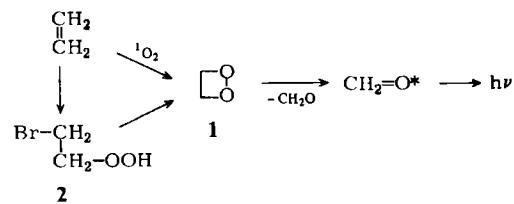


der Wasserstoff auf Acetessigester und Trichloracetessigester *gleichartig* übertragen wird^[14] – trotz beträchtlicher Vergrößerung von R² (siehe 1–3). Die beiden jetzt mikrobiologisch in hoher Enantiomerenreinheit zugänglichen halogenierten β -Hydroxyester (*R*)-3c und (*R*)-3e sind Ausgangsmaterialien für die Synthese von (*R*)-Carnitin^[5] bzw. (*R*)-Äpfelsäure^[12].

Eingegangen am 5. Oktober 1983 [Z 581]

- [1] D. Seebach, E. Hungerbühler in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods 1980*, Salle + Sauerländer, Aarau 1980, S. 91; D. Seebach, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 495.
 [2] A. Fischli in [1], S. 269.
 [3] V. Prelog, *Pure Appl. Chem.* 9 (1964) 119.
 [4] R. U. Lemieux, J. Giguere, *Can. J. Chem.* 29 (1951) 678; B. Seuring, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 1175; G. Fräter, *ibid.* 62 (1979) 2825, 2829; B. Wipf, E. Kupfer, R. Bertazzi, H. G. Leuenberger, *ibid.* 66 (1983) 485; M. Hirama, M. Shimizu, M. Iwashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 599.
 [5] B. Zhou, A. S. Gopalan, F. VanMiddlesworth, W.-R. Shieh, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5925.
 [6] T. D. Brock, *Science* 158 (1967) 1012.
 [7] Übersichten: H. Zuber, *Chem. Unserer Zeit* 13 (1979) 165; J. G. Zeikus, T. K. Ng, *Annu. Rep. Ferment. Processes* 5 (1982) 263; B. Sonnleitner, A. Fiechter, *Trends Biotechnol.* 1 (1983) 74.
 [8] a) Zeikus et al. [8b] fanden, daß 2-Pentanon von der isolierten Alkohol-Dehydrogenase aus *Thermoanaerobium brockii* zu (*R*)-2-Pentanol (bis 80% ee) reduziert wird, während Mosher et al. [8c] zeigten, daß gängige Bäckerhefe bevorzugt das (*S*)-Enantiomer (bis 64% ee) liefert; vgl. auch [10]; b) R. J. Lamed, E. Keinan, J. G. Zeikus, *Enzyme Microb. Technol.* 3 (1981) 144; c) R. MacLeod, H. Prosser, L. Fikentscher, J. Lanyi, H. S. Mosher, *Biochemistry* 3 (1964) 838.
 [9] Deutsche Sammlung von Mikroorganismen, Göttingen (DSM Nr. 1457).
 [10] Vgl. J. G. Zeikus, P. W. Hegge, M. A. Anderson, *Arch. Microbiol.* 122 (1979) 41. – Rührgeschwindigkeit 1000 U/min, pH 6.9, T=72°C, spezifische Durchflußquote 0.3–0.5 h⁻¹, 30 L/h N₂ nachgereinigt. – Unter diesen Bedingungen wird 2-Pentanon zu racemischem 2-Pentanol reduziert, vgl. [8]. – Ausführliche Beschreibung der biotechnologischen Details: A. Fiechter, D. Seebach et al., *Eur. J. Appl. Micro-Biotechnol.*, im Druck.
 [11] Enantiomerenverhältnis nach J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 512, durch 300 MHz-¹H-NMR-Spektroskopie, vgl. auch [5].
 [12] M. F. Züger, D. Seebach, unveröffentlicht; % ee durch Hydrolyse zur 4,4,4-Trichlor-3-hydroxybuttersäure und Vergleich mit den Drehwerten in: H. Wynberg, E. G. J. Staring, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 166.
 [13] M. F. Züger, F. Giovannini, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1012.
 [14] Die CIP-Nomenklatur gibt dies nicht wieder: In 3a ist CH₂C die ranghöhere, in 3e die rangniedrigere Gruppe.



