

der Amidgruppen fördern noch durch die Dioxotetraazaeinheit in **2** chelatisiert werden.  $\text{Zn}^{\text{II}}$  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 Fluoreszenzsensor, der  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen von anderen zweiwertigen 3d-Metall-Kationen unterscheiden kann. Wie können nun  $\text{Cu}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  unterschieden werden? Aus den Abbildungen 1 und 2 geht hervor, daß  $\text{Cu}^{\text{II}}$  anders als  $\text{Ni}^{\text{II}}$  bei  $\text{pH} \approx 7$  die Fluoreszenzlösung fördert. Daher wurde eine Lösung von **2** mit 2,6-Lutidin auf  $\text{pH} = 7.1$  eingestellt. Wird nun  $\text{Ni}^{\text{II}}$  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  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , nimmt  $I_F$  linear ab und erreicht nach Zugabe von einem Äquivalent  $\text{Cu}^{\text{II}}$  den Wert  $I_F \approx 0$  (Abb. 3).

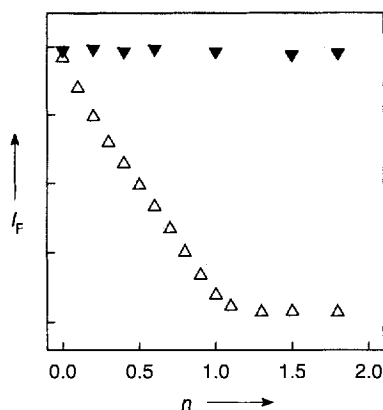


Abb. 3. Unterscheidung von  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Ionen durch den Fluoreszenzsensor **2**.  $\text{Ni}^{\text{II}}$  wird zu einer Lösung von **2** in  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  gegeben, die mit 2,6-Lutidin auf  $\text{pH} = 7.1$  eingestellt war (▼). Danach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

Anthracen-Fluoreszenzsensoren 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>[1]</sup>. Die Verbindung **2** ist der Prototyp neuer pH-empfindlicher Anthracen-Fluoreszenzsensoren 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 Sensorselektivität 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  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4$ .

**2**: 30 mL frisch über CaO destilliertes Ethylendiamin und 0.5 g (1.43 mmol) **1** wurden 7 d bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Überschüssiges Ethylendiamin 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 ( $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CH}_2^+$ , 100 %); korrekte C,H,N-Analyse für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$ .

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. Goulle, 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. Fabbri, A. Perotti, A. Poggi, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1411.
- [12] L. Fabbri, 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

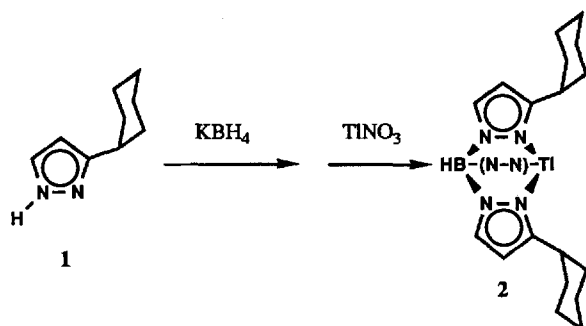
Arnold L. Rheingold\*, Brian S. Haggerty und Swiatoslaw Trofimenko\*

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(Scorpionato)-Liganden<sup>[1,2]</sup> bekannt und wurden als Alkalimetall- oder Thalliumsalze zur Synthese einer Vielzahl von Metallkomplexen eingesetzt. Im Gegensatz zu den Boratoliganden fanden ihre ebenso lang bekannten, durch Ansäuern der Anionen  $[\text{R}_n\text{B}(\text{pz}^*)_{4-n}]^-$  ( $\text{pz}^* = 1\text{-Pyrazolyl}$  oder  $1\text{-Pyrazolyl-derivat}$ ;  $\text{pz} = \text{Pyrazolyl}$ ) erhältlichen freien Säuren  $[\text{R}_n\text{B}(\text{pz}^*)_{4-n}]\text{H}$  bisher wenig Interesse<sup>[3]</sup>. Derartige protonierte Verbindungen sind häufig Zwischenstufen bei der Hydrolyse von Scorpionatoliganden zu Borsäure und dem entsprechenden Pyrazol. Recht schnell stellte man fest, daß in manchen Fällen die freien Säuren und die Scorpionate 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  $[\text{TpTeCl}_2\text{O}]^{[4]}$  oder  $[\text{TpReO}_3]^{[5]}$  ( $\text{Tp} = \text{HB}(\text{pz})_3$ ). Die nicht-koordinierenden Pyrazolylgruppen von  $\text{pzTp}$ - ( $\text{B}(\text{pz})_4$ ) und  $\text{Tp}$ -

