

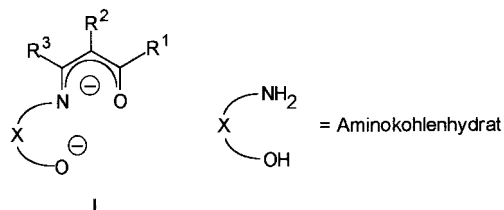
- [6] Bei allen bisher beschriebenen flüssigkristallinen Pentaerythritderivaten war die Mesogenität durch ausgedehnte formanisotrope (calamitische, scheibenförmige oder keilförmige) Strukturelemente bedingt; calamitische Einheiten: R. Eidenschink, F.-H. Kreuzer, W. H. de Jeu, *Liq. Cryst.* **1990**, *8*, 879; K. Zab, D. Joachimi, O. Agert, B. Neumann, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1995**, *18*, 489; J. Andersch, S. Diele, D. Lose, C. Tschierske, *Liq. Cryst.* **1996**, *21*, 103; K. Praefcke, P. Psaras, A. Eckert, *Liq. Cryst.* **1993**, *13*, 551; scheibenförmige Einheiten: J. L. Schulte, S. Laschat, V. Vill, E. Nishikawa, H. Finkelmann, M. Nimtz, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *4*, 2499; keilförmige Einheiten: J. Malthête, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 925.
- [7] Einige lineare Oligoalkylenamide ohne inhärente Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbindung bilden columnare oder smektische Mesophasen: U. Stebani, G. Lattermann, M. Wittenberg, J. H. Wendorff, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 607.
- [8] C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485.
- [9] a) C. Viney, R. J. Twieg, T. P. Russell, L. E. Depero, *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 1783; b) T. Doi, Y. Sakurai, A. Tamatani, S. Takenaka, S. Kusabashi, Y. Nishihata, H. Terauchi, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 169; c) H. T. Nguyen, G. Sigaud, M. F. Achar, F. Hardouin, R. J. Twieg, K. Betterton, *Liq. Cryst.* **1991**, *10*, 389; d) S. Pensec, F.-G. Tournilhac, P. Bassoul, *J. Phys. II France* **1996**, *6*, 1597; e) S. V. Arehart, C. Pugh, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3027; f) S. Takenaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1748; g) G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, K. Smith, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 164; h) U. Dahn, C. Erdelen, H. Ringsdorf, R. Festag, J. H. Wendorff, P. A. Heiney, N. C. Maliszewski, *Liq. Cryst.* **1995**, *19*, 759; i) V. Percec, D. Schlüter, Y. K. Kwon, J. Blackwell, M. Möller, P. J. Slangen, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8807; j) V. Percec, G. Johansson, G. Ungar, J. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9855.
- [10] A. Pegenau, X. H. Cheng, C. Tschierske, P. Göring, S. Diele, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 465.
- [11] Bisher wurde nur in einem Fall eine Phasenumwandlung von einer thermotropen *Pm3n*-Phase in eine andere kubische Phase erwähnt; siehe Lit. [4c].
- [12] Ca. 61 % des Molekylvolumens von **3F** belegen die Perfluoralkylketten (berechnet über Volumeninkremente; siehe: A. Immrizi, B. Perini, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1977**, *33*, 216). Für diesen Teil wurde die Dichte von Perfluorhexan ($\rho = 1.682 \text{ g cm}^{-3}$) zugrunde gelegt. Für die verbleibenden 39 % wurde eine Dichte von 1.0 g cm^{-3} angenommen, was zu dem Durchschnittswert von 1.4 g cm^{-3} führte.
- [13] a) J. Charvolin, J. F. Sadoc, *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 521; b) K. Fontell, K. K. Fox, E. Hansson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, *1*, 9; c) R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1992**, *225*, 137; d) H. Delacroix, T. Gulik-Krzywicki, P. Mariani, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.* **1993**, *229*, 526; e) P. Sakya, J. M. Seddon, R. H. Templer, R. J. Mirkin, G. J. T. Tiddy, *Langmuir* **1997**, *13*, 3706.
- [14] Die Bildung der *Cub*_{v2}-Phase aus der *S_A*-Phase und aus der *M*-Phase ist kinetisch gehindert. Daher kann die *M*-Phase bis auf Raumtemperatur unterkühlt werden, wobei sich die kubische Phase nur langsam bildet. Bei deren Aufheizen findet man bei 54–56 °C den Übergang in die *M*-Phase.
- [15] Diese Phase könnte entweder eine zweidimensional modulierte *S_A*-Phase (Bänderstruktur) oder eine nichtkubische 3D-Mesophase, z. B. eine tetragonale Phase, sein: A. M. Levelut, B. Donnio, D. W. Bruce, *Liq. Cryst.* **1997**, *22*, 753; M. C. Holmes, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1998**, *3*, 485. Wegen der relativ geringen Viskosität scheint eine Bänderphase wahrscheinlicher. In einer solchen Phase sind die smektischen Schichten in regelmäßigen Abständen zu bandförmigen Segmenten aufgebrochen, wobei die Bänder in einem 2D-Gitter angeordnet sind.
- [16] B. E. Smart in *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow), Plenum, New York, **1994**, S. 57.
- [17] Im weiteren Sinne sind auch die Verbindungen **1H–3H** und **1F–3F** amphiphil, da sie aus inkompatiblen Einheiten aufgebaut sind. Im Unterschied zu klassischen Amphiphilen können die Mesophasen der Verbindungen **1F–3F** jedoch nicht durch Zugabe protischer Lösungsmittel beeinflusst werden.

