

Struktur und Stabilität der $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Einheit: Stabilisierung einer neuen Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupfer-Struktur durch einen sterisch gehinderten, zweikernige Komplexe bildenden Bis(triazacyclonan)-Liganden**

Samiran Mahapatra, Victor G. Young, Jr., Susan Kaderli, Andreas D. Zuberbühler,* und William B. Tolman*

Die Synthese sowie die Bestimmung der Struktur und Reaktivität von Kupfer-Disauerstoffaddukten (erhalten durch Umsetzung von O_2 mit Cu^1 -Komplexen) sind von grundlegender Bedeutung für die Untersuchung von Oxidations- und Oxygenierungsmechanismen synthetischer und biologischer Katalysatoren mit Kupfer als Zentralatom.^[1] Die wenigen dieser Addukte mit bekannter Kristallstruktur zeigen eine beträchtliche Variabilität der Cu-O-Bindungsgeometrie (Abb. 1), offen-

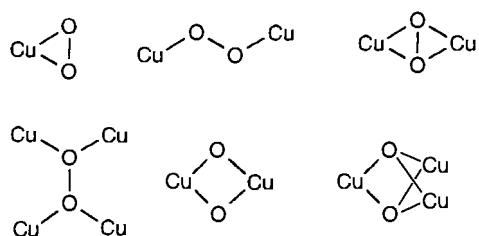


Abb. 1. Strukturen der durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten Kupfer-Disauerstoffkomplexe [2, 3a].

bar unter anderem als Folge der unterschiedlichen Einflüsse der mehrzähligen Hilfsliganden. Wechselbeziehungen zwischen der Topologie der Hilfsliganden^[2, 3a] und der Struktur sowie Reaktivität der Kupfer-Disauerstoffkomplexe sind wichtige Teilespekte aktueller Forschung zum Verständnis der Funktionsweise von Metalloenzymen und anderen Katalysatoren.

Wir haben kürzlich beobachtet, daß die Tieftemperatur-oxygenierung von Cu^1 -Komplexen mit sterisch gehinderten N,N',N'' -trisubstituierten 1,4,7-Triazacyclonan-Derivaten zu isomeren $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo- und/oder Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupferkomplexen führt.^[3] Spektroskopische Untersuchungen und eine Röntgenstrukturanalyse bestätigten für letztere einen $\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2$ -Rhombus mit kurzen Cu-O (1.8 Å) und Cu \cdots Cu-Abständen (2.8 Å), ein neues Strukturelement in der Kupferchemie.^[3a-c]

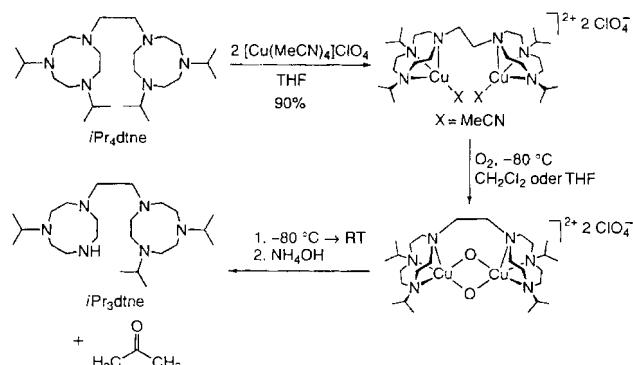
[*] Prof. A. D. Zuberbühler, S. Kaderli
Institut für Anorganische der Universität
CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/267-1043
E-mail: zuberbuehle@ubclu.unibas.ch

Prof. W. B. Tolman, Dr. S. Mahapatra, Dr. V. G. Young, Jr.
Department of Chemistry
University of Minnesota
207 Pleasant Street S.E., Minneapolis MN 55455 (USA)
Telefax: Int. + 612/624-7029
E-mail: tolman@chem.umn.edu

