EPR-spektroskopische Untersuchungen am Co-Salen/O<sub>2</sub>-Komplex, 4. Mitt.<sup>1)</sup>

## Differenzierung der Natur des gebundenen Sauerstoffs

Hans-Jürgen Duchstein<sup>\*) \*\*)</sup> und Martin Baumgarten<sup>\*\*\*)</sup>

- \*\*) Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise Str. 2+4, D-1000 Berlin 33
- \*\*\*) Institut f
  ür organische Chemie der Freien Universit
  ät Berlin, Takustr. 3, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 24. Februar 1988

Es werden EPR-spektroskopische Messungen von Co-Salen in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Substrat- und Sauerstoffzugabe beschrieben. Dabei wird in Acetonitril eine EPR-Inaktivität durch Auftreten des Co-Salen-Dimers erklärt. Außerdem zeigt sich, daß Co-Salen vom Substrat abhängig Sauerstoff in verschiedenen reaktive Zustände aktivieren kann, so daß 1. Singulett-Sauerstoff-ähnliche (4+2)-Cycloadditionen mit 1,5-Dihydroxy-naphthalin (1) und 2. Radikalreaktionen mit 2,6-Di-tert.-butylphenol (4) möglich sind. Die Messungen ergänzen die bereits beschriebenen Chemolumineszenzmessungen. Es wird ein Reaktionsmodell von Co-Salen/ O, für die beschriebenen Untersuchungen aufgestellt.

# EPR-spectroscopie Experiments with the Co-Salen/O<sub>2</sub>-Complex, VI<sup>1</sup>: Differentiation of the Bound Oxygen

EPR-spectroscopic experiments of Co-Salen depending on solvent, substrate and oxygen are described. We explain the EPR-inactivity in acetonitrile with a Co-salen-dimer. Co-Salen, depending on the nature of the substrate, is able to activate oxygen into different species, which allow 1. (4+2)-cycloadditions very similar to the reactions with singlet oxygen in the case of 1,5-dihydroxy-naphthalene (1) and 2. radical-reactions with 2,6-di-t-butylphenol (4). These experiments are consistent with former chemiluminescence measurements. We describe an activation model of Co-salen/O, with the investigated reactions.

Die Sauerstoffaktivierung durch Metallkomplexe ist in vielen exzellenten Zusammenfassungen ausführlich beschrieben<sup>2-3)</sup>. Dabei spielen als Zentralatome die Elemente Eisen, Kupfer, Cobalt und Mangan eine wichtige Rolle. Ausgehend vom Interesse für die Bindung des Sauerstoffs in Hämproteinen, ist in zahllosen niedermolekularen Modellverbindungen die Natur des gebundenen Sauerstoffs ausführlich untersucht worden<sup>4-8)</sup>.

Dies geschah sowohl über verschiedene spektroskopische Methoden, als auch mit Hilfe chemischer Reaktionen, die durch spezifische Produktbildung Rückschlüsse auf die Natur des Sauerstoffs zulassen. Substrate waren dabei oft Verbindungen, die enzymologisch ebenfalls Oxygenierungen unterliegen. Phenole gehören zu den am häufigsten untersuchten Verbindungen, wobei sich gezeigt hat, daß Cobalt-Komplexe von Porphinen und Schiff'schen Basen besonders gut als Sauerstoffüberträger geeignet sind<sup>4-7</sup>). Der Sauerstoff wird in fast allen Fällen radikalisch übertragen<sup>9, 10</sup>).

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die katalytische Oxidation von Naphtholen in Gegenwart von Co-Salen<sup>1, 11-13</sup>. Nachdem in der 3. Mitt.<sup>1)</sup> Chemilumineszenzmessungen den Singulett-Charakter von durch Co-Salen aktiviertem Sauerstoff in Abhängigkeit von Substraten gezeigt hatten, sollen in der vorliegenden Arbeit EPR-Untersuchungen deutlich machen, in wie weit bei Reaktionen mit dem Oxygenierungssystem Co-Salen/O<sub>2</sub> substrat- und lösungsmittelabhängig Radikalzwischenstufen nachweisbar sind. Damit soll die Natur des gebundenen und aktivierten Sauerstoffs und die Variabilität der Sauerstoffübertragung weiter geklärt werden<sup>14</sup>.

