

Schema 4. Reaktion von Alkoholen mit Fischer-Alkinylcarbenkomplexen.

wobei die [1,2]-Verschiebung der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe von grundlegender Bedeutung ist. Wir konnten beobachten, daß Methanol durch zweifache Protonierung leicht Wasserstoff auf die C-C-Doppelbindung des Alkenylcarbenkomplexes überträgt. Von besonderer Bedeutung aber ist, daß wir ein neues Anwendungsbereich für Fischer-Carbenkomplexe entdeckt haben: die Bildung einer C-C-Bindung durch Übertragung einer Allyl- oder Propargylgruppe in einer neuartigen [3,4]-sigmatropen Umlagerung.^[13] Diese bei aliphatischen Verbindungen sehr seltene^[14] und bei Diallylethern^[12] unbekannte Umlagerung wird durch die [1,2]- $\text{M}(\text{CO})_5$ -Verschiebung begünstigt.^[15]

Experimentelles

Allgemeine Synthese von **4** und **5**: Der Carbenkomplex (1 mm) wurde zu einer Lösung (0.02 M) des Natriumalkoholats im entsprechenden Alkohol (5 mL) gegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur solange gerührt, bis der Carbenkomplex IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen war. Das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck entfernt, und der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel; Hexan/Ethylacetat 40/1). Alle Produkte wurden anhand von Elementaranalysen sowie Massen- und NMR-Spektren charakterisiert.

Eingegangen am 2. November 1998 [Z 12603]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1091–1093

Stichwörter: Carbenkomplexe • Chrom • Orthoester • Umlagerungen • Wolfram

- [1] Übersichten: a) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, S. 1065; b) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 469; c) M. P. Doyle in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, S. 387; d) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271.
- [2] Neuerer Übersichtsartikel über wichtige Verwendungen von Fischer-Carbenkomplexen in asymmetrischen Synthesen: W. D. Wulff, *Organometallics* **1998**, *17*, 3116.
- [3] C. F. Bernasconi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 299.
- [4] a) R. Aumann, H. Nienaber, *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 163; b) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61.
- [5] Die basenkatalysierte Hydrolyse von Alkenyl-, Aryl- und Alkylcyclenkomplexen liefert Aldehyde: a) C. F. Bernasconi, F. X. Flores, K. W. Kittredge, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2103; b) R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 145.
- [6] Die Bildung von Mehrkomponentengemischen aus einfachen Carbenkomplexen und Methylen: E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kalbfus,

- C. G. Kreiter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *416*, 135. Zur $\text{CH}_3\text{O}^-/\text{CD}_3\text{O}^-$ -Austauschreaktion siehe: U. Schubert, E. O. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 393.
- [7] In Übereinstimmung mit den Überlegungen von H.-U. Reiβig et al.: M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reiβig, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 283.
- [8] Die Ausbeuten im Text und in den Schemata beziehen sich auf die Umsetzungen mit Carbenwolframkomplexen.
- [9] C. F. Bernasconi, F. X. Flores, J. R. Gandler, A. E. Leyes, *Organometallics* **1994**, *13*, 2186.

