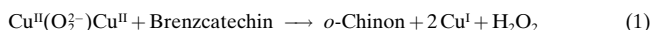


- [2] a) G. P. Panigrahi, *Top. Chem. Ser.* **1991**, 189–210; b) *Bioinorganic Chemistry of Copper* (Hrsg.: K. D. Karlin, Z. Tyeklár), Chapman and Hall, New York, **1993**; c) J. P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2541–2561; d) W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237; e) V. Mahadevan, Z. Hou, A. P. Cole, D. E. Root, T. K. Lal, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11996.
- [3] Y. Sulfab, N. J. Al-Shatti, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 87, L23.
- [4] a) D. W. Margerum, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 23–34; b) L. L. Diaddario, W. R. Robinson, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1021; c) D. W. Margerum, W. M. Scheper, M. R. McDonald, F. C. Fredericks, L. Wang, H. D. Lee in Lit. [2b], S. 213–221.
- [5] a) S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11575–11586; b) K. V. Reddy, S.-J. Jin, P. K. Arora, D. S. Sfeir, S. C. F. Maloney, F. L. Urbach, L. M. Sayre, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2332; c) Lit [1,2,4].
- [6] H. V. Obias, Y. Lin, N. N. Murthy, E. Pidcock, E. I. Solomon, M. Ralle, N. J. Blackburn, Y.-M. Neuhold, A. D. Zuberbühler, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, im Druck.
- [7] Vgl. Lit. [1a] für Literaturstellen zu C-H-Bindungsstärken.
- [8] HATU = *O*-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluroniumhexafluorophosphat, erhältlich bei PerSeptive Biosystems, Framingham, MA, USA; L. A. Carpio, A. El-Faham, F. Albericio, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2279–2282.
- [9] D. W. Margerum, K. L. Chellappa, F. P. Bossu, G. L. Burce, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6894.
- [10] A. R. Forrester, J. M. Hay, R. H. Thomson, *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, Academic Press, London, **1968**, S. 282.
- [11] a) P. P. Paul, Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5322–5332; b) J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2102–2103.
- [12] M. Lucarini, P. Pedrielli, G. F. Pedulli, S. Cabiddu, C. Farruoni, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9259.
- [13] F. Kou, S. Zhu, H. Lin, Y. Chen, H. Wang, X. Yao, *Chem. Commun.* **1996**, 59.
- [14] M. Folti, K. U. Ingold, J. Luszyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9440.
- [15] M. P. Youngblood, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3068.
- [16] A. W. Addison, M. Carpenter, L. K.-M. Lau, M. Wicholas, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1545.
- [17] S. T. Kirksey, Jr., T. A. Neubecker, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1631.
- [18] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435–442.

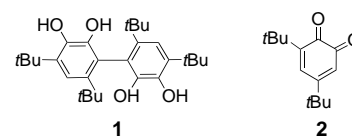
## Reaktivität von Peroxo- und Di- $\mu$ -oxo-dikupferkomplexen gegenüber Brenzcatechinen\*\*

Lisa M. Berreau, Samiran Mahapatra, Jason A. Halfen, Robert P. Houser, Victor G. Young, Jr. und William B. Tolman\*

Die durch Kupferionen vermittelte aerobe Oxidation von Brenzcatechinen (engl. catechols) zu *o*-Chinonen ist sowohl bei synthetischen als auch bei Metalloprotein-Systemen ein wichtiger katalytischer Prozeß. Catechol-Oxidase<sup>[1]</sup> und Tyrosinase,<sup>[2]</sup> deren Katalysezyklus jeweils über eine Zwischenstufe mit einer ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dikupfer-Einheit als aktivem Zentrum verläuft, weisen eine solche Catecholase-Aktivität auf, wenngleich die Beteiligung diskreter Brenzcatechin-Zwischenverbindungen an der Phenoloxidation bei Tyrosinase und entsprechenden Modellsystemen etwas umstritten ist.<sup>[3]</sup> Es gibt eine Reihe mechanistischer Untersuchungen zur katalytischen Brenzcatechinoxidation durch gelöste Kupferkomplexe, wobei häufig Kupfer-Disauerstoff-Spezies als Ursache für die Bildung von Chinon und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Schlüsselschritt der Reaktion postuliert wurden [Gl. (1)].<sup>[4]</sup>