Die gleichen Reaktionen mit Naphtholen und Phenolen, die schon untersucht wurden<sup>1, 11, 12</sup>, werden auch hier wegen der besseren Vergleichbarkeit gewählt (s. Abb. 1).

Zur Erfassung der Vorgänge bei dieser katalytischen Reaktion und der möglichen radikalischen Zwischenstufen wurden die EPR-spektroskopischen Messungen mit dem reinen Co-Salen begonnen. Dies erlaubt die Beschreibung der

Veränderungen der elektronischen und geometrischen Struktur der Komplexe, die durch Lösungsmittel, Sauerstoff und
Substratzugabe hervorgerufen werden.
Da sich eine starke Lösungsmittelabhängigkeit für die

Produktbildung zeigt, wird zunächst Acetonitril, das für die Juglonsynthese aus 1 günstigste Lösungsmittel ausgewählt. Löst man Co-Salen in CH<sub>3</sub>CN, so zeigt sich für diesen Komplex kein EPR-Signal [s. Tab. 1 Nr. 3]. Dieser Befund ist überraschend, da Co<sup>2+</sup> mit einer d<sup>7</sup>-Konfiguration EPR-aktiv sein müßte. Diese bestätigten auch andere Arbeitsgruppen<sup>15-17</sup>, allerdings bei Messungen in anderen Lösungsmitteln. *Leslie* et al.<sup>18</sup> haben kürzlich mitgeteilt, daß mit einem Derivat des Co-Salens (Co(4,6-CH<sub>3</sub>Osal-4-CF<sub>3</sub>oph) = [N,N'-Bis(4,6-dimethoxy-salicyliden)-4-(trifluormethyl)-ophenylendiaminato]-cobalt(II)) in CH<sub>3</sub>CN, THF und



DMSO keine EPR-Signale zu detektieren sind. Als Gründe werden zwei Möglichkeiten angegeben:

1) Co-Salen liegt in Acetonitril als Dimer vor, so daß sich auf Grund des sehr nahen Abstandes der paramagnetischen Cobalt-Zentralatome eine "Spinpaarung"  $(2 \cdot s = \frac{1}{2})$  ergibt und ein springepaarter diamagnetischer Zustand resultiert. In der Röntgenstruktur kann man eine schwache Dimerbildung feststellen<sup>19</sup>. Der Komplex weist in Gegenwart von Sauerstoff eine hohe Stabilität auf<sup>20</sup>.

2) Es liegt ein high-spin Komplex vor, der erst bei der Temp. flüssigen Heliums detektiert werden kann<sup>18</sup>. Gegen diese Annahme sprechen EPR-Messungen in anderen Lösungsmitteln (s. unten und Tab. 1) und auch in verdünnten Mischkristallpulvern mit den entspr. Nickel und Zinkkomplexen [s. Tab. 1, Nr. 1) und 2)] in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>15-17</sup>. Hier zeigen die EPR-Untersuchungen einen low-spin Cobalt(II)-Komplex in allerdings unterschiedlichen Grundzuständen  $(d_x^{2}-y^{2})^2$ ,  $(d_{xz})^2$ ,  $(d_{yz})^2$ ,  $(d_z^{2})^1 =$  $A_1$ , bzw.  $(d_x^{2}-y^{2})^2$ ,  $(d_{xz})^2$ ,  $(d_{zz}^{2})^2$ ,  $(d_{yz})^1 = B_1^{21, 22}$ . Außerdem zeigt der Vergleich der NMR-Spektren von

Außerdem zeigt der Vergleich der NMR-Spektren von Co-Salen in  $CHCl_3^{23}$  (hier ist der low-spin Zustand gesichert<sup>3, 4</sup>) und  $CH_3CN$  fast identische Kopplungen, die gegen einen low  $\rightarrow$  high spin Übergang sprechen. Dieser sollte sich am paramagnetischen Shift drastisch bemerkbar machen<sup>24</sup>).