- [10] a) N. Iwasawa, T. Ochiai, K. Maeyama, *Organometallics* **1997**, *16*, 5137; b) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, R. J. Carbo, F. López-Ortiz, S. García-Granda, P. Pertierria, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 88. Hinweis auf diese Verschiebung: c) H. Fischer, T. Meisner, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1799; d) K. Dötz, C. Christoffers, P. Knochel, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *489*, C84.
- [11] Die regioselektive Herstellung von Verbindungen des Typs **4** durch Addition von Allylmetallreagentien an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen wurde bislang nicht bearbeitet. Zu diesem Thema siehe: T. Ooi, T. Kondo, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1183.
- [12] a) Übersichtsartikel: J. A. Marshall in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, New York, **1991**, S. 975; b) V. Rautenstrauch, *Chem. Commun.* **1970**, 4.
- [13] Eine interessante C-C-Bindungsbildung durch Addition von Propargylalkohol an [Ethoxy(phenylethynyl)carben]pentacarbonylchrom(0) und anschließende Claisen-Umlagerung: A. Segundo, J. M. Moretó, J. P. Viñas, S. Ricart, *Organometallics* **1994**, *13*, 2467.
- [14] I. Erden, F.-P. Xu, W.-G. Cao, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1516.
- [15] Diese Untersuchung wurde auch deshalb durchgeführt, weil beim Arbeiten mit Fischer-Carbenkomplexen oft eine unerwünschte Oxidation des Carbens zur Carbonylverbindung auftritt. Die aktuellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß ein Prozeß aus nucleophiler Addition, Demetallierung und Hydrolyse abläuft und die Oxidation durch atmosphärischen Sauerstoff eher auszuschließen ist.

Aerobe Oxidation primärer Alkohole mit einem neuen einkernigen Cu^{II} -Radikal-Katalysator**

Phalguni Chaudhuri,* Martina Hess,
Thomas Weyhermüller und Karl Wieghardt*

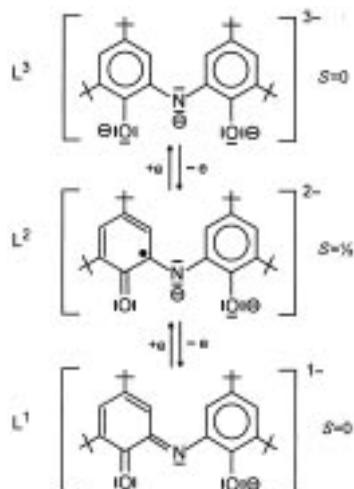
Kürzlich berichteten wir über einen zweikernigen Cu^{II} -Phenoxyradikalkomplex, der die aerobe Oxidation primärer und sekundärer Alkohole zu Aldehyden, Ketonen oder – unter oxidativer C-C-Verknüpfung – zu 1,2-Glycochen und H_2O_2 effizient katalysiert.^[1] Dieser und der von Stack et al.^[2] beschriebene einkernige Komplex sind die ersten funktionellen Modellverbindungen für das Enzym Galactose-Oxidase (GO).^[3] Wir berichten hier über einen neuen einkernigen Cu^{II} -Iminosemichinon-Katalysator, der selektiv primäre Al-

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Chaudhuri, Prof. Dr. K. Wieghardt, M. Hess, Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Fax: (+49) 208–306–3952
E-mail: chaudh@mpi-muelheim.mpg.de
wieghardt@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Degussa AG, Frankfurt, und vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

kohole (z.B. auch Ethanol, nicht aber Methanol) mit O₂ zu Aldehyden und H₂O₂ umzuwandeln vermag, für den sekundäre Alkohole aber keine Substrate sind.

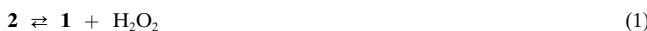
Das Trifluoracetatsalz des Kations *N,N*-Bis(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphenyl)ammonium [H₄(L³)](CF₃CO₂) wurde durch Kondensation von 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin mit NH₃ in *n*-Heptan und Ansäuren mit Trifluoressigsäure hergestellt. Es ist bekannt,^[4] daß das diamagnetische Trianion (L³)³⁻ (Schema 1) als dreizähniger Ligand in Komplexen leicht in zwei sukzessiven Einelektronenoxidationsschritten zum radikalischen Di-, (L²)²⁻, und dann zum diamagnetischen Monoanion,



Schema 1.

(L¹)¹⁻, oxidiert werden kann. Speier, Pierpont et al.^[5] haben z.B. die Komplexe [Cu^{II}(L¹)₂] und [Cu^{II}(L²)(pyridin)₂] beschrieben. Die Umsetzung von [H₄(L³)](CF₃CO₂) mit [Cu^I(NCCH₃)₄](ClO₄) in CH₃CN in Gegenwart von Triethylamin im Überschuß und unter O₂-Ausschluß liefert eine gelbe Lösung, aus der bei Luftzutritt bei 20°C der Neutralkomplex [Cu^{II}(L²)(NEt₃)] **1** in Form grün-schwarzer Kristalle ausfällt.