[**] Diese Arbeit wurde gefördert durch Mittel der National Institutes of Health (GM 47365 für W.B.T.), durch die National Science Foundation (Nationaler Preis für junge Wissenschaftler für W.B.T. und CHE-9413114 für eine Teilunterstützung des Röntgen-Diffraktometers), durch die Alfred P. Sloan and Camille and Henry Dreyfus Foundation (W.B.T.), durch die Unilever Corporation (W.B.T.) und durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung (A.D.Z.). Wir danken Jason A. Halten für technische Hilfe bei der Röntgenstrukturbestimmung sowie Elizabeth C. Wilkinson und Professor Lawrence Que, Jr., für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Die Komplexe sind hochreaktive Monooxygenasenmodelle: Sie zerfallen in einer Reaktion, die mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben werden kann, unter intramolekularer *N*-Desalkylierung. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist das Brechen der $\alpha\text{-C-H}$ -Bindung der *N*-Alkylsubstituenten durch die intakte $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Einheit.^[4] Hier beschreiben wir die Röntgenkristallstrukturanalyse eines Komplexes mit einem verwandten sechsähnlichen Liganden, der aus sterischen Gründen zu einer signifikanten Verzerrung der $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Struktur führt. Diese Verzerrung wird begleitet von einer Verringerung der Monooxygenaseaktivität, ein Beispiel für den Einfluß des Hilfsliganden auf Struktur und Funktion von Kupfer-Disauerstoffkomplexen.

Der Dikupfer(I)-Komplex von 1,2-Bis(4,7-diisopropyl-1,4,7-triaza-1-cyclononyl)ethan (*iPr*₄dtne), einem mit sterisch anspruchsvollen Gruppen versehenen Derivat eines bekannten Liganden,^[5] reagierte in CH_2Cl_2 oder THF bei -80°C in einem Cu: O_2 -Verhältnis von 2:1 mit Disauerstoff. Es entstand eine orangebraune Lösung mit den für die Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupfer-Einheit typischen UV-VIS- und Raman-Daten (Schema 1).^[6] In



Schema 1. RT = Raumtemperatur.

keinem der Lösungsmittel ergaben sich Hinweise auf das isomere $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo. Die Zusammensetzung $[(\text{iPr}_4\text{dtne})\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ für das gelöste Komplexion wurde gestützt durch Elektrospray-Ionisationsmassenspektrometrie bei -40°C : Für die Verbindung mit perdeuterierten Isopropylgruppen wurden ein Cluster bei m/z 739 und eine Massenpeakverteilung in Übereinstimmung mit der Formel $\{[(\text{D}_{28})\text{iPr}_4\text{dtne})\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]\text{ClO}_4\}^+$ beobachtet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des deuterierten Komplexes (mit SbF_6^- als Gegenion) konnten aus einer 1:1-Mischung von Aceton und CH_2Cl_2 bei -80°C gewonnen werden.^[7] Die dikationische Teilstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt, und in Abbildung 3 wird das $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ -Zentralgerüst mit demjenigen von $[(\text{D}_{21})\text{L}^{\text{Bn}3}\text{Cu}_2(\mu\text{-O})_2]$ ($\text{SbF}_6\text{)}_2$ ^[3a, c] ($\text{L}^{\text{Bn}3} = 1,4,7\text{-Tribenzyl-1,4,7-triazacyclonan}$) verglichen.

Wesentliche Gemeinsamkeiten der beiden Bis($\mu\text{-oxo}$)-dikupferkomplexe mit $[\text{D}_{28}]\text{iPr}_4\text{dtne}$ oder $[\text{D}_{21}]\text{L}^{\text{Bn}3}$ als Liganden sind kurze Cu \cdots Cu-Abstände (2.783(1) Å bzw. 2.794(2) Å), lange O \cdots O-Abstände entsprechend einer gebrochenen O-O-Bindung (2.351(2) Å bzw. 2.287(2) Å), sowie analoge Wasserstoffbrücken zwischen Sauerstoff und H-Atomen der Isopropylmethin- bzw. Benzyl-CH₂-Gruppen der äquatorialen Substituenten (vgl. Legende zu Abb. 2). Die An- oder Abwesenheit der Ethylenbrücke zwischen den beiden makrocyclischen Liganden führt jedoch auch zu signifikanten strukturellen Unterschieden: Der Bismakrocyclus zwingt die axialen N-Donoratome in eine *syn*- anstatt *anti*-Konformation (22.7(2)° Abweichung von