Bei Sauerstoffzugabe wird in CH<sub>3</sub>CN ebenfalls kein EPR-Signal beobachtet, obwohl dies für einen Co<sup>III</sup> O<sub>2</sub> <sup>-</sup> Superoxokomplex zu erwarten ist [s. Tab. 1, Nr. 4)]. Es folgt zwangsläufig daraus, daß kein Superoxokomplex gebildet wird. Dieser zeigt bei T = 250 K ein isotropes 8 Linien-Spektrum und im gefroren Zustand bei T = 150 K ein anisotropes  $3 \cdot 8$  Linienspektrum<sup>25</sup>.

Diese EPR-Inaktivität könnte folgende Ursachen haben:

a) Das Co-Salen-Dimer nach 1) bindet an seiner jeweils sechsten Koordinationsstelle die schwache Base und damit den schwach koordinierenden Liganden CH<sub>3</sub>CN (s. Abb. 2). Dieser Ligand kann durch  $O_2$  im Überschuß verdrängt werden, aber es findet kein meßbarer Elektronentransfer zum  $O_2$  statt, so daß die gebildete Spezies EPR-inaktiv bleibt und trotzdem  $O_2$  in geringem Maße ligandiert wird.



b) Es handelt sich um ein  $\mu$ -persoxo verbrücktes Dimer (ebenfalls EPR-inaktiv). Dafür zeigen UV-Spektren keine Anzeichen<sup>18</sup>.

Außerdem sollte dies in der Reaktivität einem  $H_2O_2$ -Äquivalent entsprechen, eine derartige Reaktivität wird bei der Umsetzung mit 1 [s. Tab. 2, Nr. 11] nicht gefunden.

Der nächste Schritt ist die Zugabe von Substraten, wobei weitere Unterschiede zu beobachten sind. In Übereinstimmung mit allen anderen Beobachtungen (bei den Chemilumineszenzmessungen wird erst **nach** Zugabe von 1,5-Dihydroxynaphthalin (1) Singulett-Sauerstoff detektiert<sup>1, 11</sup>) tritt bei Zugabe von 1 kein Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>--</sup> – Radikal auf.

Es läßt sich nur ein kleines scharfes EPR-Signal ( $g = g_e$ ) messen, aus dem nach kurzer Zeit ein Co-R-Radikal mit schlecht aufgelöster Hyperfeinstruktur entsteht [s. Tab. 1

Tab. 1: EPR Spin Parameter für Co-Salen in verschiedener Umgebung g- und <sup>59</sup>Co-Hyperfeintensorelemente

Co-Salen in	g <sub>x</sub>	gy	g <sub>z</sub>	A <sub>x</sub> *)	A <sub>y</sub> *)	Az*)
1) Ni-Salen	3.805	1.670	1.790	872	75	90
2) Zn-Salen	2.702	2.297	1.987	393	195	336
3) Acetonitril	kein EPR-Sr	oektrum				
$(4) = 3) + O_2$	kein EPR-S	pektrum				
5) = 4) + DABCO	? -	≈ 2.077	1.995	?	56	≈ 37
6) = 4) + Substrat 1	$Co-R^\circ: g = 2$	2.002 Amax =	44 MHz (T	= 130 K)		
(7) = (4) + Substrat 4	$Co-R^\circ: g = 2$ : g = 2	$2.002 A_{max} = 2.002 A_{iso} = -2.002 A_{iso} = -2.002$	54 MHz (T 31 MHz (T	= 130 K) = 293 K)		
8) Methanol	kein EPR-Sp	pektrum				
$9) = 8) + 0_{2}$	kein EPR-St	pektrum				
10) = 9) + Substrat 1	$Co-R^\circ$ : g =	2.002 Amax =	44 MHz (T	= 130 K)		
11) Methanol/Tuluol	2.660	2.280	2.005	380	176	358
12) = 10) + DABCO	2.519	?	2.011	218	?	283
13) Chloroform	keine eindet aber low-spi	utigen EPR-Sp in Zustände	ektren, meh	rere Spezies	)	
14) = 13) + Pyridin	2.501	2.290	2.030	164	60	317

\*) in MHz

? = EPR nicht eindeutig auswertbar

Nr. 6)], welches aber nur für den Nebenweg der Oxygenierung mit Co-Salen mit der Bildung von 5-Hydroxy-1,2-naphthochinon (3) in geringen Ausbeuten von Bedeutung ist. Für den Hauptweg der Reaktion zu 2 spielt die radikalische Spezies offensichtlich keine Rolle. Hier wird der Sauerstoff singulettartig in einer (4+2)-Cycloaddition übertragen, wie bereits von uns gezeigt werden konnte<sup>1, 11, 12</sup>.