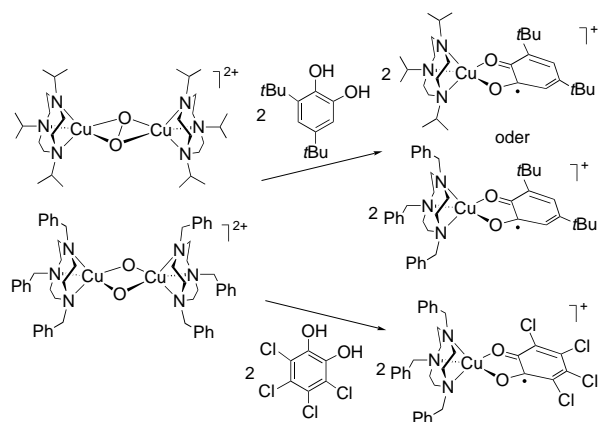
Ob diese Umwandlung so möglich ist, haben wir direkt anhand der Reaktion von Brenzcatechinen mit isolierten ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)- und Di- $\mu$ -oxo-dikupferkomplexen<sup>[5]</sup> untersucht, die den Spezies mit dem aktiven Zentrum bei Tyrosinase und Catechol-Oxidase entsprechen. In der einzigen weiteren Veröffentlichung zu diesem Thema<sup>[6]</sup> überführte eine ( $\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -Peroxo)dikupferverbindung mit einem Tris(pyrazolyl)boratliganden 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin (dbcat) unter Argon in das Kupplungsprodukt **1** und unter Sauerstoff katalytisch in eine Mischung aus **1** und dem Chinon **2**. Hier beschreiben wir, daß Komplexe mit isomeren [ $\text{Cu}_2(\mu$ - $\eta^2$ : $\eta^2$ -O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>- und [ $\text{Cu}_2(\mu$ -O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Kernen und Aminmakrocyclen als Liganden weder die eben genannten Reaktio-



[\*] Prof. W. B. Tolman, Dr. L. M. Berreau, Dr. S. Mahapatra, J. A. Halfen, R. P. Houser, Dr. V. G. Young, Jr.  
Department of Chemistry and Center for Metals in Biocatalysis  
University of Minnesota  
207 Pleasant Street S.E., Minneapolis, MN 55455 (USA)  
Fax: (+1) 612-624-7029  
E-mail: tolman@chem.umn.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM47365 und ein Postdoktorandenstipendium für L.M.B.), der National Science Foundation (National Young Investigator Award für W.B.T.), der Alfred P. Sloan und der Camille and Henry Dreyfus Foundation (Stipendien für W.B.T.) sowie der Unilever Corporation gefördert. Wir danken Professor Joel Miller und Jamie Manson (University of Utah) für magnetische Messungen und hilfreiche Kommentare.

nen noch die in Gleichung (1) beschriebene Reaktion bewirken. Vielmehr oxidieren sie zwei Äquivalente Brenzcatechin zu Monokupfersemichinonkomplexen – ein bisher unbekannter Syntheseweg zu solchen Spezies (Schema 1).



Schema 1. Oxidation von Brenzcatechinen zu Monokupfersemichinonkomplexen.

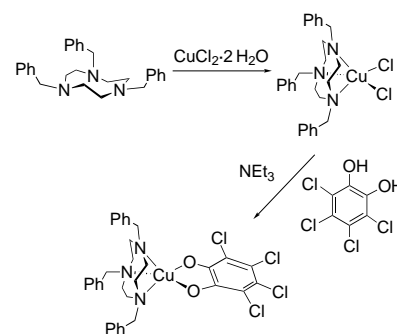
Bei der Zugabe von zwei Äquivalenten dbcat zu Lösungen<sup>[7]</sup> von orangefarbenem  $[\{Cu(L^{Bn_3})\}_2(\mu-O)_2](SbF_6)_2$  oder rotbraunem  $[\{Cu(L^{iPr_3})\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-O_2)](O_3SCF_3)_2$  in  $CH_2Cl_2$  oder THF bei  $-80^\circ C$  verschwand die jeweils charakteristische Farbe ( $L^{R_3} = N,N,N$ -trisubstituiertes 1,4,7-Triazacyclononan). Bei anschließendem Erwärmen und Aufarbeitung wurden die tiefgrünbraunen Komplexe  $[Cu(L)(dbsq)]X$  ( $dbsq = 3,5$ -Di-*tert*-butylsemichinonato;  $L = L^{Bn_3}$ ,  $X = SbF_6^-$ ;  $L = L^{iPr_3}$ ,  $X = O_3SCF_3$ ) als kristalline Feststoffe in Ausbeuten von 93 % bzw. 81 % isoliert. Der Komplex  $[Cu(L^{Bn_3})(Cl_4sq)]ClO_4$  ( $Cl_4sq = 3,4,5,6$ -Tetrachlorsemichinonato) wurde analog aus dem  $ClO_4^-$ -Salz der Di- $\mu$ -oxo-dikupfer-Vorstufe und 3,4,5,6-Tetrachlorbrenzcatechinmonohydrat ( $Cl_4cat \cdot H_2O$ ) hergestellt (90 % Ausbeute an isoliertem Produkt). Bei Zugabe von  $<2.0$  Äquivalenten dbcat zu der Di- $\mu$ -oxo-Verbindung entstand  $[Cu(L^{Bn_3})(dbsq)]^+$  in der entsprechenden substöchiometrischen Menge; **1** und **2** wurden  $^1H$ -NMR-Spektren zufolge nicht gebildet.<sup>[8]</sup>