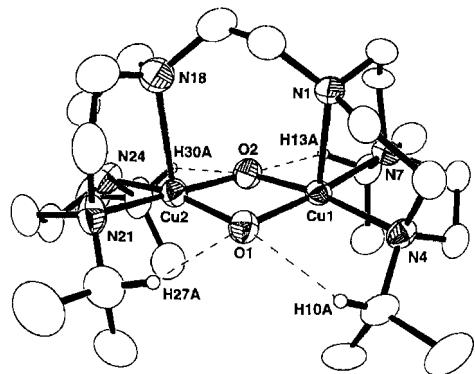


Abb. 2. Struktur des Kations von $[(D_{28})iPr_4dtne]Cu_2(\mu-O)_2(SbF_6)_2 \cdot 3CH_2Cl_2$ im Kristall (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); alle H-Atome außer den gekennzeichneten aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die gestrichelten Linien zeigen H-Brücken mit folgenden Abständen (berechnet durch Festhalten der C-H-Bindung auf 1.08 Å): O1-H27A = 2.33, O1-H10A = 2.58, O2-H30A = 2.57, O2-H13A = 2.34 Å.

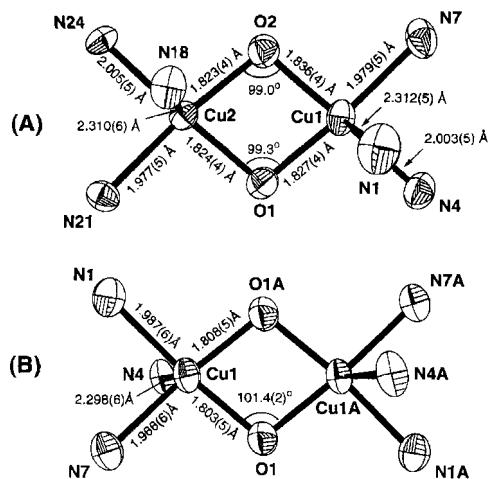


Abb. 3. Darstellung der Kupfer-Koordinationssphären mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln in den Kationenfragmenten von (A) $[(D_{28})iPr_4dtne]Cu_2(\mu-O)_2(SbF_6)_2$ und (B) $[(D_{21},LBn^3Cu)_2(\mu-O)_2](SbF_6)_2$ (Lit. [3a]).

ekliptisch). Die Cu_2O_2 -Einheit ist ferner exakt planar in der Struktur mit $[D_{21}] \cdot LBn^3$, jedoch gewinkelt mit $[D_{28}]iPr_4dtne$ (Diederwinkel von 12.0° bzw. 14.2° zwischen den O-Cu-O- und Cu-O-Cu-Ebenen). Trotz dieser Faltung ist der Cu ··· Cu-Abstand in der Struktur mit $[D_{28}]iPr_4dtne$ nicht verkürzt, weil die Cu-O-Bindungen hier etwas länger sind, im Durchschnitt 1.83 anstatt 1.80 Å für $[D_{21}]LBn^3$. Insgesamt ist die durch die Ethylenbrücke erzwungene Verzerrung der Cu_2O_2 -Einheit analog zu derjenigen, wie sie für $Mn_2(\mu-O)_2$ -Komplexe mit einem zusätzlichen Brückenliganden beobachtet wurde.^[8]

Für iPr_4dtne wurde die Reaktion mit O_2 in Aceton mit Stopped-Flow-Spektrometrie^[9] zwischen -75 und $+25^\circ C$ untersucht. Die Bildungsreaktion wird durch eine Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung (je erster Ordnung in den Konzentrationen an Dikupfer(I)-Komplex und O_2) mit den Aktivierungsparametern $\Delta H^\ddagger = 9.41(5) \text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -7.6(2) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ beschrieben. Die Bildung von $[(iPr_4dtne)Cu_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$ ist bei allen Temperaturen im wesentlichen vollständig, ohne Hinweis auf Zwischenprodukte oder maßgebende Steady-state-Spezies. Die Beobachtungen können erklärt werden mit der Bildung eines Monokupfer-disauerstoffadduktes im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, gefolgt von raschem Ringschluß und Bruch der O-O-Bindung zur $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ -Struktur. Der Bis(μ -oxo)-dikupferkomplex zer-