Synthese: Nachdem bei der Photooxygenierung von Ethen in Trichlorfluormethanolösung bei –40°C und in der Gasphase nicht einmal Spuren 1,2-Dioxetan 1 durch Chemilumineszenz nachgewiesen werden konnten, wendeten wir die inzwischen klassische Kopecky-Methode^[5] an. Eine Lösung von 2.82 g (20.0 mmol) 1-Brom-2-hydroperoxyethan 2^[6] in 20 mL Dichlormethan und eine Lösung von 8.00 g (143 mmol) KOH in 20 mL Wasser wurden 15 min kräftig mechanisch gerührt und dabei von 0 auf 20°C erwärmt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit 10 mL kaltem Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. 1,2-Dioxetan 1 in CH₂Cl₂-Lösung wurde bei 0°C/100 Torr bis 20°C/10 Torr destilliert. Das Dünnschichtchromatogramm (Silicagel/CH₂Cl₂) reagierte bei R_F=0.58 mit KI (Peroxidtest) positiv. Versuche, das Solvens durch fraktionierende Destillation zu entfernen, mißlangen wegen der hohen Flüchtigkeit und thermischen Labilität von 1. Für die Untersuchungen wurde deshalb diese Lösung verwendet. Die Ausbeute an 1 (iodometrisch) schwankt zwischen 0.1 und 1%.

Charakterisierung: Die Lösung von 1 in CH₂Cl₂ zeigte im Photometer direkte Chemilumineszenz, die durch 9,10-Dibromanthracen (DBA) beträchtlich verstärkt wurde. Kontrollexperimente bestätigten, daß das Hydroperoxid 2 unter ähnlichen Bedingungen nur schwach chemiluminesziert. Das 400MHz-¹H-NMR- und das 100MHz-¹³C-NMR-Spektrum einer CD₂Cl₂-Lösung von 1 bei –40°C wiesen die erwarteten Signale bei δ=5.38 bzw. δ=76.14 auf, die beide bei 40°C in 1 h verschwanden. Das charakteristische Singulett von Formaldehyd, dem erwarteten Zerfallsprodukt, konnte bei δ=9.60 im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet werden. Diese Befunde stützen die vorgeschlagene Struktur des Produkts 1.

Stabilität: Die Aktivierungsparameter von 1,2-Dioxetan 1 wurden durch DBA-sensibilisierte Chemilumineszenz bestimmt^[7]. Leider ist 1 für katalytische Dunkelzerersetzung sehr anfällig. Um verlässliche und reproduzierbare Daten zu erhalten, war es nötig, die Aktivierungsparameter aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangschemilumineszenzintensität zu ermitteln^[7] (Tabelle 1). Die mit der normalen Chemilumineszenzmethode erhaltenen Werte (Angaben in Klammern), besonders die viel zu niedrige Aktivierungsentropie, zeigen eindeutig die Beteiligung von katalytischen Dunkelprozessen an. Die freie Aktivierungsenthalpie scheint deshalb ein zuverlässigeres Maß für die

1,2-Dioxetan: Synthese, Charakterisierung, Stabilität und Chemilumineszenz^{**}

Von Waldemar Adam* und Wilhelm J. Baader

Unseres Wissens^[1] konnte 1,2-Dioxetan 1 bisher nur als Zwischenstufe in der Gasphase bei der Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an Ethen durch die Formaldehyd-Fluoreszenz beobachtet werden^[2]. Das Statement ... “isolation and characterization of 1,2-dioxetane still remain a challenge ...”^[3] hat uns ermutigt, die Synthese von 1,2-Dioxetan zu versuchen. Im folgenden berichten wir über Synthese, Charakterisierung, Stabilität und Chemilumineszenz dieser Stammverbindung^[4].