In der 1. Mitt.<sup>12)</sup> dieser Reihe wurde untersucht, daß durch spezifische Singulett-Sauerstoff-Quencher die Reaktion von 1 zu 2 in Anwesenheit von Co-Salen/O<sub>2</sub> unterdrückt werden kann. Ein solcher Quencher ist DABCO (1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan), der im photochemischen Quenching die Singulett-Energie des Sauerstoffs aufnehmen kann. Weitere EPR-Untersuchungen belegen, daß der Mechanismus der Produktunterdrückung durch DABCO in Anwesenheit von Co-Salen erweitert werden muß. Wird nämlich vor oder während der Zugabe von 1 noch DABCO als Quencher zugesetzt, zeigt sich sofort das EPR-Spektrum des Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub> <sup>--</sup> Komplexes<sup>25)</sup>, welches sich auch durch Zugabe weiteren Substrates nicht verändert und über Tage stabil ist [s. Tab. 1, Nr. 5)].

Dieses Verhalten ist nahezu identisch mit der Verwendung von Pyridin als Liganden, der dabei die fünfte Koordinationsstelle einnimmt, wobei Sauerstoff auf der anderen Seite des planaren Co-Salen angreift. Daraus resultiert ein oktaedrischer Komplex, und es erfolgt optimale Stabilisierung eines durch Elektronentransfer von  $\text{Co}^{2+}$  zu  $O_2$  gebildeten  $\text{Co}^{\text{III}}O_2^{--}$ -Komplexes<sup>26, 27)</sup>.

 $Co-Salen + Py \rightarrow Py-Co-Salen \xrightarrow{+O_2} Py-Co^{III}-Salen-O_2^{--}$ 

DABCO mit seinen freien Elektronenpaaren an den Stickstoffen ist in der Lage, die gleiche Funktion wie Pyridin einzunehmen, und somit den analogen  $Co^{III}O_2$  -Komplex zu stabilisieren [s. Tab. 1, Nr. 14)]. Dieser Komplex ist so stabil, daß bei 1 als Substrat der Sauerstoff nicht abgelöst werden kann, und somit kein Oxygenierung zu Juglon (2) stattfindet. Ebenso kann 2 in CHCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel in Gegenwart von Pyridin nicht detektiert werden [s. Tab. 2, Nr. 4)]. Das Vorhandensein eines fünften Liganden könnte auch die Erklärung für die wesentlich geringere Ausbeute an Juglon bei Anwesenheit des Katalysators Co-salMedpt<sup>13, 28)</sup> [s. Tab. 2, Nr. 10)] sein.

Ein völlig anderes EPR-Verhalten kann in Acetonitril bei Zugabe von 2,6-Di-tert.-butylphenol (DTBP) (4) beobachtet werden. Sofort nach Zugabe dieses Substrates zum gelösten Co-Salen/O<sub>2</sub>-Komplex zeigen sich EPR-detektierbare Radikalzwischenstufen, die Co-R° Radikale darstellen [s. Tab. 1, Nr. 7)]. Es treten keine freien Radikale ohne Cobaltwechselwirkung auf, vielmehr findet man eine sofortige Co-R° Bildung mit der typischen Cobalt-Hyperfeinaufspaltung des Signals in 8 Linien<sup>29</sup>. Diese Radikale werden sowohl bei Raumtemp. als auch im gefrorenen Zustand mit sehr geringer Anisotropie beobachtet und unterscheiden sich deutlich von dem Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>--</sup>Radikal [<sup>59</sup>Co (Kernspin) I = 7/2].