Die Reaktionsprodukte wurden auf der Grundlage spektroskopischer Vergleiche mit bekannten Beispielen,<sup>[9]</sup> ihrer elektrochemischen Eigenschaften und kristallographischer Untersuchungen als  $Cu^{II}$ -Semichinonato-Spezies identifiziert. Die  $dbsq$ - und  $Cl_4sq$ -Komplexe zeichnen sich zum einen durch bandenreiche UV/Vis-Spektren aus mit einem Muster intensiver Multipllett-CT-Banden wie bei den aus der Literatur bekannten Beispielen,<sup>[9a-c]</sup> zum anderen durch das Fehlen eines Signals im ESR-Spektrum. Bei einem verwandten Komplex<sup>[9d]</sup> wurde dies auf eine große Nullfeldaufspaltung in dem ferromagnetisch gekoppelten  $Cu^{II}$ -Semichinonato-Spinsystem zurückgeführt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei Raumtemperatur ergaben Paramagnetismus (für  $[Cu(L^{Bn_3})(dbsq)]SbF_6$  ist  $\mu_{eff} = 2.8(1) \mu_B$ , bestimmt nach der Evans-Methode).<sup>[10, 11]</sup> Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[Cu(L^{Bn_3})(dbsq)]SbF_6$  enthält stark tieffeldverschobene Signale für den  $dbsq$ -Liganden ( $\delta = 32.2, 39.5, 59.0$  und  $86.0$ ). Diese Signale wurden durch Vergleich mit den Spektren des

am Benzylsubstituenten deuterierten Analogons und des  $Cl_4sq$ -Analogons zugeordnet. Derartige durch Paramagnetismus bedingte NMR-Signalverschiebungen wurden bei Verbindungen dieses Typs bisher noch nicht beobachtet.<sup>[9]</sup>

In Einklang mit der Formulierung als  $Cu^{II}$ -Semichinonato-komplex ist auch, daß das Cyclovoltammogramm von  $[Cu(L^{Bn_3})(dbsq)]SbF_6$  Peaks für reversible Ein-Elektronen-Reduktions- ( $E_{1/2} = -0.20$  V,  $\Delta E_p = 80$  mV) und -oxidationswellen ( $E_{1/2} = +0.80$  V,  $\Delta E_p = 100$  mV) enthält, was auf stabile  $Cu^{II}$ -Catechol- bzw.  $Cu^{II}$ -Chinon/ $Cu^I$ -Semichinonato-Formen schließen läßt (Messungen gegen SCE,  $100$  mV  $s^{-1}$ , Pt-Elektrode,  $25^\circ C$ ,  $0.2$  M  $Bu_4NPF_6$  in  $CH_2Cl_2$ ). Für das  $Cl_4sq$ -Analogon liegen beide Potentiale erwartungsgemäß wesentlich höher, doch ist die Oxidation irreversibel ( $E_{1/2} = +0.49$  V,  $\Delta E_p = 80$  mV;  $E_{pa} = +1.17$  V).

