cyclovoltammogramm (Raumtemperatur, gegen Ferrocen/Ferrocenium) der Oxidation von Enol E4 bei  $2000 \text{ Vs}^{-1}$  in Acetonitril.

Enol-Radikalkation E4•+ mit einer Lebensdauer (bei Raumtemperatur) von  $4 \times 10^{-4} \text{ s}$  in Acetonitril (Tabelle 1) und  $1.9 \times 10^{-2} \text{ s}$  in Dichlormethan als das langlebigste System, so daß wir uns auf die Untersuchung von E4 in Dichlormethan konzentriert haben.

Tatsächlich konnte durch vergleichende cyclovoltammetrische Untersuchungen [11] an E4 und [D<sub>1</sub>]E4 in Dichlormethan erhärtet werden, daß hier tatsächlich erstmals Enol-Radikalkationen in Lösung nachweisbar sind. Hierzu wurden zunächst die Cyclovoltammogramme von E4 in Gegenwart von 0–10 Äquivalenten Trifluoressigsäure untersucht. Innerhalb der Nachweisgrenze wird hierbei weder der Oxidations- noch der Reduktionsstrom bei den angewendeten Vorschubgeschwindigkeiten