Neue Bausteine zum Design von Mehrkern-Kupferkomplexen auf der Basis von Aminokohlenhydraten**

Rainer Wegner, Michael Gottschaldt, Helmar Görls, Ernst-G. Jäger* und Dieter Klemm*

Professor Dirk Walther zum 60. Geburtstag gewidmet

Kupfer ist neben Eisen das wichtigste Biometall für die Bindung, den Transport und die Aktivierung von molekularem Sauerstoff. Kupferhaltige Oxidasen für die Vierelektronenreduktion von Sauerstoff leiten sich meist von zweikernigen (z. B. Catecholoxidase^[1]) oder mehrkernigen Aktivzentren (z. B. Ascorbatoxidase^[2]) ab. Die große biologische Bedeutung derartiger Kupferkomplexe hat intensive Studien an mehrkernigen Modellverbindungen ausgelöst.^[3] Unser Konzept zum Design mehrkerniger Komplexe sieht vor, anstelle der im biologischen System als „Rückgrat“ dienenden Proteine strukturell modifizierte Aminoderivate von Kohlenhydraten zu verwenden und das Metall über dreizählige, anionische Ligandstrukturen des allgemeinen Typs **I** anzubinden.



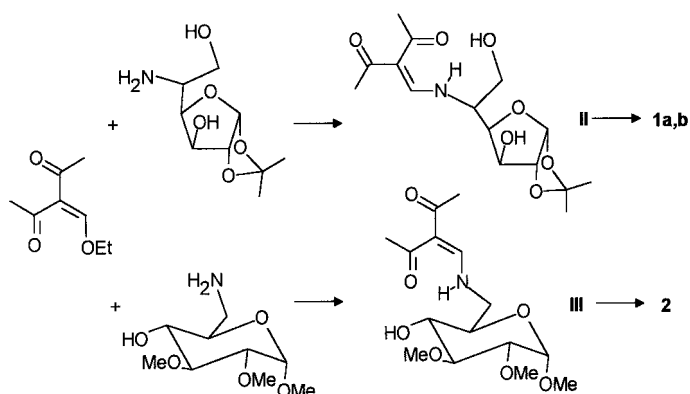
Die protonierten Formen derartiger Chelatliganden **I** sind durch Kondensation von Hydroxyalkylaminen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen allgemein leicht zugänglich. Bereits an den ersten Prototypen^[4] wurde die hohe Tendenz ihrer Metallkomplexe zu koordinativer Absättigung unter Bildung zwei- oder vierkerniger Komplexe nachgewiesen.^[5] Besondere Aufmerksamkeit fanden die Kupferkomplexe^[5–16] wegen der stark vom Chelatliganden abhängigen, magnetischen Wechselwirkungen ihrer Metallzentren. Zur Steuerung der für katalytische Reaktionen solcher Komplexe wichtigen Eigenschaften, wie des Redoxverhaltens und der Lewis-Acidität der Zentralatome, eignen sich sowohl die Substituenten R^1 – R^3 als auch die Brücken X .^[17]

[*] Prof. Dr. E.-G. Jäger, Dr. R. Wegner, Dr. H. Görls
Institut für Organische und Analytische Chemie der Universität
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948102
E-mail: cej@rz.uni-jena.de

Prof. Dr. D. Klemm, M. Gottschaldt
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
Humboldtstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)
Fax: (+49) 3641-948202
E-mail: c5koan@rz.uni-jena.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“), vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Thüringer Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kultur gefördert.

Kohlenhydrate gehören nach heutiger Kenntnis nicht zu den typischen biologischen Koordinationspartnern für Metallzentren. Für synthetische Katalysatoren sind sie jedoch eine interessante Alternative zu Proteinen: Sie sind als chirale, polyfunktionelle Naturstoffe in einem breiten Molekülgrößen-Bereich bei konformativ und konfiguratv einheitlichen Strukturprinzipien verfügbar. Sie können als Mono-, Oligo- oder Polysaccharide vielfältig und selektiv weiter funktionalisiert und supramolekular strukturiert werden (Fasern, Gele, Membranen, Mono- und Multischichten).^[18–20] Hydrophilie und Lipophilie lassen sich in weiten Grenzen steuern, ebenso Biokompatibilität, Bioabbaubarkeit und Bioaktivität. Untersuchungen in den letzten Jahren zur metallorganischen^[21] und Komplexchemie^[22–27] von *N*-Glycosiden, unmodifizierten Kohlenhydraten und Inositen haben gezeigt, dass Kohlenhydrate ein sehr interessantes Potential als Komplexliganden aufweisen. Wir stellen hier die ersten strukturell gesicherten Koordinationsverbindungen von β -Oxoenaminliganden auf der Basis von Aminokohlenhydraten vor. Die Verbindungen **1a**, **1b** (aus Ligand **II**) und **2** (aus Ligand **III**) können in Methanol/Wasser (**1a**), Toluol (**1b**) bzw. Methanol/Diethylether (**2**) zur Kristallisation gebracht werden (Schema 1).^[29] **1a** und **2** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht.



