

## Chrom-Kupfer-Austausch bei Fischer-Carbenkomplexen: Kristallstruktur eines $[\text{Cu}\{=\text{CR}^1(\text{OR}^2)\}(\text{MeCN})(\text{Et}_2\text{O})][\text{PF}_6]$ -Komplexes\*\*

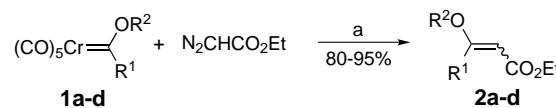
José Barluenga,\* Luis A. López, Oliver Löber,  
Miguel Tomás, Santiago García-Granda,  
Carmen Alvarez-Rúa und Javier Borge

Fischer-Carbenkomplexe haben sich in den letzten zwei Jahrzehnten als vielseitige Reagentien in der stöchiometrischen Übergangsmetallvermittelten organischen Synthese erwiesen.<sup>[1]</sup> Der Carbencharakter dieser Komplexe zeigt sich durch ihre Fähigkeit, den Carbenliganden nicht nur auf Alkene (Cyclopropanierung),<sup>[2]</sup> sondern auch auf Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff über die entsprechenden Ylide (Aminoxide und Dimethylsulfoxid; Sulfylimine; P-C-, S-C- und N<sub>2</sub>-C-Ylide) zu übertragen.<sup>[3]</sup> Obwohl die Transmetallierung sicherlich der wichtigste Prozess in der Organometallchemie, besonders unter den Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, ist,<sup>[4]</sup> tritt die einfache Übertragung eines Carbenliganden von einem Metallcarbenkomplex auf ein anderes Metallzentrum eher selten auf.<sup>[5]</sup> Rh-, Pd-, Pt-, Cu- und Ag-Komplexe wurden ausgehend von Metallcarbenkomplexen der Gruppe 6<sup>[5-7]</sup> durch Übertragung von Diaminocarbenliganden (Imidazolinylidene oder Imidazolidinylidene liganden, die zwischen Metallzentren leicht übertragen werden können) hergestellt. Beschrieben wurden allerdings bislang nur der Transfer von Alkoxy-carbenliganden von  $[\text{Mo}\{=\text{CPh}(\text{OMe})\}(\text{CO})(\text{Cp})(\text{NO})]$  auf  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ <sup>[8]</sup> und der von  $[\text{W}\{=\text{CPh}(\text{OMe})\}(\text{CO})_5]$  auf  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ .<sup>[9]</sup> Erst vor kurzem haben Sierra et al. Palladiumbiscarbenkomplexe als die aktive Zwischenstufe in der palladiumkatalysierten Dimerisierung von Chromalkoxycarbenkomplexen vorgeschlagen.<sup>[10, 11]</sup>

Im Rahmen unserer Studien an kupferkatalysierten Kupplungen von Fischer-Carbenkomplexen berichten wir im Folgenden über 1) die Kreuzkupplung von Fischer-Chromcarbenkomplexen mit Ethyldiazoacetat (EDA) und 2) die Isolierung und vollständige Charakterisierung des ersten Kupfer(I)-alkoxycarbenkomplexes. Ein kürzlich erschienener, ausgezeichneter Bericht von Hofmann und Straub<sup>[12]</sup> über die

Charakterisierung eines Kupferalkoxycarbonylcarbenkomplexes hat uns dazu veranlasst, auch unsere Ergebnisse zu veröffentlichen.

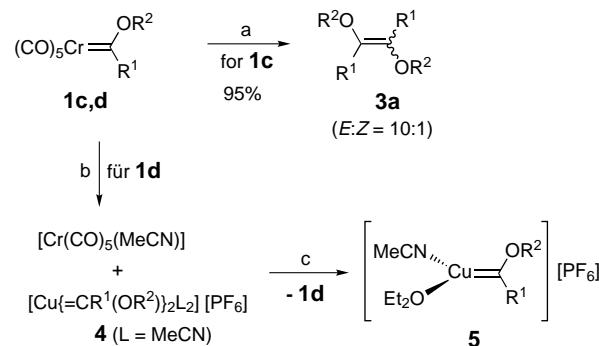
Bei der Reaktion von Chromcarbenkomplexen **1** mit EDA (2.5 Äquiv.) und CuBr (15 Mol-%) in THF bei Raumtemperatur erhält man neben Ethylmaleat und Ethylfumarat die Alkene **2** in hohen Ausbeuten (80–95%; Schema 1). Diese