Wird dagegen eine Lösung von [H₄(L³)](CF₃CO₂) in CH₃OH und Cu^ICl (1:1) bei -50 bis -70°C mit reinem O₂ umgesetzt, entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der tiefrote Kristalle von [Cu^{II}(L³H₂)(O₂^{·-})(NEt₃)] **2** ausfallen. Bedingt durch eine starke intramolekulare antiferromagnetische Kopplung des an ein Cu^{II}-Ion gebundenen Superoxidions ist **2** diamagnetisch (2–300 K); die Cu^{II}(O₂^{·-})-Einheit zeigt typische Charge-Transfer Absorptionen bei 524 und 650 nm, sowie im Infrarotspektrum eine $\tilde{\nu}$ (¹⁶O-¹⁶O)-Streckschwingung bei 964 cm⁻¹, die bei ¹⁸O-Markierung auf 909 cm⁻¹ absinkt.^[6] Der Komplex **2** kann auch direkt aus einer grünen Lösung von **1** in wasserfreiem CH₃OH durch Zugabe von H₂O₂ in 100fachem Überschuß hergestellt werden. Dagegen entsteht aus **2** in Tetrahydrofuran(THF)-Lösung bei 20°C **1** und H₂O₂, es liegt also das Gleichgewicht (1) vor.



Die Röntgenstrukturanalyse von **1** belegt,^[7] daß das Cu^{II}-Ion den dreizähnigen (L²)²⁻-Liganden sowie ein NEt₃-Molekül koordinativ bindet; es befindet sich in einer leicht verzerrt quadratisch planaren N₂O₂-Umgebung (Abbildung 1).^[8] Die

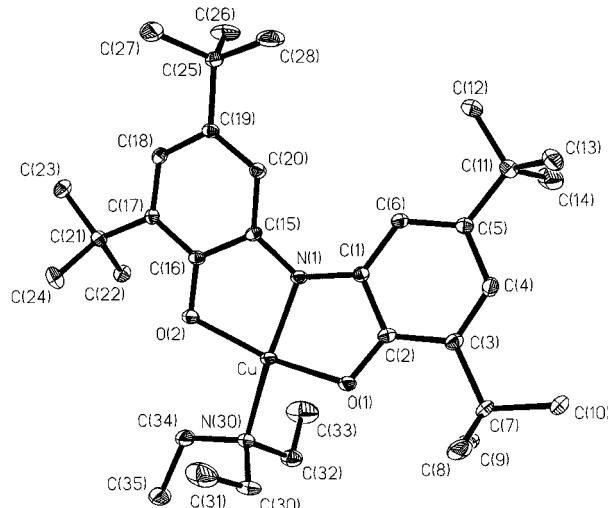
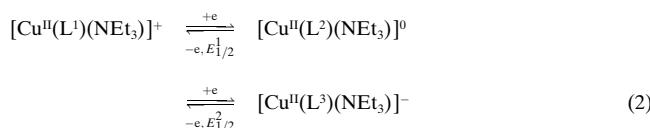


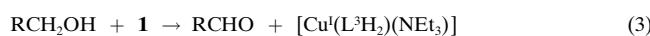
Abbildung 1. Kristallstruktur des Neutralkomplexes [Cu^{II}(L²)(NEt₃)] **1**. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Cu-N(1) 1.906(2), Cu-O(1) 1.926(1), Cu-O(2) 1.959(1), Cu-N(30) 2.010(2), O(1)-C(2) 1.322(2), O(2)-C(16) 1.310(2), N(1)-C(1) 1.384(2), N(1)-C(15) 1.358(2); N(1)-Cu-O(1) 83.83(6), N(1)-Cu-O(2) 83.34(6), O(1)-Cu-O(2) 159.73(6), N(1)-Cu-N(30) 168.13(7), O(1)-Cu-N(30) 96.08(6), O(2)-Cu-N(30) 99.68(6).