Dies muß als ein direkter Angriff des sauerstofftragenden Cobaltkomplexes auf das Substrat interpretiert werden, wobei eine sehr schnelle Bindung von Co-R<sup> $\cdot$ 30</sup> erfolgt, ohne daß ein Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup> $\cdot-$ </sup>-Radikal stabilisiert wird. Der Mechanismus der Produktbildung von 5 und 6 [s. Tab. 2, Nr. 14)] ist somit eindeutig radikalisch, wie auch zahlreiche Autoren zeigen konnten<sup>4, 5</sup>.

Die Zugabe von DABCO stabilisiert in gleichem Maße wie im ersten Versuch  $Co^{III}O_2$  [s. Tab. 1, Nr. 5)], führt aber im Gegensatz zur Juglonunterdrückung nicht zur Produktverminderung bei 4 als Substrat, sondern zur unveränderten Bildung von 5 und 6 im gleichen Verhältnis<sup>1)</sup> [s. Tab. 2, Nr. 15)]. Also ist die Beteiligung von  $Co^{III}O_2$  bei dieser Oxygenierung unzweifelhaft, wobei dann die Bildung von Co-R° wahrscheinlich mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung eintritt.

Der Mechanismus der Sauerstoffreisetzung ist in diesen ersten beiden Reaktionen deutlich vom Substrat abhängig und zeigt damit die Variabilität dieses Co-Salen/O<sub>2</sub>-Systems als niedermolekulare Modellverbindung für enzymologische Prozesse.

In biochemischen Reaktionen ist ein zweiter wichtiger Parameter neben der Substratspezifität auch die Polarität der Umgebung. Diese unterschiedliche Umgebung kann in Modellreaktionen durch unterschiedliche Lösungsmittel simuliert werden. Dafür wurden 1. das aprotische, polare Acetonitril 2. das polar, protische Methanol, 3. ein Gemisch aus Methanol und Toluol und 4. ein aprotisches Gemisch aus Chloroform und Pyridin in den gleichen Reaktionen eingesetzt.

Tab. 1 zeigt die weiteren Ergebnisse. In reinem Methanol wurden ebenfalls mit Co-Salen und Co-Salen/O2 keine EPR-Signale detektiert [s. Tab. 1, Nr. 8) und 9)]. Bei Substratzugabe von 1 bekommt man sofort ein isotropes 8-Linien Spektrum, was auf eine Co-R° Spezies auf Grund der Cobalt-Hyperfeinwechselwirkung hinweist [s. Tab. 1, Nr. 10)]. Dies erklärt sich durch die größere Basizität von CH<sub>3</sub>OH gegenüber CH<sub>3</sub>CN, wodurch der sauerstofftragende Komplex besser stabilisiert werden kann. Es zeigt sich deutlich eine Parallelität zum Versuch mit 4 (DTBP) in Acetonitril. Damit sollte auch hier der Hauptweg der Oxygenierung nach einem radikalischen Mechanismus verlaufen. Die Produktverteilung von 2 und 3 ist in Methanol deutlich anders als in Acetonitril. Während in CH<sub>3</sub>CN ohne das Auftreten des Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>--</sup>Signals Juglon zu 90 % [2. Tab. 2, Nr. 1)] gebildet wird [über eine (4+2)-Cycloaddition s. oben], ist diese nicht radikalische Reaktion in CH<sub>3</sub>OH nicht bevorzugt (37 % Ausbeute) [s. Tab. 2, Nr. 2)]. Vielmehr tritt die Bildung des 1,2-Chinons 3 (30 %) und polymerer Nebenprodukte (vollständiger Umsatz von 1) in den Vordergrund, die über eine Radikalmechanismus gebildet werden. Auch hier kann die Juglonbildung durch DABCO über den stabilisierte Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>--</sup>Komplex unterdrück werden<sup>1)</sup>, der Radikalprozeß wird dagegen nicht inhibiert und 3 in ähnlicher Ausbeute gewonnen. Die Temp.-Abhängigkeit dieser Reaktion bestätigt den Mechanismus. Bei -60 °C wird der radikalische Prozeß nahezu vollständig unterbunden, während die Juglonbildung über die beschriebene (4+2)-Cycloaddition mit 83 % Ausbeute in den Vordergrund tritt [s. Tab. 2, Nr. 8) und 9)]. Dies ist ein wichtiger Hinweis für die Beteiligung von  ${}^{1}O_{2}$ , da die Lebensdauer von  ${}^{1}O_{2}$  zwischen -50 und +25 °C wenig verändert ist<sup>31</sup>).