Scheme 1. CuBr-catalyzed cross-coupling of alkoxychromcarben complexes **1** with ethyldiazoacetate (**a**:  $R^1 = \text{Ph}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ; **b**:  $R^1 = \text{Bu}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ; **c**:  $R^1 = (E)\text{-CH}=\text{CH-2-Furyl}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ; **d**:  $R^1 = (E)\text{-CH}=\text{CH-2-Furyl}$ ,  $R^2 = (1R,2S,5R)\text{-Menthyl}$ ): a) 15 Mol-% CuBr, THF, 25°C, 80–95%;  $E:Z = 1:1$  ( $R^2 = \text{Me}$ ), >30:1 ( $R^2 = (1R,2S,5R)\text{-Menthyl}$ ).

Heterokupplung gelingt mit den Phenyl-, Butyl- und Alkenyl(methoxy)carbenkomplexen **1a–c** und auch mit dem nichtracemischen Alkenyl(menthoxy)carben **1d**, und man erhält hoch funktionalisierte Alkene und Diene.<sup>[13]</sup> Ausgehend von den Methoxycarbenkomplexen **1a–c** wurden 1:1-*E:Z*-Gemische erhalten, ausgehend vom Menthoxycarben **1d** hingegen nur das *E*-Isomer.

Eine glatte Dimerisierung zum Trien **3a** (95% Ausbeute;  $E:Z = 10:1$ ) fand dagegen statt, wenn das Methoxycarben **1c** mit 15 Mol-%  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{[PF}_6]$  ohne oder auch in Gegenwart von EDA unter homogenen Bedingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C) umgesetzt wurde (Schema 2). Auf der Grundlage



Scheme 2. Formation of copper complex **5** from **1d** and  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{[PF}_6]$  (**3a**:  $R^1 = (E)\text{-CH}=\text{CH-2-Furyl}$ ,  $R^2 = \text{Me}$ ; **3b**, **4**, **5**:  $R^1 = (E)\text{-CH}=\text{CH-2-Furyl}$ ,  $R^2 = (1R,2S,5R)\text{-Menthyl}$ ): a) 15 Mol-%  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{[PF}_6]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C, 95%; b) 50 Mol-%  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{[PF}_6]$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C; c) crystallization from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (1/5, v/v), -20°C, 50% (**1d** was recovered 35% zurückgewonnen).

vorheriger Arbeiten<sup>[5, 10]</sup> nehmen wir an, dass eine Kupferbis-carbenspezies vom Typ  $[\text{Cu}\{=\text{CR}^1(\text{OMe})\}_2\text{L}_n]\text{[PF}_6]$  als Metallzwischenstufe in Frage kommt. Hilfreich war nun der Befund, dass der homochirale Menthoxycarbenkomplex **1d** mit 0.5 Äquivalenten  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{[PF}_6]$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25°C) zu einem Rohprodukt reagierte, welches nur aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{MeCN})]$  (Identifizierung durch Vergleich mit einer Referenzprobe) und einem Kupfercarbenkomplex **4** bestand (Schema 2). Die Struktur von **4** wurde auf der Basis des einzelnen Signalsatzes im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ( $\delta = 280$

[\*] Prof. Dr. J. Barluenga, Dr. L. A. López, Dr. O. Löber, Prof. Dr. M. Tomás  
Instituto Universitario de Química Organometálica „Enrique Moles“ Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Oviedo  
Julián Clavería 8, 33071-Oviedo (Spanien)  
Fax: (+34) 98-510-34-50  
E-mail: barluenga@sauron.quimica.uniovi.es

Dr. S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, Dr. J. Borge<sup>[+]</sup>  
Departamento de Química Física y Analítica  
Universidad de Oviedo  
Julián Clavería 8, 33071-Oviedo (Spanien)

