

Ein thermisch stabiler Peroxo-Kupfer(II)-Komplex mit ungewöhnlicher μ_4 -Koordination des Peroxoliganden**

Jörg Reim und Bernt Krebs*

Professor Philipp Gütlich zum 60. Geburtstag gewidmet

Disauerstoff-Übergangsmetallkomplexe^[1] haben nicht nur interessante spektroskopische und strukturelle Eigenschaften^[2], sondern spielen auch eine bedeutende Rolle bei der katalytischen Oxidation von organischen Verbindungen^[3] und in biologischen Systemen^[4]. In ihnen sind es meist Kupfer- oder Eisenzentren, die den Transport und die weiteren Umsetzungen von O_2 ermöglichen. Typische Beispiele aus dem Bereich der Kupferproteine sind die Catecholoxidase^[5], die die Oxidation von *o*-Diphenolen zu den entsprechenden *o*-Chinonen katalysiert, die Tyrosinase als besonders wichtige Monooxygenase^[6], und das Hämocyanin^[7] als O_2 -Transportprotein in Arthropoden und Mollusken. Sie gehören zu den Typ-III-Kupfer-Proteinen, für die ein antiferromagnetisch gekoppeltes Dikupfer(II)-Zentrum (EPR-inaktiv) charakteristisch ist. Um die mechanistischen, strukturellen und elektronischen Aspekte der Sauerstoffbindung an die Kupfer(I)-Zentren der Desoxy-Formen dieser Proteine zu verstehen, haben vor allem Karlin et al. Modellkomplexe für Cu^I/O_2 -Systeme in Lösung bei tiefen Temperaturen intensiv untersucht^[8]. Sie konnten 1988 den ersten Disauerstoff-Kupferkomplex kristallisieren und röntgenstrukturanalytisch charakterisieren^[9]. Die Struktur besteht aus zwei einkernigen Kupfer(II)-Einheiten, die durch einen *trans*- μ -1,2-Peroxoliganden verbrückt sind. Ein von Kitajima et al.^[10] synthetisierter zweikerniger Kupfer(II)-Modellkomplex mit planarer μ - η^2 : η^2 -Peroxogruppe, der ebenfalls nur bei tiefen Temperaturen stabil ist, simuliert die spektroskopischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften des Oxyhämocyanins. Eine seit kurzer Zeit verfügbare Kristallstruktur des Proteins^[11] zeigt ebenfalls diesen Koordinationstyp des Peroxoliganden.

Wir berichten hier erstmals über die Synthese und Kristallstruktur eines bei Raumtemperatur stabilen Peroxo-Kupfer(II)-Komplexes mit ungewöhnlicher μ_4 -Koordination des Peroxoliganden. Durch Umsatz von $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ mit dem neuen dreizähnigen Liganden 4-Methyl-2,6-bis(pyrrololidinomethyl)-phenol (HL) fallen aus einer methanolischen Lösung, die mit Triethylamin und 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (3,5-DTBC) versetzt wurde, in Gegenwart von Luft dunkelgrüne Kristalle des Salzes **1** aus.



Die Struktur des Kations von **1** ist in Abbildung 1 dargestellt^[12], Abbildung 2 zeigt zur Verdeutlichung dessen zentrale Koordinationseinheit. Im Zentrum des auf einer zweizähligen kristallographischen Achse liegenden Molekülkations befinden sich vier Kupfer(II)-Ionen, die mit einem Diederwinkel von 7.5(1) $^\circ$ ein nahezu planares Rechteck bilden. Dabei sind die längeren Seiten ($Cu(1) \cdots Cu(2a)$ mit 3.030(2) Å) durch einen Methanolatliganden und die kürzeren Seiten ($Cu(1) \cdots Cu(2)$ mit 2.994(2) Å) durch die μ -Phenoxy-Einheit des deprotonierten Liganden L⁻ überbrückt. Die ebenfalls aus L⁻ stammenden

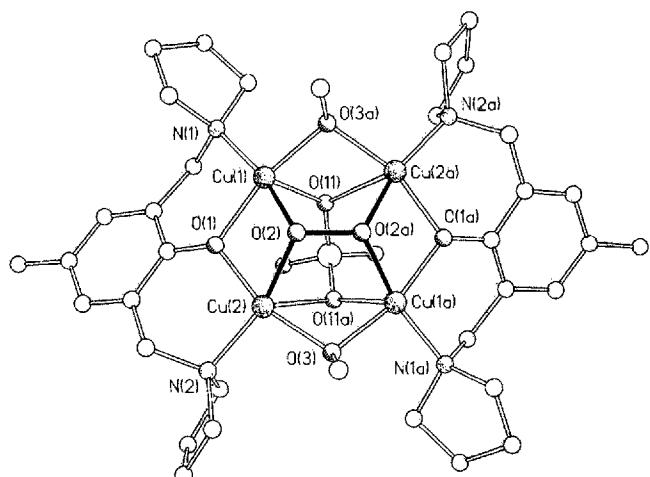


Abb. 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall.