Eine CH<sub>3</sub>OH/Toluol Mischung liefert hingegen ein EPR-Spektrum, allerdings ein nur schwaches Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub> <sup>-</sup>-Signal [s. Tab. 1, Nr. 11)], welches nicht mehr gut auswertbar ist. Es findet nur ein sehr geringer Umsatz, ähnlich wie in reinem Toluol (< 5 %) von 1 zu 2 und 3 statt [s. Tab. 2, Nr. 5) und 6)].

Die vierte Variante finden wir in CHCl<sub>3</sub>/Pyridin. Hier wird das Radikal Co<sup>III</sup>O<sub>2</sub><sup>--</sup>-vollständig stabilisiert [s. Tab. 1, Nr. 14)] und zwar durch Bindung des starken Liganden Pyridin, und die Oxygenierung zu 2 unterbleibt völlig [s. Tab. 2, Nr. 4)]. Die Ausbeuten der Oxygenierung von Naphtholen in Gegenwart von Cobalt-Komplexen und einiger Kontrollreaktionen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Dabei fällt auf, daß andere reaktive Sauerstoffspezies, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>--</sup> und OH keine oder nur sehr geringe Umsetzungen zeigen [s, Tab. 2, Nr. 11, 12, 13)]. (Die Reaktion mit OH läuft dabei über eine Hydroxylierung des Naphthalingrundgerüsts und die anschließende Autoxidation des gebildeten 1,4-Hydrochinons zu 2). Dies zeigt, daß diese Spezies bei der Oxygenierung der untersuchten Substrate keine Bedeutung haben.

Tab. 2: Umsetzung von 1,5-Dihydroxynaphthalin (1) und 2,6-Ditert.-butylphenol (4) in Gegenwart von Co-Salen und Sauerstoff in verschiedenen Lösungsmitteln

Reaktionsbedingungen		Lösungsmittel	Ausbeute (%)		
1)	1.0 g 1, 0.3 g Co-Salen, RT	Acetonitril	90 7	2 3	
2)	siehe 1)	Methanol	37 30	2 3	
3)	siehe 1)	Chloroform	74	(unsauber)	
4)	siehe 1)	Chloroform/Pyridin	0		
5)	siehe 1)	Methanol/Toluol	< 5	2	
6)	siehe 1)	Toluol	< 5	2	
7)	siehe 1)	Tetrahydrofuran	45	2	
8)	siehe 1), -40 °C	Acetonitril	85	2	
9)	siehe 1), -60 °C	Methanol	83	2	
10)	1.0 g 1 0.3 g Co-salMedpt, RT	Acetonitril	37	2	
11)	1.0 g 1 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acetonitril	0		
12)	1.0 g 1 + KO <sub>2</sub> /18-Krone-6	Acetonitril	0		
13)	1.0 g 1 + Fenton's Reagens	Acetonitril	< 5	2	
14)	1.0 g 4	Acetonitril	89	5	
	0.3 g Co-Salen, RT		5	6	
15)	siehe 14)	Acetonitril	90	5	
	+ DABCO		7	6	

Auf Grund dieser Untersuchungen schlagen wir das folgende Bildungs- und Reaktionsmodell für die Co-Salen abhängige Oxygenierung vor. Zunächst liegt Co-Salen als Dimer vor und seine Weiterreaktion ist von den Eigenschaften des jeweiligen Lösungsmittels und der Substrate abhängig. Von Bedeutung sind hierbei die Polarität und damit das Lösungsvermögen für die Komplexe und Substrate und die Bindungsstärke oder das Koordinationsvermögen des Lösungsmittel als zusätzlicher Ligand<sup>26, 27)</sup> des Komplexes. Anhand von drei Beispielen sollen diese Aussagen abschließend erläutert werden (s. Abb. 3).