fällt anschließend in einer langsamen und einheitlichen Monooxygenasereaktion unter regiospezifischer oxidativer Abspaltung eines Isopropylsubstituenten. Ein Brechen der Ethylenbrücke wurde nicht beobachtet (Schema 1). Wie für die analogen Addukte mit L^{Bn^3} und L^{iPr_3} ^[4] wird die Geschwindigkeit der N -Desalkylierung der Komplexe mit iPr_4dtne und $[D_{28}]iPr_4dtne$ durch einen einfachen Zerfall erster Ordnung beschrieben. Das Brechen der C-H-Bindung ist geschwindigkeitsbestimmend und wird charakterisiert durch einen großen kinetischen Deuteriumisotopeneffekt: $KIE = k_H/k_D$ ($-40^\circ C$) = 40(4). Die Aktivierungsparameter sind: $\Delta H_H^\ddagger = 13.5(5) \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H_D^\ddagger = 16.3(5) \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S_H^\ddagger = -14(2) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und $\Delta S_D^\ddagger = -10(2) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Die Differenz der Aktivierungsenthalpien $\Delta \Delta H_{D-H}^\ddagger = \Delta H_D^\ddagger - \Delta H_H^\ddagger$ ist mit $2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ größer als die Differenz der Nullpunktsenergien einer C-H-Bindung ($\approx 1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$), und das Verhältnis der Arrhenius-Faktoren $A_H/A_D = 0.10(5)$ ist kleiner als 0.5.^[10] Beides deutet, wie im Falle der L^{R^3} -Komplexe, auf einen maßgeblichen Tunneleffektbeitrag zum KIE. Die Zerfallsgeschwindigkeit des iPr_4dtne -Komplexes [k_{obs} ($-30^\circ C$) = $7.8(1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$] ist jedoch im Verhältnis zu den L^{R^3} -Komplexen um einen Faktor 10–20 reduziert [k_{obs} ($-30^\circ C$) = $7.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (L^{iPr_3}) bzw. $1.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (L^{Bn^3})].^[3, 4] Insgesamt deuten die Daten für den Zerfall von $[(iPr_4dtne)Cu_2(\mu-O)_2](ClO_4)_2$ auf einen Mechanismus mit intramolekulärer Spaltung der C-H-Bindung eines äquatorialen Isopropylsubstituenten als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Offenbar sind die analogen C-H-Gruppen der Ethylenbrücke für das $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ -Zentralgerüst unzugänglich, wie dies durch die Röntgenkristallstrukturanalyse nahegelegt wird. Die gegenüber den L^{R^3} -Komplexen reduzierte Reaktivität des Komplexes mit iPr_4dtne als Ligand kann auf erhöhte Stabilität der $Cu_2(\mu-O)_2$ -Einheit und/oder auf erhöhte Spannung im Übergangszustand zurückgeführt werden.

Insgesamt haben also die sterischen Einflüsse der Ethylenbrücke zwischen den Triazamakrocyclen mehrere Auswirkungen auf Struktur und Reaktivität der Bis(μ -oxo)-dikupfer-Einheit. Die kurze Brücke verhindert die Bildung des $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -Peroxo-dikupfer-Komplexes mit einem Cu ··· Cu-Abstand von ca. 3.5 Å. Dies zeigt – auch bei niedrigen kinetischen Barrieren^[3a] – eine Möglichkeit der Kontrolle der relativen Stabilitäten der isomeren $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ - und Bis(μ -oxo)-Strukturen. Die kurze Brücke bewirkt außerdem eine Faltung der $[Cu_2(\mu-O)_2]^{2+}$ -Einheit, wie sie schon für Bis(μ -oxo)-dimangan^[18] und μ -Peroxo-dikupfer-Komplexe^[11] mit zusätzlichen Brückenliganden beobachtet wurde. Die im verknüpften System reduzierte Geschwindigkeit der Aktivierung der C-H-Bindung schließlich belegt die geometrische Beeinflussung der Reaktivität und verweist auf eine möglicherweise allgemeine Beziehung zwischen Struktur und Funktion.