Pyrrolidinringen sind terminal an je ein Kupferatom gebunden. Oberhalb des Rechtecks ist eine end on gebundene Peroxogruppe in vierfach verbrückender μ_4 -(η^1)₄-Koordination in einem Abstand von 1.008(2) Å (O(2)) und 1.078(2) Å (O(2a)) zur besten Cu₄-Ebene angeordnet. Unterhalb des Cu₄-Rechtecks befindet sich ein Perchloratligand, der über O(11) (an Cu(1), Cu(2a)) und O(11a) (an Cu(1a), Cu(2)) ebenfalls an alle vier Metallzentren gebunden ist. Damit sind die Kupferatome in typischer Jahn-Teller-Verzerrung quadratisch-pyramidal koordiniert; die Perchlorat-Sauerstoffatome besetzen die Pyramidenspitzen. Der Perchloratligand ist unsymmetrisch an das Cu₄-Zentrum gebunden; die axialen Bindungslängen sind stark unterschiedlich und betragen 2.411(3) Å (Cu(1)-O(11)) und 2.693(3) Å (Cu(2)-O(11a)). Gegenüber diesen relativ langen Abständen liegen die anderen Cu-O- und Cu-N-Bindungslängen mit Werten zwischen 1.920(3) Å (Cu(2)-O(3)) und 2.006(3) Å (Cu(1)-N(1)) im üblichen Bereich für Kupfer(II)-Koordinationsverbindungen. Die koordinierte Disauerstoff-Einheit hat den für Peroxid O₂²⁻ charakteristischen O-O-Abstand von 1.453(4) Å^[2, 9, 10]. Die hier beschriebene bemerkenswerte μ_4 -Koordination des Peroxoliganden wurde bisher nur in einem vierkernigen Mo-Komplex^[13a] und in einem sechskernigen Fe-Komplex^[13b] gefunden. Während im ersten Beispiel der Peroxo-ligand ebenfalls oberhalb der M₄-Ebene liegt, ist die O₂²⁻-Gruppe im zweiten Beispiel so gebunden, daß die O-Atome planar

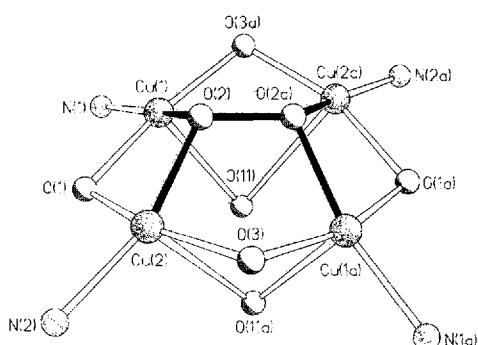


Abb. 2. Zentrale Koordinationseinheit des Kations von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu(1)-O(1) 1.939(2), Cu(1)-O(2) 1.961(2), Cu(1)-O(3a) 1.932(2), Cu(1)-N(1) 2.006(3), Cu(1)-O(11) 2.411(3), Cu(2)-O(11a) 2.693(3), Cu(2)-O(1) 1.941(3), Cu(2)-O(2) 1.939(2), Cu(2)-O(3) 1.920(3), Cu(2)-Ni(2) 1.986(3), Cu(1) ... Cu(2) 2.994(2), Cu(1) ... Cu(2a) 3.030(2), O(2)-O(2a) 1.453(4); Cu(1)-O(1)-Cu(2) 101.0(1), Cu(1)-O(3)-Cu(2) 103.8(1), Cu(1)-O(11)-Cu(2a) 72.6(1), Cu(1)-O(2)-Cu(2) 100.3(1), Cu(1)-O(2)-O(2a) 113.7(2), Cu(2)-O(2)-O(2a) 113.8(2).

* Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. J. Reim

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/83-8366

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

umgeben sind. Die Struktureinheit O_2^{2-} wird auch beim vierkernigen Mn-Komplex im Photosystem II^[14a] als Intermediat bei der Oxidation von Wasser diskutiert^[14b].