Schema 1. Synthese der Liganden **II** und **III**.

Die asymmetrische Einheit von **1a**^[30] enthält zwei zweikernige Komplexe, in denen die verbrückenden Alkoholat-Sauerstoffatome in 3-Position des Liganden mit den beiden Kupferatomen einen Cu_2O_2 -Vierring bilden (Abbildung 1). Die Abstände zwischen den Kupferatomen betragen 2.977(1) bzw. 3.020(1) Å. Auffällig ist die niedrige Symmetrie der Verbindung, die auch für viele der natürlichen Kupferzentren typisch ist. Jeweils ein Kupferatom ist verzerrt quadratisch-planar koordiniert, während das andere durch einen Wasser- oder Methanolliganden zu einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Struktur gelangt. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der zentralen Koordinationseinheit liegen alle innerhalb der erwarteten Bereiche für die jeweiligen Geometrien. In der unterschiedlichen Koordination von Lösungsmittelliganden an beiden Kupferatomen deutet sich an, dass auch potentielle Substratmoleküle unsymmetrisch an den Kupferzentren gebunden werden können. Die aus Toluol erhaltenen Kristalle von **1b** waren von geringerer Qualität, so

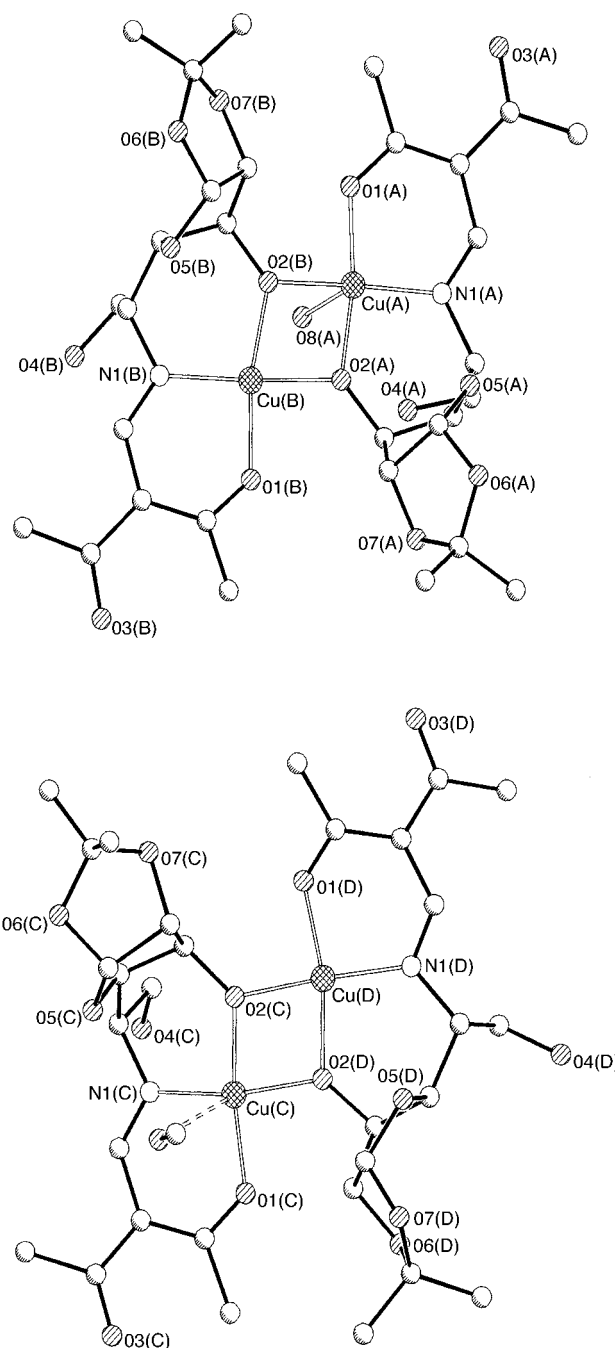


Abbildung 1. Struktur beider Komplexmoleküle in **1a**.

dass nur das Strukturmotiv ermittelt werden konnte. Es zeigt eine Anordnung, in der symmetrische Zweikernkomplexe ohne axiale Liganden vorliegen.