Experimentelles

1,4-Diisopropyl-1,4,7-triazacyclonanon [12] (0.30 g, 1.40 mmol), $ClCH_2CH_2Cl$ (0.07 g, 0.70 mmol), Na_2CO_3 (≈ 1.0 g) und Bu_4NBr (≈ 0.01 g) wurden in CH_3CN (15 mL) erhitzt und unter einer N_2 -Atmosphäre 12 h am Rückfluß gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und mit $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck resultierte ein farbloses, viskoses Öl (0.27 g, 85%). 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): $\delta = 2.92$ – 2.84 (m, 12 H), 2.66–2.63 (m, 12 H), 2.53 (s, 8 H), 0.95 (d, $J = 6.5$ Hz, 24 H); $^{13}C(^1H)$ -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz) $\delta = 56.5$, 55.8, 54.8, 52.9, 52.7, 18.3 ppm; LREI-MS m/z (rel. Int.) 452.4 (2, M^+), 354.3 (20, $[M - 2iPr - Me]^+$), 226.2 (100, $[M - iPr_2tacn - CH_3]^+$) (tacn = 1,4,7-Triazacyclonanon). Korrekte C, H, N Analyse. Der Ligand $[D_{28}]iPr_4dtne$ (perdeuterierter iPr -Substituent) wurde analog synthetisiert aus $[D_{14}]$ -1,4-Diisopropyl-1,4,7-triazacyclonanon. Deuteriumgehalt: 99% (bestimmt durch Integration der restlichen Protonensignale).

$[(iPr_4dtne)Cu_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2$: In einer Glove-Box wurde festes $[Cu(CH_3CN)_4ClO_4]$ (0.26 g, 0.80 mmol) zu einer gerührten Lösung von iPr_4dtne (0.18 g,

0.40 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Nach 10 min Rühren wurde das leicht gelbe Gemisch mit Et₂O (\approx 5 mL) versetzt. Ein weißer Niederschlag bildete sich, wurde abgetrennt, mit Et₂O gewaschen und unter N₂ getrocknet. Nach Umkristallisieren aus THF/Et₂O resultierte ein weißer, mikrokristalliner Komplex (0.30 g, 87%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 500 MHz): δ = 3.18 (s, 4H), 3.15 (sept, J = 6.5 Hz, 4H), 2.96–2.77 (m, 16H), 2.67–2.55 (m, 8H), 2.30 (s, br, 6H), 1.26 (d, J = 6.5 Hz, 12H), 1.24 (d, J = 6.5 Hz, 12H); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 125 MHz): δ = 58.9, 57.9, 54.9, 50.4, 50.2, 19.9, 19.0; FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2253 (C≡N), 1093 (ClO₄⁻), 624 (ClO₄⁻). Korrekte C, H, N Analyse.

[(*i*Pr₄dtne)Cu₂(μ -O)₂] (ClO₄)₂: Bei -80°C wurde trockener Sauerstoff 15 min durch eine Lösung von [<(*i*Pr₄dtne)Cu₂(CH₃CN)₂] (ClO₄)₂ (0.20 g, 0.23 mmol) oder vom analogen Komplex mit [D₂]*i*Pr₄dtne in CH₂Cl₂ (10 mL) geleitet, was zu einer tief orangebraunen Lösung des Komplexes führte. Der Komplex wurde umgehend spektroskopisch untersucht.

Ligand-Oxidationsprodukte: Erwärmung einer Lösung von [<(*i*Pr₄dtne)Cu₂(μ -O)₂] (ClO₄)₂ [0.080 g (0.093 mmol) Kupfer(I)-Komplex] in CH₂Cl₂ (5 mL) auf Raumtemperatur führte zu einer blaugrünen Lösung. Nach Zugabe von wässriger NH₃-Lösung (5 mL) wurde das Gemisch mit CH₂Cl₂ (3 \times 5 mL) extrahiert. Entfernung des Lösungsmittels führte zu *i*Pr₄dtne als Öl (0.035 g, 92%). ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 2.89–2.84 (m, 7H), 2.69–2.60 (m, 12H), 2.56–2.50 (m, 8H), 0.98 (d, J = 6.5 Hz, 6H), 0.94 (d, J = 6.5 Hz, 12H); ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 56.6, 56.0, 55.7, 54.8, 54.5, 53.2, 52.8, 52.7, 18.7, 18.3. LREI-MS *m/z* (rel. Int.) 410.3 (2, M^+), 312.2 (25, [M – 2*i*-Pr – Me]⁺), 226.2 (100, [M – *i*Prtacn – CH₂]⁺). Als zusätzliches Produkt wurde [D₆]Aceton durch GC/MS-Analyse der Lösung (nach Silicagel-Filtration) als Zerfallsprodukt des deuterierten Analogons in THF nachgewiesen.