Abmessungen von (L²)²⁻ entsprechen denen in bekannten [M^{IV}(L²)₂]-Komplexen (M = V, Ti, Sn).^[4d, 9] Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen^[10] an festem **1** (SQUID, 2–400 K) ergaben, daß **1** einen diamagnetischen Grundzustand ($S=0$) aufweist, der durch intramolekulare antiferromagnetische Kopplung des Radikalligandenspins ($S_L^2 = \frac{1}{2}$) mit dem des Cu^{II}-Ions ($S_{\text{Cu}} = \frac{1}{2}$) zustande kommt. Dieses Verhalten entspricht dem der aktiven Form der GO, die im aktiven Zentrum ein Cu^{II}-Ion und ein koordinativ gebundenes Tyrosylradikal enthält.

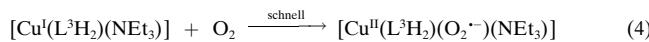
Im Cyclovoltammogramm von **1** in CH₂Cl₂ (0.10 M [(nBu)₄N]PF₆, Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, 20°C), wurden im Potentialbereich von +0.2 bis -1.3 V gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc) zwei reversible Einelektronenprozesse bei $E_{1/2}^1 = -0.14$ V und $E_{1/2}^2 = -1.06$ V gegen Fc⁺/Fc gefunden. Spektroelektrochemische Messungen an den coulometrisch gebildeten oxidierten sowie reduzierten Formen von **1** beweisen, daß es sich um ligandzentrierte Redoxvorgänge nach Gleichung (2) handelt. In Abwesenheit von Protonen wird das Cu^{II}-Ion erst bei noch negativeren Potentialen reduziert.



Unter anaeroben Bedingungen bei 20°C kann **1**, gelöst in THF, Benzylalkohol oder Ethanol – nicht aber Isopropylalkohol oder Methanol – stöchiometrisch zum entsprechenden Aldehyd oxidieren [Gl. (3)], wobei es selbst in einer Zweielektronenreduktion wahrscheinlich in [Cu^I(L³H₂)(NEt₃)] umgewandelt wird.



Da $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{L}^3\text{H}_2)(\text{NEt}_3)]$ in THF oder CH_2Cl_2 mit molekularem O_2 bei tiefen Temperaturen zunächst zu **2** und langsam weiter zu **1** und ungebundenem H_2O_2 reagiert [Gl. (4) und (5)], führt die Kombination der Gleichungen (3)–(5) im Prinzip zur homogen katalysierten Oxidation primärer Alkohole [Gl. (6)].



Das ist tatsächlich der Fall. An der Luft gerührte THF-Lösungen von **1** (oder von $[\text{Cu}^{\text{l}}(\text{L}^3\text{H}_2)(\text{NEt}_3)]$) ($[\text{Cu}]_t = 2.65 \times 10^{-5} \text{ M}$), zu denen Benzylalkohol oder Ethanol (0.125 M) als Substrate gegeben wurden, gaben nach 20 h bei 20 °C die entsprechenden Aldehyde und H_2O_2 in jeweils ca. 55 % Ausbeute. Die Katalyse kann auch ohne Lösungsmittel in den reinen Alkoholen durchgeführt werden. Die GC-Produktanalyse bestätigt, daß das Oxidationsprodukt ausschließlich aus dem Aldehyd besteht; es werden keine Carbonsäuren oder Produkte einer oxidativen C-C-Kupplung^[1] entdeckt (< 1%). Der Katalysator weist keine Katalaseaktivität auf: H_2O_2 wird nicht disproportioniert.