[\*] Prof. Dr. A. L. Rheingold, B. S. Haggerty  
Department of Chemistry, University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)  
Dr. S. Trofimenko  
Du Pont Company, Experimental Station 302/216  
Wilmington, DE 19880-0302 (USA)  
Telefax: Int. + 302/695-3817

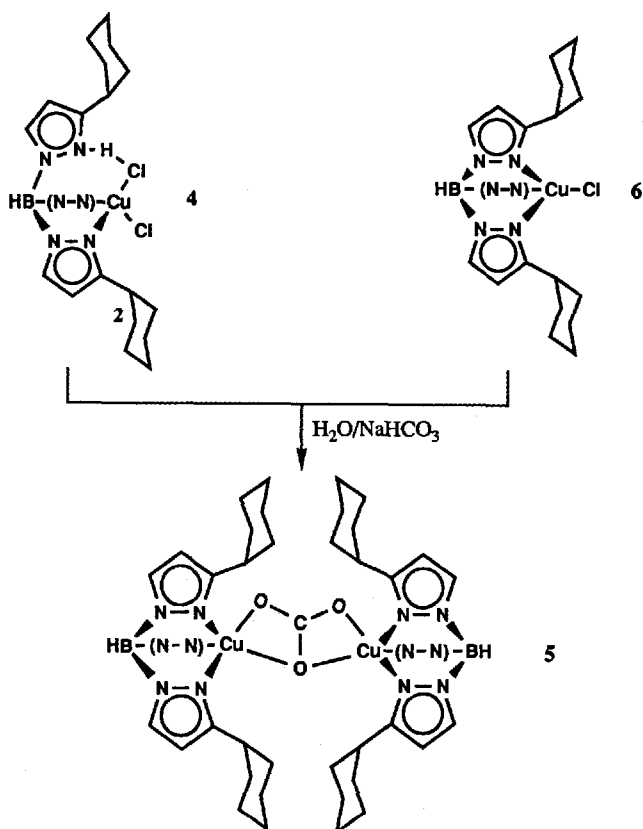
Liganden behalten ihre Donorfähigkeit und sind – wie in  $[(pzTp)_2M]^{[3]}$  oder  $[Tp^*Rh(CO)_2]^{[6]}$  ( $Tp^* = HB(3,5-Me_2pz)$ ) – protonierbar; sie können auch, wenn zwei Pyrazolylgruppen verfügbar sind, Bis-Chelate bilden, wie in  $[(\eta^3-CH_2CRCH_2)Pd(pz)_2B(pz)_2Pd(\eta^3-CH_2CRCH_2)]^{+ [7]}$ . 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  $KBH_4$  (Schema 1) mit Hydrottris(3-cyclohexylpyrazol-1-yl)borat  $Tp^{Cy[8]}$  einen neuen Homoskorpionatoliganden hergestellt und untersucht. Dieser Ligand sollte eine größere hydrophobe Tasche um das Metallzentrum bilden als das entsprechende 3-Isopropyl-Analogon  $Tp^{iPr[9]}$  und dessen Derivate  $Tp^{iPr, 4Br[9]}$ ,  $Tp^{iPr, Me[10]}$  und  $Tp^{iPr, 2[11]}$ ; 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  $[Tp^yMX]$ , beispielsweise  $[Tp^yCuCl] \mathbf{6}$ , herzustellen. Dazu wurde eine Lösung von



$[Tp^yTi] \mathbf{2}$  in Dichlormethan zu einer Lösung von  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  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  $[Tp^yMCl]$ -Komplexe ( $M = Co, Ni, Zn$ ) und dem der authentischen Verbindung **6** – erhalten als einziges Produkt bei der Reaktion von **2** mit wasserfreiem  $CuCl_2$  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  $[Tp^yMCl]$  mit  $M = Co, Ni, Zn$ ). 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  $[(Tp^yH)CuCl_2]$  identifiziert, in dem erstmals die Säure eines Skorpionats, nämlich  $[(Tp^yH)] \mathbf{3}$ , 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 ( $2.18\text{ Å}$ ), während der Abstand des Cu-Atoms zum wasserstoffbrückengebundenen Cl2-Atom ( $2.29\text{ Å}$ ) um  $0.1\text{ Å}$  länger als der zum Cl1-Atom ist.