Die magnetischen Messungen an **1a** ergeben über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 4–300 K diamagnetisches Verhalten, welches auf eine äußerst starke antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen ist. Weniger stark ist die Kopplung bei **1b**. Bei Raumtemperatur kompensieren sich der Restparamagnetismus und der Diamagnetismus der Probe, so dass keine resultierende Suszeptibilität gemessen wird. **1b** liefert kein EPR-Signal, aber infolge des Restparamagnetismus – abgesehen von den Signalen der peripheren Methylgruppen – auch kein interpretierbares ^1H -

NMR-Spektrum. Starke antiferromagnetische Kopplung ist auch für Kupferkomplexe der Schiff-Basen von 3-Aminopropanol charakteristisch.^[5-7] Sie steht im Gegensatz zu der schwachen oder ganz fehlenden Kopplung bei den von Schiff-Basen von 2-Aminoethanol^[5, 8-16] oder 2-Aminoglucose^[28] abgeleiteten Komplexen. Die Kopplung bei **1a** ist allerdings ungewöhnlich stark.

Der Komplex **2**^[31] weist eine dreikernige Struktur auf (Abbildung 2), die formal als Ergebnis der Insertion eines Kupferacetat-Monomers in eine zweikernige Verbindung des

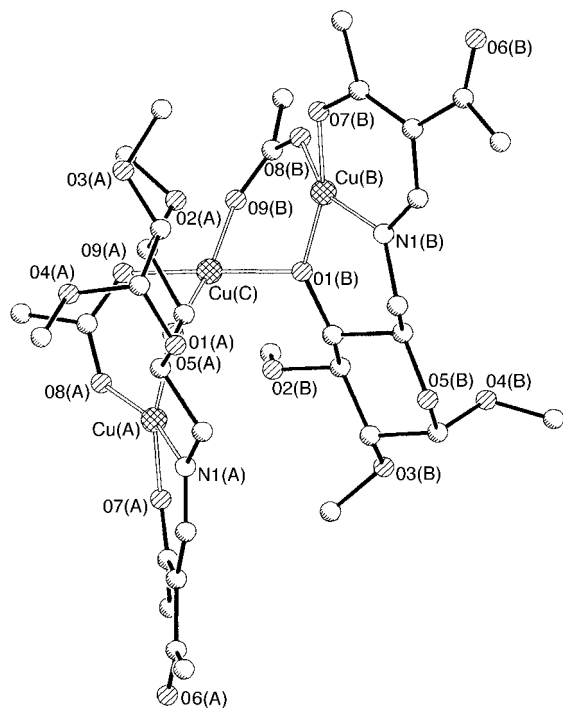


Abbildung 2. Struktur des Kupferkomplexes **2**.

Typs **1a** aufgefasst werden kann. Für alle drei Kupferatome im Trimer ergibt sich zunächst eine verzerrte quadratisch-planare Umgebung. Durch intermolekulare kettenartige Verknüpfung peripherer Sauerstoffatome von Nachbarmolekülen mit dem Zentralatom Cu(A) ergibt sich für dieses Atom insgesamt eine quadratisch-pyramidale Koordination, in der das Zentralatom um 0.046(3) Å aus der Basisebene herausgehoben ist. An den beiden anderen Kupferatomen sind die Methoxy-Sauerstoffatome in 3-Position des Liganden axial koordiniert, wobei Cu(B) mit O(2A) zu einer verzerrt quadratisch-pyramidalen und Cu(C) mit O(2A) und O(2B) zu einer verzerrt-oktaedrischen Koordination gelangt. Die zusätzlichen Donoratome ermöglichen hier die selten zu beobachtende Trimerstruktur, indem zusätzlich zu den Bausteinen vom Typ **1** ein weiteres Kupferatom eingebaut wird. Da alle drei Kupferatome unterschiedliche axiale Liganden aufweisen, zeichnet sich **2** – ähnlich wie **1a** – durch eine niedrige Symmetrie aus. Auch die Abstände zwischen Cu(C) und den benachbarten Kupferatomen sind mit 3.248(3) und 3.207(3) Å signifikant verschieden. Beide liegen jedoch in dem von solchen Kupferkomplexen bekannten Bereich, in denen zwei Zentralatome durch einen Catecholliganden

verbrückt sind. Daraus ergeben sich interessante Parallelen zu den oben genannten Oxidasen.

Das effektive magnetische Moment von **2** liegt für Raumtemperatur bei 2.71 μ_B (Abbildung 3). Die temperaturabhängige Messung ergab eine antiferromagnetische Kopplung,