[+] Kristallstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom DGICYT (PB97-1271) und vom CICYT (BQU2000-0219) unterstützt. O.L. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Forschungsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

(Cu=C), 4.1 (Cu-NC-CH<sub>3</sub>) vorgeschlagen.<sup>[14]</sup> Löste man das Rohprodukt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ließ Et<sub>2</sub>O (1/5, v/v) in die braune Lösung hineindiffundieren, wurde diese überraschenderweise langsam rötlich, und bei -20 °C schieden sich orangefarbene Kristalle des neuen Komplexes **5** ab (50% Ausbeute bezüglich des eingesetzten Kupferkomplexes). Der Ausgangscarbenkomplex **1d** konnte aus dieser Lösung zurückgewonnen werden (ca. 35% nach chromatographischer Aufarbeitung, 70% umsatzbezogen). Bei diesem Prozess treten zwei bisher unbekannte Ereignisse in der Koordinationssphäre von Kupfer auf: 1) der Austausch des Carben- gegen einen Diethyletherliganden und 2) die Übertragung des Carbenliganden zurück auf das Chromatom.

Die Struktur von **5** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 1).<sup>[15]</sup> Das Kupferatom ist dreifach koordiniert, und zwar durch das Carben-Kohlenstoffatom (C1), das Diethylether-Sauerstoffatom (O2) und

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur aufgenommen, ohne dass sich das Produkt zersetzte. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal für das Cu=C-Kohlenstoffatom liegt bei δ = 276.5.<sup>[18]</sup> Trotz der Chiralitätsachse tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im Temperaturbereich zwischen -80 und 25 °C nur ein Satz von Signalen auf. Das UV-Spektrum von **5** (λ<sub>max</sub> = 383 nm, ε = 42 300, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) deutet auf einen π-π\*-Übergang mit überwiegendem Metall-Ligand-Charge-Transfer-Charakter.

Der Carbenligand der beiden Komplexe **4** und **5** dimerisierte in Gegenwart von Tributylphosphan (3 Äquiv., CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) stereoselektiv unter Bildung des (1E,3E,5E)-1,3,5-Triens **3b** (75% für **4**; 82% für **5**). Darüber hinaus fanden wir, dass **5** die Dimerisierung von EDA (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) zu einem Gemisch aus Ethylmaleat und Ethylfumarat katalysiert, ohne sich zu zersetzen.

Wir haben gezeigt, dass Chromcarbenkomplexe ihren Carbenliganden mit hoher Effizienz auf ein Kupfer(I)-Zentrum übertragen können, was die Herstellung von funktionalisierten Alkenen, Dienen und Trienen über Homo- und Heterokupplungen ermöglicht. Es gelang, einen Kupfer(I)-carbenkomplex zu isolieren und anschließend eine Kristallstrukturanalyse durchzuführen, was zu folgenden Ergebnissen führte: 1) eine ungewöhnliche dreifache Koordination und 2) das Vorliegen von zwei weiteren Liganden mit mittlerem (MeCN) und sehr niedrigem (Et<sub>2</sub>O) Koordinationsvermögen. Es sollte betont werden, dass bisher kein Cu<sup>I</sup>-Carbenkomplex des Typs [ML<sub>3</sub>] kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden konnte,<sup>[17]</sup> es liegen lediglich für einige d<sup>10</sup>-Kupfercarbenkomplexe mit starken Donorcarbenliganden (*tert*-Butyl-substituierte Imidazolin- und Imidazolidincarbene)<sup>[5-7]</sup> oder stark basischen, sterisch anspruchsvollen Iminophosphanamidliganden spektroskopische Daten vor.<sup>[12]</sup> Derzeit untersuchen wir das Potential der hier beschriebenen chiralen Cu<sup>I</sup>-Carbenkomplexe in der asymmetrischen Katalyse.