Den endgültigen Beweis für die Formulierung der Struktur der Reaktionsprodukte erhielten wir durch einen Vergleich der Struktur von  $[Cu(L^{Bn_3})(Cl_4sq)]ClO_4$  im Kristall mit der seines auf anderem Weg hergestellten reduzierten Kongeners, des  $Cu^{II}$ -Catecholatkomplexes  $[Cu(L^{Bn_3})(Cl_4cat)] \cdot CH_3CN$  (Schema 2 und Abbildung 1).<sup>[12-14]</sup> Beide Komplexe weisen



Schema 2. Synthese von  $[Cu(L^{Bn_3})(Cl_4cat)] \cdot CH_3CN$ .

eine quadratisch-pyramidale Umgebung am Kupferion auf ( $\tau < 0.03$ ).<sup>[15]</sup> Eine statistische Analyse<sup>[16]</sup> der Bindungslängen bei den  $Cl_4sq^{1-}$ - und  $Cl_4cat^{2-}$ -Liganden bestätigte die hier angegebenen Redoxstufen ( $\Delta = -0.9(1)$  bzw.  $-1.9(1)$ , wobei Werte von  $-0$ ,  $-1$  und  $-2$  den Stufen Chinon, Semichinon und Catecholat entsprechen).

Früher beschriebene Wege zur Herstellung von  $Cu^{II}$ -Semichinonato-komplexen verlaufen über 1) die Reaktion von Dikupfer(II)-Komplexen mit dbcat unter Bildung eines  $Cu^I$ -Nebenprodukts und 2) die Reduktion eines *o*-Benzochinons durch einen  $Cu^I$ -Komplex.<sup>[9]</sup> Für die hier beschriebenen Reaktionen liegen kaum Informationen zum Mechanismus vor. Die UV/Vis-Reaktionskontrolle bei  $-75^\circ C$  spricht für die Existenz einer (gegenwärtig näher untersuchten) Zwischenverbindung, da die Di- $\mu$ -oxo-dikupfer-Signale bereits verschwinden, bevor die Banden des  $Cu^{II}$ -Semichinonato-Endprodukts auftreten; diese erscheinen in voller Intensität erst beim anschließenden Erwärmen. Die von uns entdeckten Reaktionen waren zuvor unbekannt; eigentlich hatten wir eine Umwandlung von Brenzcatechinen zu *o*-Benzochinonen unter Bildung von Di- $\mu$ -hydroxo-dikupfer(II)-Komplexen erwartet, da diese häufig bei der Zersetzung von ( $\mu$ - $\eta^2:\eta^2$ -peroxo)- und Di- $\mu$ -oxo-dikupferverbindungen entstehen.<sup>[7, 17]</sup>