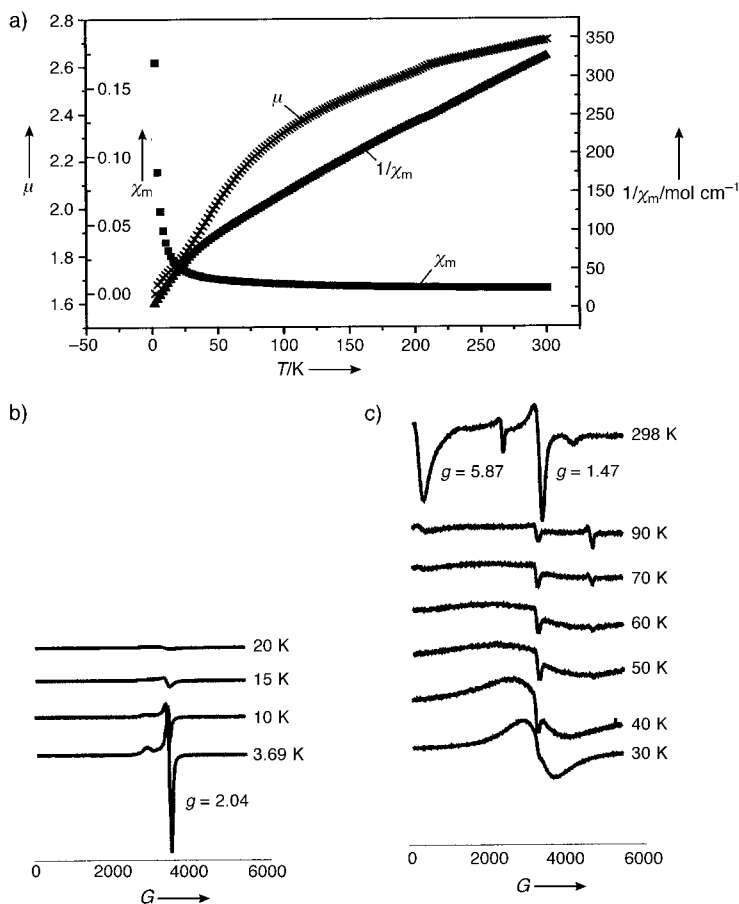


Abbildung 3. a) Magnetisches Verhalten (χ_m gegen T (■), χ_m^{-1} gegen T (▲) sowie magnetisches Moment μ gegen T (×)) und b), c) EPR-Spektren (rechts: $\times 20$ für $T > 30$ K) von **2**.

wodurch der Paramagnetismus bei 2 K auf 1.64 μ_B sinkt. Dies entspricht etwa dem Spin-only-Wert für einen $S = \frac{1}{2}$ -Grundzustand. Das EPR-Spektrum (Abbildung 3) lässt sich durch ein Signal für $S = \frac{1}{2}$ bei $g = 2.04$ und zwei Signale eines Paramagneten mit $S = 1$ bei $g = 1.47$ und 5.87 beschreiben. Während die letzteren Signale bei sinkender Temperatur stark abnehmen, nimmt das Signal für den Dublett-Zustand gemäß Boltzmann-Verteilung zu. Daher ist anzunehmen, dass zwei der Kupferatome in **2** antiferromagnetisch koppeln, während sich das dritte nicht an der Kopplung beteiligt. Durch entsprechende Anpassung der Messdaten erhält man eine Kopplungskonstante J von -309 cm^{-1} , welche die beobachtete starke Kopplung^[5-7] unterstreicht.

Die Strukturen von **1a**, **b** und **2** weisen Elemente auf, die auch in verschiedenen Metalloenzymen auftreten, z. B. die 1,3-Verbrückung zweier Metallatome durch ein Acetatmolekül oder die Verbrückung über ein Alkoholatmolekül wie in

2. Die zweifache Alkoholatbrücke in **1a**, **b** erinnert an die Catecholoxidase^[1] sowie andere Oxidasen und Oxygenasen mit Kupferzentren. Die mehrkernigen Bausteine in **1a** und **2** weisen angesichts ihrer niedrigen Symmetrie Besonderheiten auf, die für potentielle katalytische Wirkungen von Bedeutung sein könnten.

Tatsächlich katalysieren beide Verbindungen die Oxidation von 3,5-Di-*tert*-butylcatechol (dtbc) mit Sauerstoff [Gl. (1)].^[32] Abbildung 4 zeigt die zeitabhängigen Differenz-

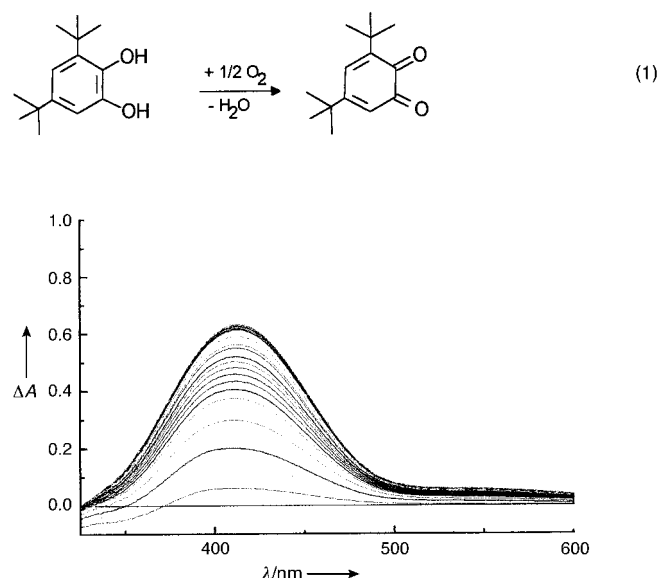


Abbildung 4. Differenzspektrophotometrische Analyse der dtbc-Oxidation, katalysiert durch **1a**.