Die Kinetik dieser Katalysereaktionen wurde gemessen,^[11] und das Zeitgesetz [Gl. (7)] experimentell bestimmt. Es

$$v = k[\text{Cu}]_t[\text{Alkohol}] \quad [\text{NEt}_3] = 2 \times 10^{-3} \text{ M} = \text{konst.} \quad (7)$$

beweist, daß ein einkerniger Cu-Komplex die aktive Form des Katalysators ist – wie im von Stack et al. beschriebenen Fall^[2] und der GO.^[1] Mit den selektiv deuterierten Substraten PhCD_2OH und $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ wurden kinetische Isotopieeffekte k_H/k_D von ca. 8 erhalten. Die H-Abstraktion vom α -C-Atom des koordinativ gebundenen Alkoholatliganden ist offensichtlich auch hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse wie in den anderen funktionellen Modellsystemen^[1, 2] und der GO.^[3] Die Umsatzfrequenz von **1** in reinem Ethanol von 0.5 s⁻¹ ist etwas größer als die im von Stack et al. beschriebenen System^[2] für die Oxidation von Benzylalkohol gemessene (ca. 0.005 s⁻¹); insgesamt verläuft die Katalyse aber relativ langsam.

Wie Abbildung 2 zeigt, steigt die Aldehydbildungsgeschwindigkeit v mit wachsender NEt_3 -Konzentration zunächst

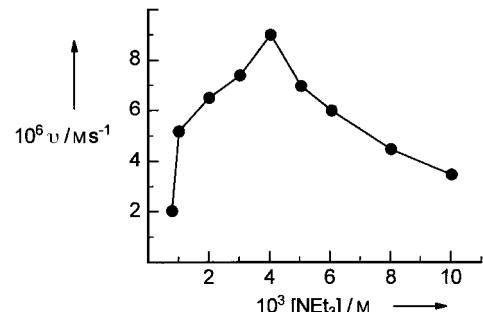
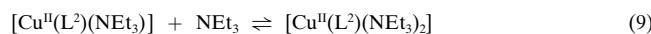
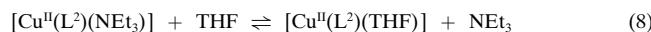


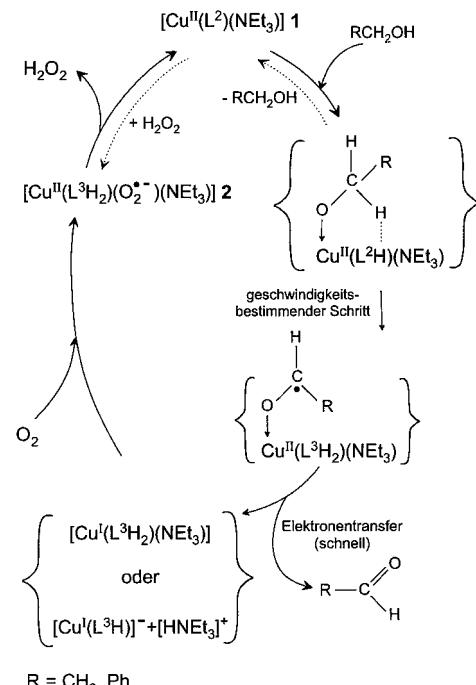
Abbildung 2. Effekt der Basenkonzentration $[\text{NEt}_3]$ auf die Katalysegeschwindigkeit. Experimentelle Bedingungen: $[\text{Cu}^{\text{l}}\text{Cl}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (konst.), $[\text{H}_4\text{L}^3] = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (konst.), $[\text{Benzylalkohol}] = 0.125 \text{ M}$ (konst.), $[\text{NEt}_3] = (1.0 \text{--} 10.0) \times 10^{-3} \text{ M}$ in THF bei 20 °C und 1 atm Luft. Es wurde jeweils die Bildung des Benzaldehyds als Funktion der Zeit bestimmt.

an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Bei großen NEt_3 -Überschußkonzentrationen wird die Katalyse inhibiert. Wir deuten dieses Verhalten qualitativ (und spekulativ) wie folgt: Der einzähnige Ligand NEt_3 in **1** dissoziiert in THF-Lösung nach Gleichung (8) in Abwesenheit von überschüssigem NEt_3 ; in Anwesenheit eines großen NEt_3 -Überschusses bildet sich dagegen die fünffach koordinierte Form $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{NEt}_3)_2]$ [Gl. (9)].