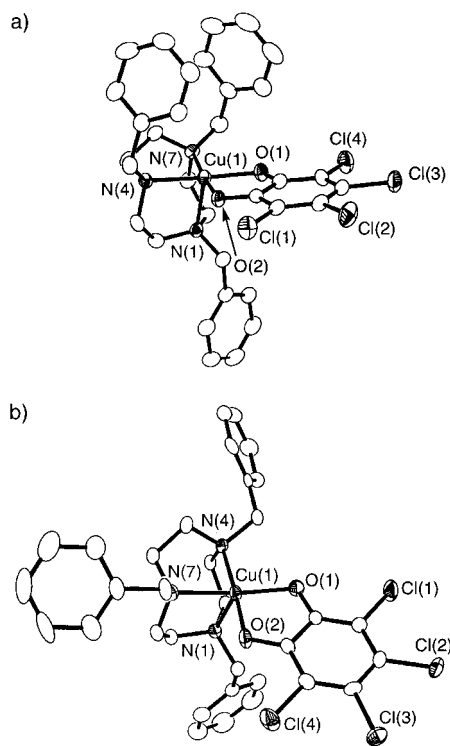


Abbildung 1. a) Struktur des kationischen Teils von  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{Cl}_4\text{sq})]\text{SbF}_6$ . b) Struktur von  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{Cl}_4\text{cat})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$  ohne das  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Solvatmolekül. Gezeigt sind Nichtwasserstoffatome mit Ellipsoiden für 30 % (a) und 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (b). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (a): Cu(1)-O(1) 1.989(4), Cu(1)-O(2) 2.001(4), Cu(1)-N(1) 2.203(4), Cu(1)-N(4) 2.028(4), Cu(1)-N(7) 2.024(4); O(1)-Cu(1)-O(2) 82.1(2), O(1)-Cu(1)-N(4) 174.0(2), N(7)-Cu(1)-O(2) 172.4(2), O(1)-Cu(1)-N(7) 96.2(2), O(2)-Cu(1)-N(4) 93.7, N(4)-Cu(1)-N(7) 87.4(2), O(1)-Cu(1)-N(1) 99.8(2), O(2)-Cu(1)-N(1) 101.0(2), N(7)-Cu(1)-N(1) 86.6(2), N(4)-Cu(1)-N(1) 85.2(2). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für (b): Cu(1)-O(1) 1.940(4), Cu(1)-O(2) 1.915(4), Cu(1)-N(1) 2.254(4), Cu(1)-N(4) 2.058(4), Cu(1)-N(7) 2.079(4); O(1)-Cu(1)-O(2) 86.6(2), O(1)-Cu(1)-N(7) 168.3(2), O(1)-Cu(1)-N(4) 97.0(2), O(2)-Cu(1)-N(1) 98.2(2), N(4)-Cu(1)-N(1) 84.1(2), O(2)-Cu(1)-N(4) 174.8(2), O(2)-Cu(1)-N(7) 90.3(2), N(4)-Cu(1)-N(7) 85.4(2), O(1)-Cu(1)-N(1) 108.0(2), N(7)-Cu(1)-N(1) 83.6(2).

Offenbar sind die einkernigen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Semichinonatokomplexe in den synthetischen Systemen thermodynamisch besonders stabil. Es ist auch möglich, daß die räumlichen Beschränkungen in den aktiven Zentren der Dikupfer-Proteine Catechol-Oxidase und Tyrosinase den von uns festgestellten Reaktionsweg verhindern, so daß als möglicher enzymatischer Weg die Reaktion eines einzelnen Brenzcatechinmoleküls entweder mit einem  $[\text{Cu}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{O}_2)]^{2+}$ -Kern oder mit einem  $[\text{Cu}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$ -Kern unter Bildung von *o*-Benzochinon verbleibt.<sup>[19]</sup>

## Experimentelles

**Vorsicht!** Perchloratsalze von Metallkomplexen mit organischen Liganden sind potentiell explosiv. Es sollten nur kleine Mengen hergestellt und diese mit großer Sorgfalt gehandhabt werden.

$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{dbsq})]\text{SbF}_6$ : Eine  $-80^\circ\text{C}$  kalte Lösung von  $[(\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})_2(\mu-\text{O})_2)(\text{SbF}_6)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurde aus 0.20 g  $\pm$  0.27 mmol der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Vorstufe wie bereits beschrieben hergestellt.<sup>[7b, c]</sup> Nach dem Entfernen von überschüssigem Disauerstoff durch Spülen mit  $\text{N}_2$  bei  $-80^\circ\text{C}$  (10 min) wurde eine Lösung von dbcat (0.06 g, 0.27 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (ca. 0.5 mL) hinzugegeben, was einen sofortigen Farbumschlag von Orangebraun nach

Braungrün hervorrief. Das Reaktionsgemisch wurde bei  $-80^\circ\text{C}$  30 min gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Einengen auf ca. 2 mL wurde  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) zugegeben, und es fiel ein braungrüner, mikrokristalliner Feststoff aus. Dieser wurde durch Filtration abgetrennt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Eindiffundieren von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung (1/1) bei Raumtemperatur wurde das Produkt in Form dunkler, braungrüner Kristalle erhalten (0.23 g, 93 %). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1476$  (C–O),  $656$  ( $\text{SbF}_6^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 382$  (2300), 441 (1400), 558 (720), 750 sh, 844 (340), 990 sh nm; ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K): kein Signal;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.6$  (br., 12H), 8.1 (3H), 8.9 (6H), 12.2 (br., 6H), 32.2 (br., 9H), 39.5 (br., 1H), 59.0 (br., 9H), 86.0 (vbr., 1H); ISP-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  (%): 682.4 (100) [ $M^+$ ]; Elementaranalyse für  $\text{C}_{41}\text{H}_{53}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{O}_5\text{Sb}$ : gef. (ber.): C 53.07 (53.64), H 5.76 (5.82), N 4.54 (4.58). Proben von  $[\text{Cu}(\text{D}_{21})\text{L}^{\text{Bn}_3}(\text{dbsq})]\text{ClO}_4$  wurden ausgehend von  $[\text{Cu}(\text{D}_{21})\text{L}^{\text{Bn}_3}(\text{CH}_3\text{CN})]\text{ClO}_4$  auf analogem Weg hergestellt. FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1475$  (s, C–O), 1100 (vs,  $\text{ClO}_4^-$ ), 624 (s,  $\text{ClO}_4^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K): kein Signal;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 3.4$  (br., 12H), 32.4 (br., 9H), 39.8 (br., 1H), 59.5 (br., 9H), 86.0 (vbr., 1H).