In Acetonitril finden wir die erste Variante: Das Dimer kann durch das Lösungsmittel zwar teilweise gelöst werden, aber die Molekülteile werden nicht getrennt, so daß die Substanz EPR-inaktiv bleibt. Trotzdem erfolgt Reaktion bei geeigneten Substraten, bei denen (4+2)-Cycloadditionen möglich sind (Naphthole, Dithranol<sup>32</sup>) und der Sauerstoff singulettartig übertragen wird. Der radikalische Weg tritt hier in den Hintergrund [s. Tab. 2, Nr. 1)].

In Chloroform ist die Löslichkeit des relativ unpolaren Komplexes deutlich verbessert, das Dimer wird getrennt, so daß Radikale sichtbar werden. Eine Ligandierung tritt nicht ein, da Chloroform dem Cobalt keine freien Elektronenpaare zur Verfügung stellen kann. Umsetzung von Naphtholen sind trotzdem möglich, allerdings sind die Reaktionsprodukte deutlich verunreinigt [s. Tab. 2, Nr. 3)].

Wird zu dieser Chloroformlösung nun ein Hilfsligand wie Pyridin zugesetzt, so wird das EPR-Spektrum von Co-Salen-Py detektiert, das in Gegenwart von Sauerstoff noch weiter stabilisiert wird (Py-Co<sup>III</sup>-Salen-O<sub>2</sub>) [s. Tab. 1, Nr. 14)]. Dieses Radikal ist so stabil, daß es mit Naphtholen kaum noch reagiert und nur mit Phenolen radikalisch weiterreagieren kann [s. Tab. 2, Nr. 4)].

Dieses Reaktionsmodell ist damit in der Lage, die Variabilität der Sauerstoffübertragung in Gegenwart von Co-Salen eindeutig zu erläutern. Weiterhin ist es möglich, vorhersagen für die Reaktionen in bisher nicht untersuchten Lösungsmittel zu treffen, z. B. war aus anderen Messungen bekannt<sup>30</sup>, daß Tetrahydrofuran ein nur sehr schwach koordinierendes Lösungsmittel ist (wie CH<sub>3</sub>CN) und damit ein potentieller Kandidat für das Gelingen der (4+2)-Cycloaddition von Sauerstoff in Gegenwart von Co-Salen sein sollte. Der Versuch bestätigte diese Annahme, denn Juglon (2) wird in THF in 45%iger Ausbeute gebildet [s. Tab. 2, Nr. 7)].

Der Autor M. B. dankt Herrn Prof. H. Kurreck für die großzügige Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit.

#### **Experimenteller** Teil

Chemikalien: N,N-Bis(salicyliden)ethylendiimino-cobalt(II) (Co-Salen) von Janssen; N,N-Bis(salicyliden)ethylendiiminonickel(II) (Ni-Salen), N,N-Bis(salicyliden)ethylendiiminozink(II) (Zn-Salen): analoge Synthesen nach einer Vorschrift für Co-Salen<sup>28</sup>; Co-salMedpt: Synthese nach<sup>28</sup>; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan von Aldrich; 2,6-Di-tert.-butylphenol von Janssen.

Geräte: Für die Aufnahme der EPR-Spektren wurde ein kommerzielles Bruker ER 200 D X-Band Spektrometer verwendet. Die Messungen wurden mit 100 kHz Feldmodulation und einer Mikrowellenfrequenz von 9.51 GHz durchgeführt. Für die Messungen bei 150 K wurde eine "variable temperature unit" Bruker ER 411 VT verwendet, die Messungen zwischen 100–400 K wurden unter Verwendung von Flüssigstickstoff ermöglicht. Die Feldeichung erfolgte mit einer NMR-Sonde, einem AEG Oszillator GA-EPR 11/21 und einer PNT (g = 2.0026) Standard Probe.

#### Oxygenierung in Gegenwart von Co-Salen/O,

1,5-Dihydroxynaphthalin (1) und 2,6-Di-tert.-butylphenol (4) wurden nach der Vorschrift in Mitt.  $1^{12}$  mit Co-Salen/O<sub>2</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Tab. 2) umgesetzt. Die Ausbeuten wurden wie beschrieben bestimmt.