Eingegangen am 10. Mai 2001 [Z17084]

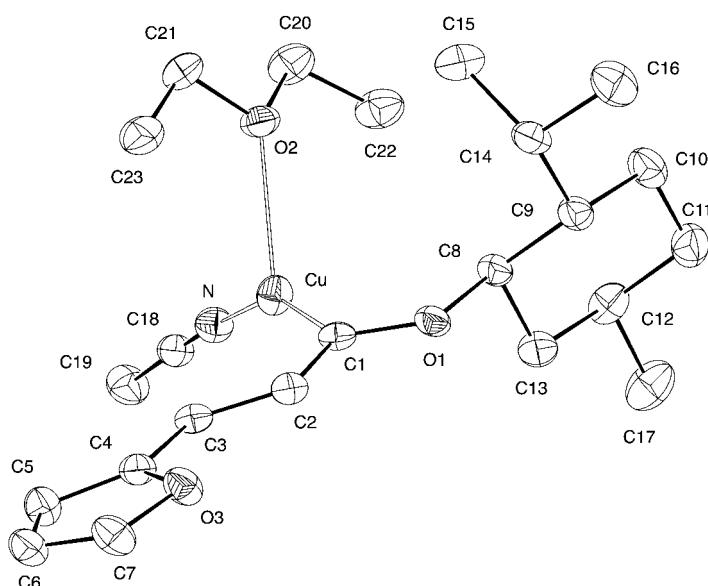


Abbildung 1. ORTEP-Ansicht der Struktur von **5**. Zur besseren Übersicht wurden das Hexafluorophosphat und die Wasserstoffatome weggelassen. Thermische Ellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu-C1 1.882(3), Cu-N 1.891(3), Cu-O2 2.345(2); C1-Cu-N 150.88(14), C1-Cu-O2 114.22(12), N-Cu-O2 94.90(11); N-Cu-C1-C2 -69.4(4), O2-Cu-C1-C2 112.5(3), Cu-C1-C2-C3 4.5(5).

das Acetonitril-Stickstoffatom (N) in nahezu trigonaler Anordnung. Die durch O<sub>2</sub>, N, C1 und Cu sowie Cu, O<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>1</sub> definierten Ebenen (mittlere Abweichung 0.0050 bzw. 0.0003 Å) sind nicht orthogonal zueinander, und die N-Cu-C1-C2- und O<sub>2</sub>-Cu-C1-C2-Torsionswinkel betragen -69.4° bzw. 112.5°. Die Alkenyl- und Kupfercarbeneinheiten sind coplanar (Cu-C1-C2-C3 4.5°). Der Abstand zwischen dem Kupfer- und dem Carbenkohlenstoffatom (1.882 Å) stimmt mit dem für [XCu=CR<sub>2</sub>]-Komplexe<sup>[16]</sup> angegebenen überein. Der Cu-C2- (2.96 Å) und der Cu-C3-Abstand (3.24 Å) schließen eine mögliche Koordination des Kupferzentrums durch das Alken aus.<sup>[17]</sup>

Als Feststoff oder in Lösung (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol) ist **5** bei Lagerung unter Stickstoff und -20 °C mehrere Tage stabil.

- [1] W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 469.
- [2] M. Brookhart, W. B. Studebaker, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 411.
- [3] B. Alcaide, L. Casarrubios, G. Domínguez, M. A. Sierra, *Curr. Org. Chem.* **1998**, 2, 551.
- [4] a) L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, CA, **1999**; b) A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4584; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4414.
- [5] Übersichtsartikel: S.-T. Liu, K. R. Reddy, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 315.
- [6] R.-Z. Ku, J.-C. Huang, J.-Y. Cho, F.-M. Kiang, K. R. Reddy, Y.-C. Chen, K.-J. Lee, J.-H. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1999**, 18, 2145.
- [7] Zur ersten Synthese von Ag<sup>I</sup>- und Cu<sup>I</sup>-Carbenkomplexen ausgehend von dem freien 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliiden und dem entsprechenden Metalltriflat siehe: A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *Organometallics* **1993**, 12, 3405.
- [8] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller, E. Winkler, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 162.
- [9] R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1853.
- [10] a) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 851; b) M. A. Sierra, M. J. Mancheño, E.