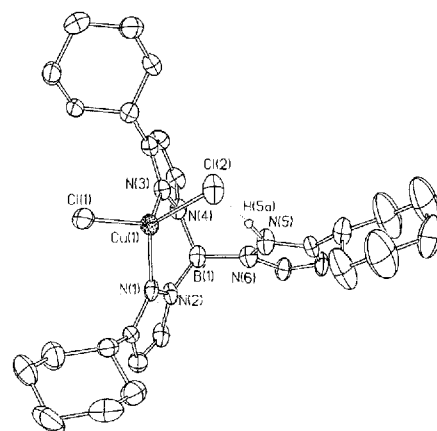
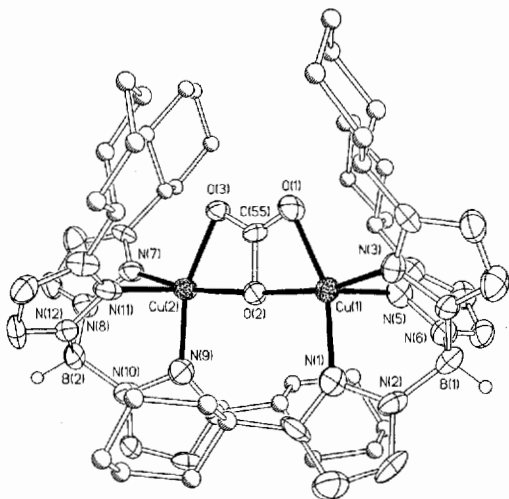


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Alle H-Atome bis auf H(5a) sind aus Übersichtlichkeitgründen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu(1)-Cl(1)  $2.198(3)$ , Cu(1)-Cl(2)  $2.289(3)$ , Cu(1)-N(1)  $1.998(7)$ , Cu(1)-N(3)  $1.945(7)$ , Cl(2)  $\cdots$  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)  $\cdots$  H(5a)  $78.4(5)$ , Cl(2)  $\cdots$  H(5a)-N(5)  $170.4(5)$ .

Obwohl sich **4** beim Chromatographieren zersetzt, bildet es mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung glatt den zweikernigen, smaragdfarbenen Komplex  $[(Tp^yCu)_2(\mu-CO_3)] \mathbf{5}$ ; 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 Carbonatoliganden sowie an drei Stickstoffatome des jeweiligen  $Tp^y$ -Liganden. Zwei Cu-N-Bindungen sind geringfügig kürzer als  $2.0\text{ Å}$ , eine ist länger ( $2.24\text{ Å}$ ). Insgesamt ähnelt die Struktur von **5** der von  $[(Tp^{iPr, 2}Cu)_2(O_3)]^{[15]}$ , das bei der

Reaktion von  $[\text{Tp}^{\text{Pr}2}\text{Cu}(\text{OH})]$  mit  $\text{CO}_2$  gebildet wird, mit Ausnahme des  $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -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.



- den (Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket (PC-Version)) [16]. Kame-raaufnahmen zeigten Laue-Symmetrie  $2/m$ , systematische Auslöschungen be-stätigten 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 fixier-ten isotropen Auslenkungsparametern ( $d(\text{CH}) = 0.960 \text{ \AA}$ ,  $U_{\text{iso}(\text{H})} = 0.0800 \text{ \AA}^2$ ) miteinbezogen.  $R(\text{w}R) = 0.0788$  (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 Instru-ments, Madison, WI, **1990**.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL-93, Program for Refinement of Crystal Structu-res, Göttingen, **1993**.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Di-rektor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefor-dert werden.