spektren für die Reaktion einer 10⁻⁴ M Lösung von **1a** mit 50 Äquivalenten dtbc. Die kinetischen Untersuchungen wurden entsprechend Literaturangaben^[32] durchgeführt. Dabei wurde in Bezug auf die Katalysatoren jeweils eine Reaktion erster Ordnung ermittelt, in Bezug auf das Substrat ergab sich in beiden Fällen eine Sättigungskinetik. Die Auswertung nach Michaelis-Menten ergab Geschwindigkeitskonstanten k_{kat} von 2.8(3) und 135(5) h⁻¹ für **1a** bzw. **2**. Speziell **2** ist also ein recht effizienter Katalysator.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von Bis[1,2-*O*-isopropyliden-5-desoxy-5-*N*-(3-acetylbut-3-en-2-on-4-yl)aminoglucufuranosidatoaquadi-kupfer(II)-bis[1,2-*O*-isopropyliden-5-desoxy-5-*N*-(3-acetylbut-3-en-2-on-4-yl)aminoglucufuranosidatomethanolato]dikupfer(II) · 4 H₂O **1a**, Bis[1,2-*O*-isopropyliden-5-desoxy-5-*N*-(3-acetylbut-3-en-2-on-4-yl)aminoglucufuranosidato]dikupfer(II) · *n* C₇H₈ **1b** und Bis[1,2,3-*O*-trimethyl-6-desoxy-6-*N*-(3-acetylbut-3-en-2-on-4-yl)aminoglucosidato]bis(μ-acetato)trikupfer(II) **2**: 0.5 mmol 5-Amino-5-desoxy-1,2-*O*-isopropyliden-α-D-glucufuranosid^[29] bzw. 6-Amino-6-desoxy-1,2,3-*O*-trimethyl-α-D-glucopyranosid^[29] werden in 15 mL (bei **2**: 10 mL) Methanol gelöst, tropfenweise mit 202 mg (2 mmol) Triethylamin und 78 mg (0.5 mmol) 3-Ethoxymethylen-2,4-pentandion versetzt. Dabei entstehen die Liganden **II** und **III**. Nach 1 h Rühren werden 91 bzw. 136 mg (0.5 bzw. 0.75 mmol) Kupferacetat-Monohydrat zugegeben. Nach ca. 14 h Stehenlassen wird zur Trockne eingedunstet. Isolierung von **1a**, **b**: Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten des Toluols kristallisiert **1b** aus. Umkristallisation von **1b** aus Wasser/Methanol (1/1) führt zur Abscheidung von **1a**.

Isolierung von **2**: Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen. Beim langsamen Verdunsten des Ethers bilden sich blaue Kristalle von **2**.

Eingegangen am 12. Juli 1999 [Z13708]

- [1] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084–1090.
- [2] A. Messerschmidt, *Metal Sites Proteins Models* **1998**, 90, 37–68.
- [3] R. Than, A. A. Feldmann, B. Krebs, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 211–241.
- [4] a) E.-G. Jäger, *Z. Chem.* **1966**, 6, 111–112; b) H. Elias, D. Hess, H. Paulus, E.-G. Jäger, F. Gräfe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 589, 101–114.
- [5] a) J. J. Bertrand, J. A. Kelley, C. E. Kirkwood, *Chem. Commun.* **1968**, 1329–1331; b) J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 203–209; c) J. A. Bertrand, J. A. Kelley, J. L. Breece, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 247–250; d) J. A. Bertrand, C. Marabella, D. G. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 113–119.
- [6] a) E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 358–365; b) J. A. Davis, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 165–170.
- [7] a) N. Matsumoto, T. Tsutsumi, A. Ohyoshi, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1386–1392; b) N. Matsumoto, I. Ueda, Y. Nishida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1308–1312; c) N. Matsumoto, T. Kondo, M. Kadera, H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 4041–4043.
- [8] F. Wiesemann, B. Krebs, H. Görls, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1883–1892.
- [9] a) W. Haase, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3132–3148; b) L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1594–1598; c) L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 875–879; d) R. Mergehenn, L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1703–1709; e) L. Walz, H. Paulus, W. Haase, H. Langhof, F. Nepveu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 657–664; f) L. Schwabe, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1909–1913; g) H. Astheimer, F. Nepveu, L. Walz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 315–320.
- [10] H. Oshio, Y. Saito, T. Ito, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2789–2791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2673–2675.
- [11] Yu. M. Chumakov, V. N. Biyushkin, T. I. Malinovskii, S. Kulemu, V. I. Tsapkov, M. S. Popov, N. M. Samus, *Koord. Khim.* **1990**, 16, 945–949.
- [12] a) V. Tangoulis, S. Paschalidou, E. G. Bakalbassis, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Chem. Commun.* **1996**, 1297–1298; b) V. Tangoulis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, S. Paschalidou, S. P. Perlepes, E. G. Bakalbassis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3996–4006.
- [13] G. A. van Albada, J. Reedijk, R. Hamalainen, U. Turpeinen, A. L. Spek, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 163, 213–217.
- [14] P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3506–3517.
- [15] a) H. Muhonen, *Acta Chem. Scand. A* **1980**, 34, 79; b) H. Muhonen, W. E. Hatfield, J. H. Helms, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 800–812.
- [16] J. Sassmannshausen, H. F. von Schnering, L. Walz, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 656–661.
- [17] a) E.-G. Jäger, K. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 482, 201–216; b) E.-G. Jäger, K. Schuhmann, H. Görls, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1643–1646.
- [18] D. Klemm, T. Heinze, B. Philipp, W. Wagenknecht, *Acta Polym.* **1977**, 48, 277–297.
- [19] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht, *Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1 und 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [20] J. Tiller, P. Berlin, D. Klemm, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1–9.
- [21] D. N. Williams, U. Piarulli, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1243–1250.
- [22] a) P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 601–608; b) H. P. Wu, C. Janiak, P. Klüfers, P. Mayer, *Chem. Commun.* **1998**, 2637–2638; c) P. Mayer, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 583–586; d) R. Ahlrichs, B. Ballauf, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 835–844; e) A. Geisselmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1119–1121; f) J. Bürger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 359–360.