$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{Cl}_4\text{sq})]\text{ClO}_4$  wurde analog zu  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{dbsq})]\text{SbF}_6$  hergestellt, indem  $[(\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})_2(\mu-\text{O})_2)(\text{ClO}_4)_2]$  mit  $\text{Cl}_4\text{cat} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.24 g, 90 %) umgesetzt wurde. FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1498$  (s, C–O), 1451 (s, C–O), 1090 (vs,  $\text{ClO}_4^-$ ), 624 (s,  $\text{ClO}_4^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 331$  (12400), 434 sh (3300), 444 (3400), 626 (1100), 988 (400) nm; ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K): kein Signal;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.6$  (br.s, 12H), 8.1 (s, 3H), 9.0 (s, 6H), 12.8 (br.s, 6H); Elementaranalyse für  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{CuN}_3\text{O}_6$ : gef. (ber.): C 49.25 (49.19), H 4.27 (4.13), N 5.14 (5.22).

$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{dbsq})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ : Eine tiefrotbraune,  $-80^\circ\text{C}$  kalte Lösung von  $[(\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})_2(\mu-\eta^2:\eta^2-\text{O}_2))(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurde wie bereits beschrieben aus 0.13 g  $\pm$  0.26 mmol der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Vorstufe hergestellt.<sup>[7a]</sup> Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von dtbc (0.057 g, 0.26 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) gegeben, was einen sofortigen Farbumschlag von Rotbraun nach Braungrün hervorrief. Nach 15 min Rühren bei  $-80^\circ\text{C}$  wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Eindiffundieren von Pentan in eine THF-Lösung des erhaltenen Feststoffs bei Raumtemperatur führte zur Abscheidung des Produkts in Form braungrüner Kristalle (0.142 g, 81 %). FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1476$  (s, C–O), 1226 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 1151 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 1030 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), 638 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$  1/1, 77 K): kein Signal; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 380$  (2100), 444 (1450), 548 (730), 750 (350), 840 sh (330), 980 sh (200) nm; FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol-Matrix):  $m/z$  (%): 538 (100) [ $M - \text{CF}_3\text{SO}_3$ ] $^+$ ; Elementaranalyse für  $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{CuF}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ : gef. (ber.): C 52.10 (52.35), H 7.66 (7.76), N 6.00 (6.10).

$[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}_3})(\text{Cl}_4\text{cat})]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ : Zu einer Lösung von  $\text{L}^{\text{Bn}_3}$ <sup>[18]</sup> (0.20 g, 0.50 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurde eine Suspension von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.085 g, 0.50 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) gegeben. Der Zusatz eines Überschusses an  $\text{Et}_2\text{O}$  (ca. 25 mL) zur erhaltenen gelbgrünen Lösung führte zur Abscheidung eines hellgrünen, mikrokristallinen Produkts der Zusammensetzung  $\text{L}^{\text{Bn}_3}\text{CuCl}_2$  (0.22 g, 82 %). UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 396$  (1250), 710 (100) nm; ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K, 9.46 GHz):  $g_{\parallel} = 2.25$ ,  $A_{\parallel} = 146$  G,  $g_{\perp} = 2.04$ ; Elementaranalyse für  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{CuN}_3$ : gef. (ber.): C 60.33 (60.89), H 6.27 (6.25), N 7.75 (7.89). Zu einer Lösung dieser Verbindung (0.15 g, 0.20 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurden  $\text{Cl}_4\text{cat} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.054 g, 0.20 mmol) und  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.02 g, 0.20 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 15 min gerührt, wobei die grüne Farbe langsam intensiver wurde. Der Zusatz eines Überschusses an  $\text{Et}_2\text{O}$  führte zur Abscheidung des Produkts in Form grüner Mikrokristalle (0.13 g, 89 %). Für Röntgenstrukturuntersuchungen geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdunsten einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung erhalten. FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1462$  (vs, C–O)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 265$  (13000), 307 (7200), 485 (50), 634 (40), 990 (20) nm; ESR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$ , 77 K, 9.44 GHz):  $g_1 = 2.24$ ,  $g_2 = 2.05$ ,  $g_3 = 2.01$ ,  $A_1 = 177$  G; Elementaranalyse für  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{CuN}_4\text{O}_2$ : gef. (ber.): C 55.79 (56.22), H 4.73 (4.86), N 7.10 (7.50).