Da $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{NEt}_3)_2]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^2)(\text{THF})]$ (oder dessen Dimer, das im ESI-Massenspektrum detektiert wurde) katalytisch inaktiv sind, gibt es eine NEt_3 -Konzentration, bei der die katalytisch aktive Form **1** die maximale Konzentration aufweist. Liegt sie experimentell darunter oder darüber, wird die Katalyse durch vermehrte Bildung des monomeren Dissoziationsproduktes (oder dessen Dimer) bzw. durch Bildung des Anlagerungsprodukts verlangsamt oder vollständig inhibiert.

In Schema 2 stellen wir einen Mechanismus für die Katalyse vor, der mit allen hier vorgestellten Daten und dem Mechanismus der GO in Übereinstimmung ist. Zunächst



Schema 2. Vorschlag zum Mechanismus der Katalyse.

bindet **1** ein Alkoholmolekül; im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt dann ein H-Atomtransfer vom α -C-Atom des Alkoholatliganden zum Radikalliganden (L^2H^-), der dabei zu $(\text{L}^3\text{H}_2)^-$ reduziert wird. Das entstandene, koordinierte Ketylradikal anion ist ein sehr starkes Einelektronenreduktionsmittel, das sehr schnell intramolekular ein Elektron auf das Cu^{II} -Ion überträgt. Der gebildete Aldehyd ist ein schlechter Ligand; er dissoziiert. Die Cu^{l} -Form reagiert

dann mit O_2 unter intermediärer Bildung des Superoxokupfer(II)-Komplexes **2** zu nichtkoordiniertem H_2O_2 und Rückbildung der aktiven Form **1**.

Experimentelles

*N,N-Bis(2-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphenyl)ammoniumtrifluoracetat* (2.7 g, 48 %) $[H_4L^3](CF_3CO_2)$ wurde durch Kondensation von 3,5-Di-*tert*-butylbenzocatechin (5 g) unter Argon in *n*-Heptan (50 mL) mit 25proz. wässriger NH_3 -Lösung (0.75 mL) nach 2 h Röhren bei 20 °C und anschließender Zugabe von Trifluoressigsäure (20 mL) und H_2O (50 mL) als zunächst violetter Feststoff erhalten. Mehrmaliges Waschen des Rohprodukts mit *n*-Pentan führt zum farblosen Produkt (das etwas licht- und sehr sauerstoffempfindlich ist). Anmerkung: Zu den folgenden Synthesen und den Katalyseversuchen darf nur das farblose Produkt verwendet werden. C,H,N-Analyse (%; $C_{30}H_{44}F_3NO_4$): ber. (gef.): C 66.64 (66.34), H 8.39 (8.30), N 2.59 (2.48); EI-MS: m/z : 425 [M^+]; 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.11 (s, 2H), 6.83 (s, 2H), 5.61 (s, br., 4H; OH, NH₂), 1.44 (s, 18H, $C(CH_3)_3$), 1.22 (s, 18H, $C(CH_3)_3$).

1: Eine Lösung von $[Cu^I(NCCCH_3)_3](ClO_4)$ (160 mg, 0.5 mmol), $[H_4L^3](CF_3CO_2)$ (272 mg, 0.5 mmol) und Triethylamin (0.5 mL) in wasserfeiem CH_3CN (50 mL) wurde unter Ar 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf 20 °C wurde die Lösung einige Minuten mit Luft durchspült, woraufhin sie sich tiefdunkelgrün färbte. Innerhalb von 1 h fielen grün-schwarze Kristalle von **1** aus (210 mg, 71 %). C,H,N,Cu-Analyse (%; $C_{34}H_{55}N_2O_2Cu$): ber. (gef.): C 69.52 (69.73), H 9.23 (9.22), N 4.77 (4.62), Cu 10.81 (10.63).