- [23] a) S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 92, 113–156; b) S. Yano, M. Doi, S. Tamakoshi, W. Mori, M. Mikuriya, A. Ichimura, I. Kinoshita, Y. Yamamoto, T. Tanase, *Chem. Commun.* **1997**, 997–998; c) S. Yano, S. Inoue, R. Nouchi, M. Reiko, S. Kaoru, Y. Yoshie, Y. Yasuda, M. Kato, T. Tanase, T. Kakuchi, Y. Mikata, T. Suzuki, Y. Yamamoto, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, 69, 15–23; d) T. Tanase, T. Onaka, M. Hakagoshi, I. Kinoshita, S. Shibata, M. Doe, J. Fujii, S. Yano, *Chem. Commun.* **1997**, 2115–2116; e) T. Tsubomura, M. Ogawa, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2622–2626.
- [24] Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sunkel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1994**, 49, 1193–1202.
- [25] J. M. Harrowfield, M. Mocerino, B. W. Skelton, W. Wei, A. H. White, *Dalton Trans.* **1995**, 783–797.
- [26] a) A. Bernalte-García, M. A. Díaz-Diez, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, C. Valenzuela-Calahorra, *Trans. Met. Chem.* **1996**, 21, 197–199; b) M. A. Díaz-Diez, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. Bernalte-García, C. Valenzuela-Calahorra, *Trans. Met. Chem.* **1995**, 20, 402–405; c) M. A. Díaz-Diez, F. J. García-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. Bernalte-García, C. Valenzuela-Calahorra, *Polyhedron* **1993**, 12, 2519–2523.
- [27] a) K. Hegetschweiler, M. Weber, V. Huch, R. J. Geue, A. D. Rae, A. C. Willis, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6136–6146; b) G. J. Reiss, W. Frank, K. Hegetschweiler, D. Kuppert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, 54, 614–616; c) L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Ruegger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmalze, V. Gramlich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701.
- [28] E.-G. Jäger, R. Wegner, H. Görls, D. Klemm, M. Gottschaldt, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] Herstellung nach: K. Dax, B. Gaigg, V. Grassberger, B. Kölbinger, A. E. Stütz, *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, 9, 479–499; P. Bashyal, H. F. Chow, L. E. Fellows, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron* **1987**, 43, 415.
- [30] Kristallstrukturdaten für **1a**: $C_{30}H_{42}Cu_2N_2O_{14} \cdot 1.75 H_2O \cdot 0.5 CH_3OH$, $M_r = 837.79$, blaue Quader, Kristallgröße $0.28 \times 0.24 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.3923(3)$, $b = 13.8859(5)$, $c = 25.9903(8) \text{ Å}$, $\beta = 101.517(2)^\circ$, $V = 3675.1(2) \text{ Å}^3$, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.514 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.33 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1748$, insgesamt 15 126 Reflexe bis $h(0/14)$, $k(-19/19)$, $l(-25/27)$ im Bereich von $2.30^\circ \leq \theta \leq 30.52^\circ$ gemessen, Vollständigkeit der Daten $\theta_{\text{max}} = 78.2\%$, davon 14812 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.0410$, 11 657 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 933 Parameter, 1 Restraint, $R1_{\text{obs}} = 0.081$, $wR2_{\text{obs}} = 0.141$, $R1_{\text{all}} = 0.1106$, $wR2_{\text{all}} = 0.1533$, GOF = 1.095, Flack-Parameter 0.35(1) (racemischer Zwilling), max./min. Restelektronendichte $0.646/-0.695 \text{ e Å}^{-3}$ (Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu(A)⋯Cu(B) 2.977(1), Cu(A)/Cu(B)-O/N 1.893(5)–1.956(5), Cu(A)-O8(A) 2.382(5); O/N-Cu-O/N 76.1(2)–102.1(2) bzw. 166.6(2)–173.8(2) sowie Cu(C)⋯Cu(D) 3.020(1), Cu(C)/Cu(D)-O/N 1.918(5), Cu(C)-O4 2.674(5); O/N-Cu-O/N 75.9(2)–107.6(2) bzw. 166.7(2)–176.1(2)).^[31b]
- [31] a) Kristallstrukturdaten für **2**: $C_{34}H_{52}Cu_3N_2O_{18}$, $M_r = 967.40$, blaue Quader, Kristallgröße $0.32 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.0735(3)$, $b = 21.3865(7)$, $c = 10.4135(2) \text{ Å}$, $\beta = 110.789(1)^\circ$, $V = 2097.4(1) \text{ Å}^3$, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.532 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.82 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1002$, insgesamt 6973 Reflexe bis $h(-12/12)$, $k(-20/26)$, $l(-12/13)$ im Bereich von $5.19^\circ \leq \theta \leq 26.37^\circ$ gemessen, Vollständigkeit der Daten $\theta_{\text{max}} = 98.7\%$, davon 6973 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.035$, 6127 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 514 Parameter, 1 Restraint, $R1_{\text{obs}} = 0.039$, $wR2_{\text{obs}} = 0.087$, $R1_{\text{all}} = 0.050$, $wR2_{\text{all}} = 0.094$, GOF = 1.029, Flack-Parameter 0.01(1), max./min. Restelektronendichte $0.257/-0.355 \text{ e Å}^{-3}$ (Abstände [Å] und Winkel [°]: Cu(A)⋯Cu(B) 5.735(3), Cu(A)⋯Cu(C) 3.248(3), Cu(B)⋯Cu(C) 3.207(3), Cu-O/N 1.940(4), Cu(A)⋯O6(B) (Symmetrioperation zur Erzeugung der äquivalenten Atome: $-x, 0.5 + y, -z$) 2.753(4), Cu(B)⋯O2(A) 2.898(4), Cu(C)-O2(A) 2.586(4), Cu(C)-O2(B) 2.572(4); O1(A)-Cu(A)-N1(A) 95.6(1), O/N-Cu-O/N 73.6(1)–106.9(1) bzw. 152.0(1)–172.3(1)). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-129253 (**1a**) und -129254 (**2**) 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).
- [32] Allgemeine Angaben zu den kinetischen Untersuchungen: Die Messungen erfolgten gemäß J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3793–3804. Zur qualitativen Prüfung auf katalytische Aktivität wurden 10^{-4} M Lösungen der Kupferkomplexe in Methanol mit 50 Äquiv. dtcb versetzt. Die Reaktion mit Luftsauerstoff wurde anhand der Absorptionsbande für das Chinon bei 400 nm gegen eine gleichkonzentrierte reine Lösung des Komplexes UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (VARIAN-Spektrophotometer Cary 5). Zur Ermittlung des Blindwertes der katalysierten Reaktion diente eine 10^{-4} M Lösung von Kupferacetat-Monohydrat, die im untersuchten Zeitfenster eine signifikant geringere Aktivität aufwies ($k < 1.5 \text{ h}^{-1}$). Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen mit einem Korrelationskoeffizienten von $r \geq 0.992$ für den Lineweaver-Burk-Plot.