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. W. J. Baader
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter und Anregungsausbeuten für den thermischen Zerfall von 1,2-Dioxetan 1 in Toluol und zum Vergleich von Tetramethyl-1,2-dioxetan 3 in Benzol [e]. Eingeklammerte Werte siehe Text.

	ΔH ⁺ [kcal/mol]	ΔS ⁺ [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG ⁺ (343 K) [kcal/mol]	Φ ^S [a] × 10 ⁴	Φ ^T [b] × 10 ²	Φ ^T / Φ ^S
1	22.1 ± 0.3 [c]	-3.9	23.3 (18.9 ± 0.8) [d]	0.03 ± 0.01 (23.4)	0.2 ± 0.05 700	
3	26.9 ± 0.1	3.7 ± 0.3	25.8	25 ± 14	35 ± 15	140

[a] Bestimmt aus der DPA-Fluoreszenz durch Stern-Vollmer-Kinetiken [9]. [b] Bestimmt aus der DBA-Fluoreszenz durch Stern-Vollmer-Kinetiken [9]. [c] Bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangschemilumineszenzintensitäten, beobachtet durch die DBA-Fluoreszenz [7]. [d] Bestimmt aus dem Zeitprofil der DBA-Fluoreszenzintensität bei verschiedenen Temperaturen. [e] Entnommen aus [7, 9].

thermische Stabilität von **1** zu sein. Aus diesen Daten kann eine Halbwertszeit $t_{1/2} = 1.1$ min bei 343 K extrapoliert werden. Das unsubstituierte Dioxetan **1** ist also wie vorgesagt^[8] beträchtlich weniger stabil als Tetramethyl-1,2-dioxetan **3** ($t_{1/2} = 45$ min bei 343 K).

Chemilumineszenz: Die direkte Chemilumineszenz konnte beobachtet werden, war jedoch für quantitative Bestimmungen zu schwach. Deshalb wurde die Methode der Energietransfer-Chemilumineszenz mit 9,10-Diphenylanthracen (DPA) für Singulett-Anregungsausbeuten (Φ_{DPA}^S) und mit DBA für Triplet-Anregungsausbeuten (Φ_{DBA}^T) angewendet^[9] (Tabelle 1). Die Anregungsausbeuten sind ohne Frage entscheidend niedriger als bei **3**, die Spinzustandsselektivität (Φ^T/Φ^S) hat dagegen bei **1** und **3** die gleiche Größenordnung; die Tripletanregung ist stark bevorzugt. Als qualitativer Trend ergibt sich, daß Methylsubstitution die thermische Stabilität und die Anregungsausbeuten erhöht.

Eingegangen am 21. Oktober 1983 [Z 598]

CAS-Registry-Nummern:

1: 6788-84-7 / 2: 88510-96-7 / Ethen: 74-85-1 / H₂O₂: 7722-84-1.

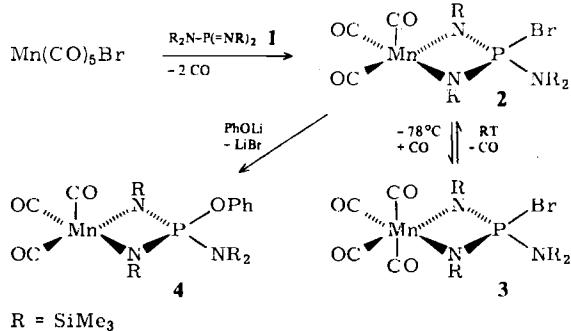
- [1] W. Adam, G. Cilento: *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Academic Press, New York 1982; *Angew. Chem. 95* (1983) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 529.
- [2] D. J. Bogan, J. L. Durant, Jr., R. S. Sheinson, F. W. Williams, *Photochem. Photobiol.* 30 (1979) 3.
- [3] D. J. Bogan in [1], Kapitel 2.
- [4] W. J. Baader, Dissertation, Universität Würzburg, Juli 1983.
- [5] K. R. Kopecky in [1], Kapitel 3.
- [6] 2 wurde in 35% Ausbeute aus Ethen, 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin und Wasserstoffperoxid als farblose Flüssigkeit erhalten, $K_p = 30^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Peroxidgehalt 97% (iodometrisch); IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (s, -OOH); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 3.62$ (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.30 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 8.90 (br. s, 1H, -OOH); ¹³C-NMR (CDCl₃, 22.6 MHz): $\delta = 28.46$ (t, C-Br), 76.21 (t, C-OOH).
- [7] W. Adam, K. Zinner in [1], Kapitel 5.
- [8] H. E. O'Neal, W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6553.
- [9] W. Adam in [1], Kapitel 4.