Ein weiteres interessantes Strukturmerkmal ist die μ -ClO₄⁻-Einheit. Das Perchlorat-Ion ist als verbrückender Ligand nur in relativ wenigen Komplexen bekannt. Dann koordiniert es in den meisten Fällen zwei Metallzentren; nur in zwei Fällen ist es bisher durch Röntgenstrukturanalyse als dreizähniger Ligand charakterisiert worden^[15]. Unseres Wissens ist **1** der erste Komplex, in dem Perchlorat als vierfach koordinierender Ligand auftritt.

Die Synthese von **1** ist Teil unserer Untersuchungen zur Darstellung neuer funktioneller Modelle für das aktive Zentrum der Catecholoxidase. Sie führen bisher zu einigen zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen mit neuen dreizähnigen Liganden, deren Catecholaseaktivität in Lösung untersucht wird^[16]. Unter den hier beschriebenen basischen Reaktionsbedingungen dimerisiert eine Cu₂L³⁻-Einheit unter Koordination von Methanolat-, Peroxid- und Perchlorat-Ionen zu **1**. In Gegenwart von koordinierenden Anionen ist eine Zusammenlagerung von Komplexen dieses Typs eine bevorzugte Reaktion und führt z.B. mit Halogeniden oder Carboxylatgruppen zu ebenfalls vierkernigen Komplexen mit μ_4 -Oxo-Liganden^[17]. Für die Bildung des Peroxo-Komplexes **1** ist eine Reduktion von O₂ zu O₂²⁻ erforderlich. Als Elektronendonator dient 3,5-DTBC, das zum Chinon oxidiert wird. Wird dieser Elektronenübergang durch Kupfer(II)-Komplexe vermittelt, so ist anzunehmen, daß sich zunächst unter Oxidation des Catechols ein Kupfer(I)-Komplex bildet, der anschließend durch O₂ in die Kupfer(II)-Form reoxidiert wird^[18]. Weiterführende Untersuchungen in Lösung sollen den genauen Reaktionsablauf, der zur Bildung von **1** führt, aufklären.

Experimentelles

HL: 5.41 g (50 mmol) *p*-Kresol und 7.82 g (9.1 mL, 110 mmol) Pyrrolidin werden in 60 mL Ethanol gelöst. Die Lösung wird mit 8.9 mL (115 mmol) 36proz. Formaldehydösung versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit 40 mL 10proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Man extrahiert dreimal mit je 15 mL Diethylether und trocknet über Natriumsulfat. Der Ether wird im Vakuum entfernt. Ausbeute: 11.4 g (83 %); gelbes Öl; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.80 (m, 8 H), 2.23 (s, 3 H), 2.59 (m, 8 H), 3.70 (s, 4 H), 6.85 (s, 2 H); MS (70 eV): m/z = 274 [M⁺], 257, 203, 188, 175, 160, 134, 105, 91, 84, 79, 70, 56, 43; korrekte Elementaranalyse.

1: 186 mg (0.5 mmol) Cu(ClO₄)₂ · 6H₂O werden in 30 mL Methanol gelöst. Dazu gibt man 69 mg (0.25 mmol) H₁. Nach Zusatz von 300 mg (3 mmol) Triethylamin und 56 mg (0.25 mmol) 3,5-DTBC fallen nach einigen Stunden dunkelgrüne Kristalle von **1** aus. Zersetzung oberhalb 330 °C: UV/VIS (Dichlormethan): $\lambda_{max}(\epsilon[M^{-1} \text{cm}^{-1}/\text{Cu}_2])$ = 285 nm (11680), 387 nm (6850), 420 nm (Schulter, 587 nm (370); Bestimmung von v(O-O) bisher nicht möglich, da sich **1** im Raman-Laser zersetzt; magnetische Messung: antiferromagnetische Kopplung, $\mu_{eff} \approx 0.9 \mu_B$ (300 K); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 26. Mai 1994 [Z. 6970]

- [1] Zu diesem Thema sind kürzlich eine Reihe von Übersichtsartikeln erschienen: *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 567–856: Thematic Issue on „Metal-Dioxygen Complexes“.
- [2] a) M. H. Gubelmann, A. F. Williams, *Struct. Bonding (Berlin)* **1983**, *55*, 1–65; b) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 175–183.
- [3] Siehe beispielsweise a) K. A. Jorgenson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458; b) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1209–1212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1157–1160; c) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [4] Siehe beispielsweise a) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737–757; b) L. Que, Jr. in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Dekker, New York, **1993**, S. 347–393; c) R. D. Jones, D. A. Sommerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 139–179.
- [5] M. Trémolière, J. B. Bieh, *Phytochemistry* **1983**, *23*, 501–505.
- [6] H. S. Mason, W. L. Folks, E. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2914–2915.
- [7] a) T. B. Freedman, J. S. Loehr, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2809–2815; b) K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727–735, zit. Lit.