Eingegangen am 30. April, veränderte Fassung am 10. September 1998 [Z11800] International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 207–210

**Stichwörter:** Bioanorganische Chemie • Chinone • Kupfer • O-Liganden • Oxidationen

- [1] a) M. Tremolière, J. B. Bieth, *Phytochemistry* **1983**, 23, 501; b) A. Rompel, H. Fischer, K. Büldt-Karentzopoulos, D. Meiwes, F. Zippel, H.-F. Nolting, C. Hermes, B. Krebs, H. Witzel, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, 59, 715; c) B. Krebs in *Bioinorganic Chemistry: An Inorganic Perspective of Life* (Hrsg.: D. P. Kessissoglou), Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**, S. 371–384; c) Eiken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, *FEBS Lett.* **1998**, 436, 293–299.
- [2] a) E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2563–2605; b) A. Sánchez-Ferrer, J. N. Rodríguez-López, F. García-Cánovas, F. García-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, 1247, 1–11.
- [3] a) L. M. Sayre, D. V. Nadkarni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3157–3158; b) M. Maumy, P. Capdevielle, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 113, 159–166.
- [4] Siehe z. B.: a) G. Speier, *J. Mol. Catal.* **1986**, 37, 259–267; b) J.-P. Chyn, F. L. Urbach, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 189, 157–163; c) J. Balia, T. Kiss, R. F. Jameson, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 58–62; d) M. M. Rogic, M. D. Swerdloff, T. R. Demmin in *Copper Coordination Chemistry: Biochemical & Inorganic Perspectives* (Hrsg.: K. D. Karlin, J. Zubieta), Adenine Press, New York, **1983**, S. 259–279; e) F. Zippel, F. Ahlers, R. Werner, W. Haase, H.-F. Nolting, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1996**, 353, 3409–3419; f) E. Monzani, L. Quinti, A. Perotti, L. Casella, M. Gullotti, L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, P. Faleschini, G. Tabbi, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 553–562; g) M. Kodera, H. Shimakoshi, Y. Tachi, K. Katayama, K. Kano, *Chem. Lett.* **1998**, 441–442; h) M. Réglier, C. Jorand, B. Waegell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1752–1755.
- [5] W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 227–237.
- [6] N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8833–8839.
- [7] a) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9785–9786; b) J. A. Halfen, S. Mahapatra, E. C. Wilkinson, S. Kaderli, V. G. Young, Jr., L. Que, Jr., A. D. Zuberbühler, W. B. Tolman, *Science* **1996**, 271, 1397–1400; c) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, G. Pan, X. Wang, V. G. Young, Jr., C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11555–11574.
- [8] Die Umsetzung von THF-Lösungen von  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})]_2(\mu\text{-O})_2(\text{SbF}_6)_2$  (ca. 0.07 mm) ( $\text{O}_2$  mit  $\text{N}_2$  entfernt) mit 1.5, 1.0 oder 0.5 Äquivalenten (pro Dikupferkomplex) dbcat bei  $-71^\circ\text{C}$  und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur lieferte  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{dbsq})]\text{SbF}_6$  neben nicht identifizierten Kupfer(II)-Produkten in Ausbeuten, die stöchiometrisch mit der Menge des eingesetzten dbcat in Einklang sind, wie die Intensität der Absorptionsbande bei 454 nm ( $\epsilon$  1300  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) zeigt. **2** (<5%) wurde nach Entfernen des Lösungsmittels und einer  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahierten Rückstands nur in Spuren nachgewiesen (selbst wenn nur 0.5 Äquivalente dbcat pro Dikupferkomplex zugegeben wurden).
- [9] a) J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3167–3171; b) J. S. Thompson, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1903–1907; c) C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3409–3415; d) A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, A. L. Barra, L. C. Brunel, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 589–592; e) M. Ruf, B. C. Noll, M. D. Groner, G. T. Yee, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4860–4865.
- [10] Erste Meßdaten zur magnetischen Suszeptibilität (die freundlicherweise von Prof. J. Miller und J. Manson, University of Utah, zur Verfügung gestellt wurden) von einer pulverisierten Probe von  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{dbsq})]\text{SbF}_6$  (4.2–350 K, SQUID-Magnetometer) ließen sich nicht vernünftig interpretieren; sie ergaben einen anomal hohen  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von ca. 3.6  $\mu_{\text{B}}$  bei 300 K (2.8  $\mu_{\text{B}}$  bei 5 K). Es scheinen intermolekulare magnetische Wechselwirkungen bei dieser Probe wirksam zu sein, doch sind zur vollständigen Analyse des Systems weitere Experimente erforderlich.