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

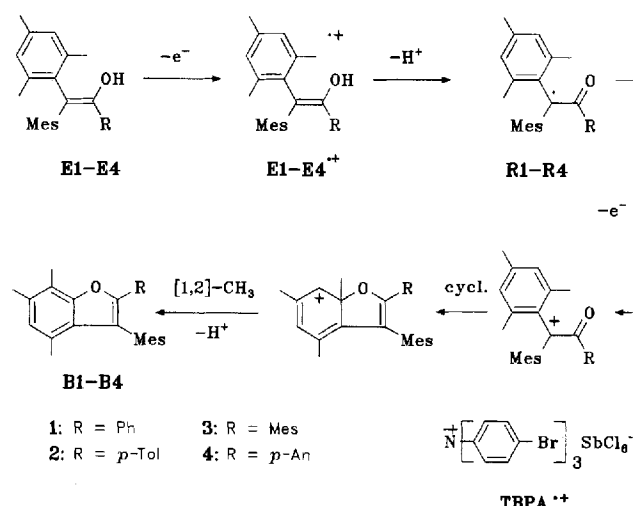
Michael Schmittle\*, Georg Gescheidt\* und Maik Röck

Professor Christoph Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Ergebnisse mechanistischer Untersuchungen<sup>[6]</sup> zur Reaktivi-tät von Enol-Radikalkationen deuten darauf hin, daß in Ein-klang mit der hohen Acidität und analog wie bei Phenol-Radi-kalkationen eine schnelle Deprotonierung der Hauptreak-tionsweg ist. Da aus thermochemischen Kreisprozessen<sup>[9]</sup> abge-leitet werden kann, daß die Deprotonierungsneigung der Enol-Radikalkationen mit abnehmendem Oxidationspotential des Enols sinken sollte, haben wir elektronenreiche Enole des Fu-son-Typs, ausführlich untersucht von Rappoport<sup>[10]</sup>, syntheti-siert. Diese Systeme können unter Einelektronenoxidiationsbe-

dingungen zu den entsprechenden Benzofuranen umgesetzt wer-den<sup>[6]</sup>, 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 irrever-sible Oxidationswellen aufwiesen, zeigte sich bei Geschwindig-keiten<sup>[11]</sup> ab  $1000 \text{ Vs}^{-1}$  eine zunehmend stärker werdende parti-elle Reduktionswelle, die wir der Reduktion der Enol-Radikalkationen zuschreiben (Abb. 1). Hierbei erwies sich das

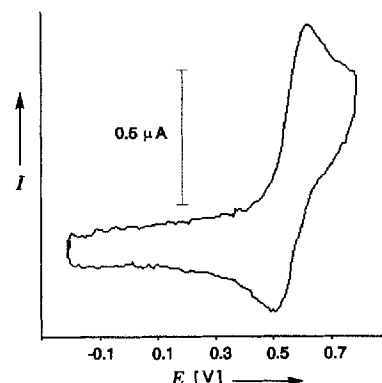


Abb. 1. Cyclovoltammogramm (Raumtemperatur, gegen Ferrocen/Ferrocenium) der Oxidation von Enol **E4** bei  $2000 \text{ Vs}^{-1}$  in Acetonitril.

Enol-Radikalkation **E4**<sup>•+</sup> mit einer Lebensdauer (bei Raum-temperatur) 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 cyclovoltammetri-sche Untersuchungen<sup>[11]</sup> an **E4** und **[D<sub>1</sub>]E4** in Dichlormethan erhärtet werden, daß hier tatsächlich erstmals Enol-Radikalka-tionen in Lösung nachweisbar sind. Hierzu wurden zunächst die Cyclovoltammogramme von **E4** in Gegenwart von 0–10 Äqui-valenten Trifluoressigsäure untersucht. Innerhalb der Nach-weisgrenze wird hierbei weder der Oxidations- noch der Reduk-tionsstrom bei den angewendeten Vorschubgeschwindigkeiten

[\*] Prof. Dr. M. Schmittle, 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 (Stipen-dium an M.R.) und der Freiwilligen Akademischen Gesellschaft, Basel (Treub-el-Stipendium an G.G.) gefördert. – 5. Mitteilung: [2].