- Sáez, J. C. del Amo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812. c) Die Beteiligung von Chrombiscarbenkomplexen an der thermischen Dimerisierung wurde schon 1975 vorgeschlagen: C. P. Casey, R. L. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 895.
- [11] Rhodiumcarbenkomplexe wurden als Zwischenstufen vorgeschlagen:  
a) I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 346;  
b) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545.
- [12] B. F. Straub, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1288.
- [13] Zur nichtkatalysierten Kreuzkupplung muss der Chromkomplex in Gegenwart von mindestens 5 Äquiv. EDA auf 60°C erhitzt werden. Diene dieses Typs können auch aus Phosphor-Yliden hergestellt werden.<sup>[3]</sup>
- [14] Die Signale der Vinylwasserstoffatome des Carbenliganden in **4** sind im Vergleich zu denen des Komplexes **1d** ca. 1 ppm tieffeldverschoben. HMBC-NMR-Experimente weisen eindeutig auf eine Korrelation zwischen dem olefinischen  $C_\beta$ -Wasserstoff- und dem Carbenkohlenstoffatom hin.
- [15] Kristallstrukturdaten für **5** ( $C_{23}H_{37}CuF_6NO_3P$ ,  $M_r = 584.05$ ): orangefarbene Scheiben, Abmessungen  $0.45 \times 0.20 \times 0.10$  mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (ermittelt anhand systematisch fehlender Reflexe),  $a = 7.3757(1)$ ,  $b = 14.2948(2)$ ,  $c = 26.6661(3)$  Å,  $V = 2811.52(6)$  Å<sup>3</sup>,  $\lambda = 1.5418$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.380$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1216$ ,  $\mu(\text{Cu}_\text{K\alpha}) = 2.207$  mm<sup>-1</sup>. Die Kristalle sind extrem lufempfindlich. Die in einem passenden Kryoloop montierte Probe wird daher vollständig mit Mineralöl bedeckt. Der Kristall wurde bei 120(2) K in einem Oxford Cryosystem Cryostream Cooler aufbewahrt. Die Daten wurden an einem Nonius-KappaCCD-Einkristalldiffraktometer (verschlossenes Fine-focus-Röhrchen, horizontal eingebauter Graphitkristall, 95-mm-CCD-Kamera) gemessen. Der Abstand zwischen Kristall und Detektor betrug 29 mm, und insgesamt 1018 Bilder wurden mit Hilfe der Oszillationsmethode aufgenommen ( $\phi$ - und  $\omega$ -Scans; 1°-Oszillation, Belichtungszeit pro Bild 30 s). Der Datensatz wurde mit dem Programm COLLECT berechnet. Die Datenreduzierung und die Zellverfeinerung wurden mit den Programmen HKL DENZO und SCALEPACK durchgeführt. Die Elementarzellparameter wurden anhand von 30381 Reflexen zwischen  $\theta = 1.473^\circ$  und  $70.076^\circ$  bestimmt. Insgesamt wurden 20320 Reflexe ( $\theta_{\min} = 3.51^\circ$ ,  $\theta_{\max} = 69.79^\circ$ ;  $-8 \leq h \leq 8$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $0 \leq l \leq 32$ ) gemessen. Mehrere wurden gemittelt ( $R_{\text{int}} = 0.059$ ), was zu 5197 unabhängigen Reflexen und 4910 mit  $I > 2\sigma(I)$  führte. Die abschließende Mosaizität betrug 0.616(1)°, die Vollständigkeit aller Daten 98.7 %. Das Intensitäts-Fehler-Verhältnis betrug für alle Reflexe 413.0:17.6. Die Struktur wurde durch Patterson-Methoden und Phasenexpansion unter Verwendung des Programms DIRIDIF-99.2 gelöst. Unter Verwendung des Programms XABS2 wurde eine empirische Absorptionskorrektur ( $T_{\min} = 0.450$ ,  $T_{\max} = 1.000$ ) durchgeführt und die Kleinstfehlerquadrate-Verfeinerung mit dem Programm SHELXL-97. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell geometrisch platziert, wobei die isotropen Verschiebungsparameter auf das 1.2fache des  $U_{\text{eq}}$ -Wertes der Atome, an die sie gebunden sind, gesetzt wurden (1.5 für Methylgruppen). Der letzte Cyclus der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung von 5197 Reflexen und 317 Parametern konvergierte bei  $R1(\text{beobachtet}) = 0.0405$ ,  $R1(\text{alle Daten}) = 0.0445$ ,  $wR2(\text{alle Daten}) = 0.1024$ ,  $S = 1.083$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$ , Gewichtungsschema  $w = 1/[c^2(F_o^2) + (0.0000P)^2 + 2.6320P]$ , mit  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ . Max./min. Restelektronendichte 0.366/ -0.288 e Å<sup>-3</sup>. Flack-Parameter 0.00(3). Die geometrischen Berechnungen wurden mit dem Programm PARST97 durchgeführt, die Darstellungen wurden mit dem Programm PLATON erstellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-163238“ 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).
- [16] Über die Kristallstruktur von zwei Chlor(1,3-thiazolin-2-yliden)-Kupferkomplexen wurde berichtet: a) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, P. H. van Rooyen, P. J. Olivier, J. G. Toerien, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 687; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 672; b) H. G. Raubenheimer, S. Cronje, P. J. Olivier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 313.
- [17] Für diese Art von Wechselwirkung bei Chromkomplexen siehe: J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, E. Pérez-Carreño, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191.
- [18] Ausgewählte NMR-Signale von **5** (Nummerierung siehe Abbildung 1): <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 8.15$  (1H, d,  $J = 15$  Hz; C3-H), 7.1 (1H, d,  $J = 15$  Hz; C2-H), 3.4 (4H, q,  $J = 7$  Hz; C20-H, C21-H), 2.35 (3H, s; C19-H), 1.1 (6H, t,  $J = 7$  Hz; C22-H, C23-H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 276.5$  (C1), 152.4, 152.2, 150.5, 133.3, 126.1, 115.6 (C1 – C7), 119.6 (C18), 66.5 (C20, C21), 3.1 (C19).