2: Eine Lösung von $CuCl$ (100 mg, 1.0 mmol), $[H_4(L^3)](CF_3CO_2)$ (540 mg, 1.0 mmol) und NEt_3 (0.5 mL, 3.5 mmol) in wasserfreiem CH_3OH (50 mL) wurden unter Ar kurzzeitig auf Siedetemperatur erhitzt und dann bei –50 bis –70 °C mit reinem O_2 umgesetzt. Dabei entstand eine tiefrote Lösung, aus der innerhalb von 5–10 min rote Mikrokristalle von **2** ausfielen (120 mg; 19.3%). Alternativ kann **2** auch aus einer CH_3OH -Lösung (25 mL) von **1** (160 mg, 2.23 mmol) nach Zugabe von 30proz. H_2O_2 (0.26 mL) bei –80 °C kristallisiert werden. C,H,N,Cu-Analyse (%; $C_{34}H_{57}N_2O_4Cu$): ber. (gef.): C 65.72 (65.45), H 9.25 (9.23), N 4.51 (4.52), Cu 10.23 (10.20); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ [$Lmol^{-1}cm^{-1}$]) = 391 (2.1×10^3), 423 (1.8×10^3), 524 (2.1×10^3), 649 (1.6×10^3); 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ = 0.99 (t, 9H), 1.18 (s, 18H), 1.29 (s, 18H), 1.80 (br. s, 2H), 2.50 (dt, 6H), 7.20 (s, 2H), 7.33 (s, 2H).

Eingegangen am 26. November 1998 [Z12714]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1095–1098

Stichwörter: Alkohole • Galactose-Oxidase • Homogene Katalyse • Kupfer • Metalloenzyme

- [1] P. Chaudhuri, M. Hess, U. Flörke, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2340; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2217.
- [2] Y. Wang, J. L. DuBois, B. Hedman, K. O. Hodgson, T. D. P. Stack, *Science* **1998**, *279*, 537.
- [3] a) J. W. Whittaker in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 30 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Marcel Dekker, New York, **1994**, S. 315–360; b) P. F. Knowles, N. Ito in *Perspectives in Bio-inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. W. Hay, J. R. Dilworth, K. B. Nolan), Jai, London, **1994**, S. 207–244; H.-J. Krüger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 627.
- [4] a) A. Y. Girgis, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2724; b) E. L. Simpson, S. R. Boone, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4379; c) S. K. Larsen, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1827; d) S. Bruni, A. Caneschi, F. Cariati, C. Delfs, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1388.
- [5] G. Speier, J. Csikony, A. M. Whalen, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3519.
- [6] Kitajima et al. berichteten kürzlich über die Struktur des monomeren, diamagnetischen Superoxokupfer(II)-Komplexes $[Cu^{II}(O_2^-)(HB(3-tBu-5-iPr-pyrazol)_3)]$ mit side-on-Koordination des O_2^- -Liganden ($\tilde{\nu}(O_2) = 1111\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(^{18}O_2) = 1062\text{ cm}^{-1}$); K. Fujisawa, M. Tanaka,