### Literatur

- 1 H.-J. Duchstein, Free Rad. Res. Commun. 4, 61 (1987), gilt als 3. Mitt.
- 2 Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, R. A. Sheldon und J. K. Kochi, Ed., Academic Press New York 1981 und dort zit. Lit.
- 3 E. N. Niederhoffer, J. H. Timmons und A. E. Martell, Chem. Rev. 84, 137 (1984) und dort zit. Lit.
- 4 A. Nishinaga, K. Watanabe und T. Matsuura, Tetrahedron Lett. 14, 1291 (1974).
- 5 A. Zombeck, R. S. Drago, B. B. Corden und J. H. Gaul, J. Am. Chem. Soc. 103, 7580 (1981).
- 6 S. A. Bedell und A. E. Martell, J. Am. Chem. Soc. 107, 7909 (1985).
- 7 Y. Aimoto, W. Kanda, S. Meguro, Y. Miyakara, H. Okawa und S. Kida, Bull. Chem. Soc. Japan 58, 646 (1985).

- 8 D. E. Hamilton, R. S. Drago und A. Zombeck, J. Am. Chem. Soc. 109, 374 (1987).
- 9 H. Sakurai, M. Khono, M. Sakamoto, K. Okada, K. Tajima und K. Ishizu, Inorg. Chim. Acta 93, 623 (1984).
- 10 H. Sakurai und K. Ishizu, J. Am. Chem. Soc. 104, 4960 (1982).
- 11 H.-J. Duchstein, Arch. Pharm. (Weinheim) 320, 460 (1987).
- 12 H.-J. Duchstein, Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 177 (1985).
- 13 M. Frostin-Rio, D. Pujol, C. Bied-Charreton, M. Perree-Fauvet und A. Gaudemer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1984, 1971.
- 14 B. S. Tovrog, D. J. Kitko und R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 98, 5144 (1976).
- 15 C. Buretto, F. Cariati, A. Fusi, M. Gullatti, F. Morazzoni, A. Pasini und R. Ugo, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 754.
- 16 C. Buretto, F. Cariati, P. C. Fantucci, D. Galizzioli und F. Morazzoni, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 313 (1973).
- 17 R. L. Lancashire, T. D. Smith und J. R. Pilbrow, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979, 66.
- 18 K. S. Leslie, R. S. Drago, A. B. Griffis, D. E. Hamilton und C. J. O'Connor, Inorg. Chem. 26, 1951 (1987).
- 19 R. De Isai, S. L. Holt und B. Post, Inorg. Chem. 10, 1498 (1971).
- 20 T. G. Appleton, J. Chem. Educ. 54, 443 (1977) und eigene Messungen.
- 21 Y. Nishida und S. Kida, Coord. Chem. Rev. 27, 275 (1979).
- 22 C. Daul, C. W. Schläpfer und A. v. Zelewsky, Structure and Bonding 36, 129 (1979).
- 23 K. Migita, M. Iwaizumi und T. Isobe, J. Am. Chem. Soc. 97, 4228 (1975).
- 24 G. N. La Mar und A. Walker in The Porphyrins Vol. IV, D. Dolphin, Ed., S. 61., Academic Press New York 1979.
- 25 T. D. Smith und J. R. Pilbrow, Coord. Chem. Rev. 39, 295 (1981).
- 26 F. A. Walker, J. Am. Chem. Soc. 95, 1150 (1973).
- 27 F. A. Walker, J. Am. Chem. Soc. 95, 1154 (1973).
- 28 R. H. Bailes und M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 69, 1886 (1947).
- 29 D. N. Ramakrishna Rao und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 80, 423 (1984).
- 30 H.-J. Duchstein und M. Baumgarten, in Vorbereitung.
- 31 C. S. Foote in Biochemical and Clinical Aspects of Oxygen, W. S. Caughey, Ed., S. 603, Academic Press, New York 1979.
- 32 K. Müller und H.-J. Duchstein, Arch. Pharm. (Weinheim) im Druck (Ph 508).

[Ph 474]