- [11] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) M. V. Baker, L. D. Field, T. W. Hambley, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2872–2876; c) W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Waveland, Prospect Heights, IL, **1970**, S. 369–374.
- [12] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{Cl}_4\text{sq})]\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_5\text{CuN}_3\text{O}_6$ ,  $M_r = 808.46$ , Kristallabmessungen 0.35  $\times$  0.30  $\times$  0.12 mm, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.181(2)$ ,  $b = 10.638(2)$ ,  $c = 16.529(3)$  Å,  $\alpha = 77.80(3)$ ,  $\beta = 86.91(3)$ ,  $\gamma = 79.00(3)^\circ$ ,  $V = 1717.5(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.563 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 293(2)$  K,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $2\theta_{\text{max}} = 49.9^\circ$ . Die Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden mit dem SHELXTL-Plus-V5.0-Programmpaket auf einem SGI-INDY-R4400-SC-Rechner gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Verfeinerung mit 6017 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ) und 433 Parametern ergab  $R1 = 0.058$  und  $wR2 = 0.1181$ .
- [13] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{Bn}})(\text{Cl}_4\text{cat})] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Cl}_4\text{CuN}_4\text{O}_2$ ,  $M_r = 750.06$ , Kristallabmessungen 0.50  $\times$  0.35  $\times$  0.07 mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 9.802(2)$ ,  $b = 27.759(5)$ ,  $c = 13.049(2)$  Å,  $\beta = 104.39(2)^\circ$ ,  $V = 3439.2(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 173(2)$  K,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $2\theta_{\text{max}} = 50.10^\circ$ . Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-System aufgenommen und die Struktur mit Direkten Methoden mit dem SHELXTL-Plus-V5.0-Paket auf einem SGI-INDY-R4400-SC-Rechner gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell mit fixierten isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Verfeinerung mit 6038 unabhängigen Reflexen ( $I > 2\sigma(I)$ ) und 444 Parametern ergab  $R1 = 0.0735$  und  $wR2 = 0.1391$ .
- [14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408633 und -408634 angefordert werden.
- [15] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [16] a) O. Carugo, C. B. Castellani, K. Djinovic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 837–841; b) O. Carugo, K. Djinovic, M. Rizzi, C. B. Castellani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1551–1555.
- [17] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11575–11586.
- [18] T. Beissel, B. S. P. C. Della Vedova, K. Wieghardt, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1736–1741.
- [19] Anmerkung bei der Korrektur (4. Dezember 1998): Die Bildung von Semichinon durch Reaktion von Brenzcatechin mit dem  $(\mu\text{-}\eta^2\text{-Peroxo})$ dikupfer-Zentrum des Oxyhämocyanins aus *Octopus vulgaris* wurde kürzlich beschrieben: B. Salvato, M. Santamaria, M. Beltrami, G. Alzuet, L. Casella, *Biochemistry* **1998**, 37, 14065–14077.

## Dominoeffekt beim Aufbau von N-I-N-I-Ketten des N-Iodtriphenylphosphanimins

Jutta Grebe, Gertraud Geiseler, Klaus Harms, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke\*

Stickstoff-Iod-Verbindungen sind häufig über N-I-N-I-Ketten vom Donor-Acceptor-Typ assoziiert. Beispiele sind die Iodstickstoffderivate  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3^{[1]}$  und  $\text{NI}_3 \cdot \text{Pyridin}^{[2]}$  die polymere Ketten bilden, und das in der Gasphase monomere Iodazid<sup>[3, 4]</sup> das im festen Zustand über die  $\alpha$ -N-Atome der Azidgruppen mit den Iodatomen Zickzack-Ketten bildet.<sup>[3]</sup> Der die Assoziation verursachende hypervalente Charakter der Iodatome in diesen Verbindungen wird besonders bei den ionischen Derivaten  $[\text{I}_2\text{N}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ ,<sup>[5]</sup>  $[\text{PPh}_4]^+[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$ <sup>[6]</sup> und den Halogenidkomplexen von N-Iodsuccinimid  $[\text{PPh}_4]^+$

[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. J. Grebe, G. Geiseler, Dr. K. Harms, Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Fax: (+49) 6421-28-8917