## Pt<sup>II</sup>-Koordination an N1 von Cytosin: Verstärkung des Watson-Crick-Basenpaars mit Guanin bei gleichzeitiger Einschränkung seines pH-Existenzbereichs\*\*

Wolfgang Brüning, Roland K. O. Sigel,  
Eva Freisinger und Bernhard Lippert\*

Die Koordination eines Metallions an ein Donoratom einer Nucleobase, welches nicht an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, verhindert weder das Zustandekommen von Basenpaaren noch verringert es ihre Stärke. Im Gegenteil, sie erhöht sogar deren Stabilität. Dieser Effekt, der von Theoretikern vorhergesagt und auf den polarisierenden Einfluss des Metallions sowie auf elektrostatische Anziehung zurückgeführt wurde,<sup>[1]</sup> konnte unlängst auch in Lösung nachgewiesen werden, und zwar anhand der Bildung eines Basenpaars aus an N7 platinierter Guanin und freiem Cytosin.<sup>[2]</sup> Mehrere Röntgenstrukturanalysen stützen diesen Befund.<sup>[2a, 3]</sup>

Wie im Folgenden gezeigt werden wird, erfolgt die Bildung eines Watson-Crick-Basenpaars aus an N1 platinierter Cytosin und freiem Guanin analog zu dem bereits erwähnten Fall von an N7 platinierter Guanin und freiem Cytosin (Schema 1). Die Stabilität der Basenpaare nimmt in DMSO in der Reihe **II** ≈ **III** > **I** ab; die synthetischen (platinierten) Basenpaare sind somit stabiler als die natürlich vorkommenden.

[\*] Prof. Dr. B. Lippert, Dr. W. Brüning  
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
44221 Dortmund (Deutschland)  
Fax: (+49) 231-755-3797  
E-mail: lippert@pop.uni-dortmund.de

Dr. R. K. O. Sigel  
Department of Biochemistry and Molecular Biophysics  
Columbia University  
New York, NY 10032 (USA)

Dr. E. Freisinger  
Department of Pharmacological Sciences  
State University of New York at Stony Brook  
Stony Brook, NY 11794 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.