Eingegangen am 22. Juli 1996 [Z 9366]

Stichworte: Enzymmimetica · Kupfer · N-Liganden · Sauerstoffaktivierung

- [1] Übersichtsartikel: a) K. D. Karlin, Y. Gultneh, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 219–328; b) K. D. Karlin, Z. Tyeklár, *Adv. Inorg. Biochem.* **1994**, *9*, 123–172; c) N. Kitajima, Y. Moro-oka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737; d) S. Fox, K. D. Karlin, in *Active Oxygen in Biochemistry* (Hrsg.: J. S. Valentine, C. S. Foote, A. Greenberg, J. F. Liebman), Blackie, Glasgow, **1995**, S. 188–231.
- [2] a) Z. Tyeklár, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubietka, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2677–2689; b) N. Kitajima, K. Fujisawa, C. Fujimoto, Y. Moro-oka, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, K. Tatsumi, A. Nakamura, *ibid.* **1992**, *114*, 1277–1291; c) K. Fujisawa, M. Tanaka, Y. Moro-oka, N. Kitajima, *ibid.* **1994**, *116*, 12079–12080; d) J. Reim, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2040–2042; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1969–1971; e) A. P. Cole, D. E. Root, P. Mukherjee, E. I. Solomon, T. D. P. Stack, *Science* **1996**, *273*, 1848–1850.
- [3] a) 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; b) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. D. Wilkinson, G. Pan, C. J. Cramer, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8865–8866; 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, *ibid.* **1996**, im Druck; d) S. Mahapatra, J. A. Halfen, E. C. Wilkinson, L. Que, Jr., W. B. Tolman, *ibid.* **1994**, *116*, 9785–9786.
- [4] S. Mahapatra, J. A. Halfen, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, im Druck.
- [5] N. Tanaka, Y. Kobayashi, S. Takamoto, *Chem. Letters* **1977**, 107–108; K. Wieghardt, I. Tolksdorf, W. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1230–1235; A. Geilenkirchen, K. Wieghardt, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1333–1335; D. Hanke, K. Wieghardt, B. Nuber, R.-S. Lu, R. K. McMullan, T. F. Koetzle, R. Bau, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4300–4305; A. J. Blake, T. M. Donlevy, P. A. England, I. A. Fallis, S. Parsons, S. A. Ross, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1981–1982.
- [6] UV-Vis (CH₂Cl₂, -80°C): λ_{max} ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 414 (14000), 316 nm (13000); EPR (CH₂Cl₂, 9.4 GHz, -154°C): kein Signal; Raman-Resonanz-Spektroskopie (gefrorene CH₂Cl₂-Lösung, -154°C , $\lambda_{\text{ex}} = 457.9$ nm, nur ¹⁸O-empfindliche Peaks aufgeführt): 600 (¹⁸O₂; 582, 574) cm⁻¹.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von [<([D₂]*i*Pr₄dtne)Cu₂(μ -O)₂] (SbF₆)₂ · 3CH₂Cl₂-braune Nadel (0.75 \times 0.16 \times 0.16 mm); C₂₉H₄₄D₂Cl₂Cu₂F₁₂N₄O₂Sb₂, $M = 1366.35$, triklin, Raumgruppe *P*1, $a = 9.8046(1)$, $b = 14.3591(2)$, $c = 18.4060(2)$ Å, $\alpha = 93.921(1)$, $\beta = 103.611(1)$, $\gamma = 102.646(1)$ °, $V = 2437.70(5)$ Å³, $Z = 2$ bei 173(2) K; $\rho_{\text{ber.}} = 1.864$ gcm⁻³; $20_{\text{max}} = 49.98^{\circ}$; Mo_K-Strahlung. Die Datensammlung erfolgte mit einem Siemens-SMART-System, und die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Niedrige Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoff-Atomlagen wurden berechnet und mit fester Geometrie am Trägeratom isotrop verfeinert. Die Verfeinerung von 602 Parametern nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 -Werte mit SHELXTL V 5.0 ergab mit 8216 Reflexen [$I > 2\sigma(I)$] einen *R*1-Wert von 0.0544 und einen *wR*2-Wert von 0.1318. Die letzten Maxima und Minima der Elektronendichte betrugen 1.207 bzw. -0.952 e⁻ Å⁻³). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-133“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinter-