Y. Moro-oka, N. Kitajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12079. Wir nehmen an, daß in **2** eine end-on-Koordination des O_2^- -Liganden vorliegt. Dies wird durch die Isotopenmarkierung von **2** mit $^{16}O-^{18}O$ bewiesen. Es wird eine breite, unsymmetrische $\tilde{\nu}(^{16}O-^{18}O)$ -Bande bei 939 cm^{-1} (Überlagerung zweier Banden bei 942 und 932 cm^{-1}) für die beiden Isotopomere $Cu^{II}O-^{18}O$ und $Cu^{II}O-^{16}O$ beobachtet. a) A. Nakamura, Y. Tatsumi, M. Yamamoto, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6052; b) J. E. Pate, R. W. Cruse, K. D. Karlin, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2624. Im einzigen strukturell charakterisierten Hydroperoxokupfer(II)-Komplex $[Cu^{II}(bpfa)(OOH)]^+$ ($bpfa = Bis(6-pivalamid-2-pyridylmethyl)(2-pyridylmethyl)amin$) tritt die $\tilde{\nu}(^{16}O_2)$ -Streckschwingung bei 856 cm^{-1} ($\tilde{\nu}(^{18}O_2) = 810\text{ cm}^{-1}$) auf: A. Wada, M. Harata, K. Hasegawa, K. Jitsukawa, M. Masuda, M. Mukai, T. Kitagawa, H. Einaga, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 798.

- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: grün-schwarzer Kristall ($0.53 \times 0.40 \times 0.24\text{ mm}^3$); $C_{34}H_{55}CuN_2O_2$, $M_r = 587.3$; orthorhombisch, Raumgruppe $Iba2$, $a = 23.151(3)$, $b = 25.143(3)$, $c = 11.747(2)\text{ \AA}$, $V = 6837(2)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $T = 100(2)\text{ K}$, $\rho_{ber.} = 1.141\text{ g cm}^{-3}$; $\mu_{Mo} = 0.668\text{ mm}^{-1}$; semiempirische Absorptionskorrektur, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung basierend auf F^2 mit 9397 Reflexen [$I > 2.0\sigma(I)$] und 367 Parametern; endgültige R -Werte: $R(F) = 0.036$, $wR2 = 0.075$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-109500“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Die Röntgenstrukturanalyse von **1** zeigt eine eindeutig asymmetrische Elektronendichteverteilung der $Cu(L^3)$ -Einheit. Die C-N-Bindungsängen unterscheiden sich wegen eines erheblichen Doppelbindungsanteils von $N(1)-C(15)$ ($1.358(2)\text{ \AA}$) deutlich voneinander. Diese Beschreibung wird durch das EPR-Spektrum des isostrukturellen Zn^{II} -Komplexes $[Zn(L^3)(NEt_3)]$ gestützt. Dieses zeigt eine unterschiedliche Spindichte auf dem bezüglich der Iminostickstoffe *para*-ständigen Kohlenstoffatomen. P. Chaudhuri, M. Hess, K. Hildenbrand, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [9] A. Bencini, I. Ciofini, E. Giannasi, C. A. Daul, K. Doclo, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3719.
- [10] Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von **1** wurde mit dem Spin-Hamiltonoperator $H = -2JS_{Cu} \cdot S_{Lig}$, ($S_{Cu} = S_{Lig} = \frac{1}{2}$) problemlos angepaßt. Die Kopplungskonstante J wurde zu -137 cm^{-1} bestimmt. Bei angenommener C_{2v} -Symmetrie verschwindet ein beträchtlicher Anteil der antibindenden Wirkung der ursprünglichen e_g -Orbitale auf die Metall-Ligand-Bindung, und es kommt zur Mischung mit Metall- x - und $-z$ -Komponenten. Das ungepaarte Elektron des Kupfers befindet sich in einem $2a_1$ -Orbital und kann mit dem halbbesetzten π -Orbital des Radikalliganden überlappen, was zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung führt. T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**. **2** ist im Temperaturbereich 2–300 K diamagnetisch ($S = 0$).
- [11] Die kinetischen Experimente wurden bei 20 °C in einem offenen Gefäß unter Röhren an der Luft durchgeführt. Die Bildung des Aldehyds und von H_2O_2 wurde spektralphotometrisch^[1] als Funktion der Zeit bestimmt (Initial-rate-Methode): $[CuCl][H_4L^3](CF_3CO_2) = 7.5 \times 10^{-4} - 7.5 \times 10^{-3}\text{ M}$; $[Alkohol] = 0.025 - 1.25\text{ M}$; $[NEt_3] = 2.0 \times 10^{-3}$.