- [8] K. D. Karlin, M. S. Nasir, B. I. Cohen, R. W. Crucé, S. Kaderli, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1324–1336, zit. Lit.
- [9] R. R. Jacobsen, Z. Tyeklár, A. Farooq, K. D. Karlin, S. Liu, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3690–3692.
- [10] N. Kitajima, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, H. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8975–8976.
- [11] H. Ton-That, K. A. Magnus, *J. Inorg. Biochem.* **1993**, *51*, 65.
- [12] Kristallstrukturdaten von **1**: Kristallabmessungen 0.12 mm × 0.20 mm × 0.10 mm, monoklin, *P2/n*, $a = 14.797(8)$, $b = 11.007(7)$, $c = 15.434(10)$ Å, $\beta = 118.29(4)$ °, $V = 2214$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ter} = 1.689$ g cm⁻³, $2\theta_{max} = 54$ °, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), ω -Scan, Meßtemperatur 150 K, 4857 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 2924 mit $I > 2\sigma(I)$, 4856 gingen in die Verfeinerung ein, keine Absorptionskorrektur durchgeführt ($\mu = 2.09$ mm⁻¹, max., min. Transmission: 0.678, 0.280), Strukturlösung mit Patterson-Methode (SHELXL-86, G. Sheldrick, 1990), Verfeinerung gegen $|F^2|$ (SHELXL-93, G. Sheldrick 1993), 290 freie Parameter, Berechnung der H-Atome auf idealisierten Positionen, $R1 = 0.0357$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.0760$ (alle Daten), max. Restelektronendichte 0.52 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400918 angefordert werden.
- [13] a) R. Stomberg, L. Trysberg, I. Larking, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2678–2679; b) W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372–374.
- [14] a) K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 765–768, zit. Lit.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 725–728, zit. Lit.; b) J. G. Bentsen, W. Micklitz, S. Bott, S. J. Lippard, *J. Inorg. Biochem.* **1989**, *36*, 226.
- [15] a) V. McKee, S. S. Jandon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 221–230; b) Y. Agnus, R. Louis, B. Metz, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3155–3161.
- [16] S. Teipel, B. Krebs, *J. Inorg. Biochem.* **1992**, *47*, 60.
- [17] S. Teipel, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 456–464.
- [18] K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *25*, 219–327, zit. Lit.

Stereoselektive intramolekulare Alkylierung von Glycosylimiden zu hochfunktionalisierten bicyclischen 2,5-Azepandionen und Heterotricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undecanamiden**

Carsten Endres Sowa und Joachim Thiem*

N-Iodsuccinimid (NIS) ist ein effektives und etabliertes Reagens für die stereoselektive Glycosylierung von Glycalen^[1]. Häufig ließen sich beim Einsatz sekundärer Alkohole wie z.B. Cholesterin als Nebenprodukt die entsprechenden *N*-glycosylierten Succinimide in substantiellen Ausbeuten isolieren^[2,3]. Offenbar konkurriert in solchen Fällen das Succinimid-Anion mit schwachen Nucleophilen beim Angriff auf das intermediaire Iodonium-Ion. Unter Ausschluß anderer Nucleophile sowie von Feuchtigkeit und Licht gelingt die stereoselektive Addition von NIS an die Enolether-Funktion mehrerer Glycale in excellenten Ausbeuten^[4]. Der Iodsubstituent läßt sich mit Bu₃SnH/AIBN durchweg quantitativ zu den α -*N*-(2-Desoxyglycosyl)succinimiden entfernen^[4]. Dieser präparativ sehr einfache Zugang und die hohe Gesamtausbeute geben Anlaß, den Wert solcher Glycosylimide für die Synthese zu untersuchen.

Kanaoka et al. haben *N*-Alkylsuccinimide photochemisch in einer Norrish-Typ-II-Reaktion zu einfachen alkylierten ε -Lactamen umgesetzt^[5,6]. Auf diese Weise ließ sich z.B. *N*-Cyclohexylsuccinimid im mg-Maßstab in das Enantiomerengemisch des 5,6-(Perhydrobenzo)-4-oxo- ε -lactams überführen, eines bicy-

[*] Prof. Dr. J. Thiem, Dipl.-Chem. C. E. Sowa
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20416 Hamburg
Telefax: Int. + 40/4123-4325

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.