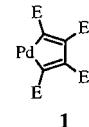
legt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [8] a) K. Wieghardt, U. Bossek, L. Zsolnai, G. Huttner, G. Blondin, J.-J. Girerd, F. Babonneau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 651–653; b) J. S. Bashkin, A. R. Schake, J. B. Vincent, H.-R. Chang, Q. Li, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1988**, 700–702; c) U. Bossek, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6387–6388; d) S. Pal, M. M. Olmstead, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4708–4715.
- [9] Experimentelles, siehe Lit. [3a] und K. D. Karlin, N. Wei, B. Jung, S. Kaderli, P. Niklaus, A. D. Zuberbühler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9506–9514.
- [10] H. Kwart, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 408–415.
- [11] K. D. Karlin, M. S. Haka, R. W. Cruse, G. J. Meyer, A. Farooq, Y. Gultneh, J. C. Hayes, J. Zubietka, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1196–1207.
- [12] a) R. P. Houser, J. A. Halfen, V. G. Young, Jr., N. J. Blackburn, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10745–10746; b) J. A. Halfen, W. B. Tolman, *Inorg. Synth.* **1996**, *32*, im Druck.

Herstellung enantiomerenreiner 5-Palladatricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptane und deren Umsetzung zu enantiomerenreinen, helical chiralen Pd-Komplexen**

A. Stephen K. Hashmi,* Frank Naumann, Ralf Probst und Jan W. Bats

1971 stellten Maitlis et al. fest, daß aus Pd⁰-Komplexen und Acetylendicarbonsäuredialkylestern stabile Palladole **1** (E = CO₂R) entstehen.^[1] In der Folgezeit wurde die Chemie dieser Verbindungen von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht.^[2] Von herausragender Bedeutung für die Organische Chemie war schließlich die von Trost und Tanoury^[3a] 1987 gemachte Entdeckung, daß Palladole als Cycloisomerisierungskatalysatoren einzigartige, synthetisch hochinteressante Reaktionen ermöglichen (Enin-Metathese und verwandte Umsetzungen). In einigen dieser Cycloisomerisierungen werden aus achiralen Ausgangsverbindungen racemische Produkte mit einem oder mehreren Stereozentren gebildet.^[3] Während die Diastereoselektivität dieser Reaktionen bezüglich im Edukt vorhandener Stereozentren bereits untersucht wurde, ist bislang kein chiraler Katalysator bekannt, der eine asymmetrische Induktion bewirkt.^[4] Wir haben uns daher die Synthese chiraler Komplexe mit Palladol-ähnlicher Grundstruktur, die enantioselektive Varianten der genannten Reaktionen katalysieren, zum Ziel gesetzt. Ermutigend waren dabei neuere Berichte über eine äußerst erfolgreiche Verwendung von achiralen Palladacyclen mit Kohlenstoffliganden als Katalysatoren für Heck- und Kreuzkupplungs-Reaktionen.^[5]



Um das Chiralitätszentrum möglichst nahe an das Metallzentrum heranzubringen, wählten wir Cyclopropane als Homolefine. Aus Arbeiten von Binger et al. ist bekannt,^[6a, b, f] daß Pd⁰-Komplexe an 1- und 2-Position unsubstituierte Cyclopropane **2** zu Tricyclo[3.1.0.0^{2,4}]hexanen **4** dimerisieren.^[6] Mit

[*] Dr. A. S. K. Hashmi, Dipl.-Ing. F. Naumann, Dipl.-Chem. R. Probst, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. +69/79829464
E-mail: hashmi@chemie.uni-frankfurt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. A. S. K. H. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Justus-von-Liebig-Stipendium und Prof. Dr. J. Mulzer für dessen großzügige Unterstützung. Die Edelmetallsalze wurden von der Degussa AG gespendet.