Einfache Synthese einer Chlorin-Fulleren-Dyade durch eine neuartige Ringschlussreaktion**

Franz-Peter Montforts* und Olaf Kutzki

Unter den kovalenten Funktionalisierungen des Buckminsterfullerens C_{60} ^[1] hat die Anknüpfung von Porphyrinen die Möglichkeit eröffnet, künstliche Photosynthesesysteme^[2] aufzubauen, in denen lichtinduziert von einem Porphyrindonor Elektronen oder Energie auf Fulleren als Acceptor übertragen werden. Bis auf ein Beispiel, in dem ein Derivat von natürlich vorkommendem Chlorophyll durch eine [2+3]-Cycloaddition an Fulleren addiert wurde,^[3] enthalten alle bisher bekannten, auf Fulleren basierenden Photosynthesemodelle vollständig ungesättigte Porphyrine und Phthalocyanine als Donoreinheiten,^[4] die meistens über recht lange Ether- und/oder Esterbrücken mit C_{60} verbunden sind.^[5] Wir beschreiben hier die Totalsynthese einer Dyade, in der Fulleren C_{60} mit einem sehr geringen Abstand über Kohlenstoffatome mit einem Chlorin verknüpft ist. Die Dyade, die in einer ungewöhnlichen Eintopfreaktion unter gleichzeitiger Bildung des Chlorinmakrocyclus und Anknüpfung des Fullerens entsteht, weist als erste ihrer Art mit dem Chlorinteil den Chromophor natürlich vorkommender Photosynthesesysteme auf.

Ausgangspunkt der Synthese bildet der schon früher von uns für Chlorin^[6] und Corrin-Synthesen^[7] benutzte Tripyrrolnickelkomplex *rac-3* (Schema 1). Nach Hydrolyse der Estergruppe in *rac-3* ließ sich der Pyrrolaldehyd **2** unter

[*] Prof. Dr. F.-P. Montforts, Dipl.-Chem. O. Kutzki
Institut für Organische Chemie der Universität, FB2 Biologie/Chemie
Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)
Fax: (+49) 421-218-3720
E-mail: mont@chemie.uni-bremen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie durch ein Doktorandenstipendium für O.K. gefördert. Herrn Dr. Mayer-Posner, Bruker-Daltonik GmbH, danken wir für die Messung der MALDI-TOF-Massenspektren und der Firma Hoechst AG für die Fulleren-Spende.