Synthese und Struktur eines fünffach koordinierten Mangan(I)-Komplexes**

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Kerth und William S. Sheldrick

Koordinationszahl sechs und 18-Elektronensystem sind charakteristisch für Mangan(I)-Verbindungen (d^6 -Komplexe)^[1]. Fünffach koordinierte 16-Elektronen-Mangan(I)-Komplexe sind bisher nur in der Matrix^[2] sowie als kurzlebige, dynamische Zwischenstufen bei kinetischen Studien^[3] IR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Nach theoretischen Befunden^[4] ist für d^6 -Systeme (ML_5) die „flache“ quadratische Pyramide die bevorzugte Geometrie. Beim soeben^[5] kristallstrukturanalytisch charakterisierten $\text{ReCl}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ findet man allerdings eine trigonal-bipyramidalen Umgebung am Rhenium. Wir erhielten nun die isolierbaren fünffach koordinierten Mangan(I)-Komplexe **2** und **4** aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und dem Doppeljellylid **1**.

2 und **4**^[6] bilden permanganatfarbene, **3** bildet gelbbraune Kristalle, die in Ether, Benzol, *n*-Hexan und Dichlormethan gut löslich sind. Während **2** bereits bei



-78°C mit Kohlenmonoxid den Tetracarbonyl-Komplex **3** (18-Elektronensystem) ergibt (bei Raumtemperatur und schwachem Vakuum bildet sich **2** zurück), reagiert **4** selbst bei Raumtemperatur (Normaldruck) nicht mit CO. Im Gegensatz zum extrem luftempfindlichen **2** kann **4** kurzzeitig an der Luft gehandhabt werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS) lässt sich für **4** bei Raumtemperatur, für **2** und **3** ab -20°C eine Behinderung der Rotation um die P-NR₂-Bindung nachweisen. Die fluktuierenden Eigenschaften von **2** und **4** werden im ¹³C(¹H)-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, TMS int., 203 K) sichtbar. Auch bei -70°C beobachtet man für **2** ($\delta = 227.4$) und **4** ($\delta = 227.1$) jeweils nur ein CO-Singulett, für **3** dagegen drei Singulets (217.2 (2CO), 207.7 (1CO), 207.5 (1CO)^[7]).

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1, Molekül 1) weist bei **4** (zwei unabhängige Moleküle, die sich in ihren Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden) die Um-

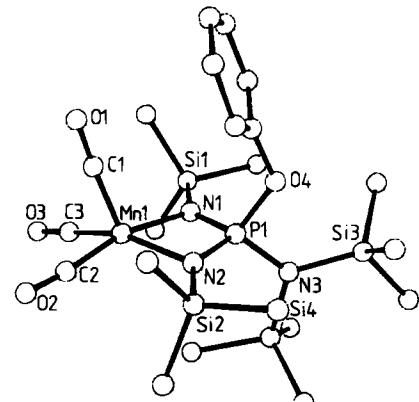


Abb. 1. Struktur von **4** (Molekül 1) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): Mn1-N1 2.040(5), Mn1-N2 2.013(5), N1-Si1 1.692(5), N2-Si2 1.726(5), N3-Si3 1.805(6), N3-Si4 1.775(6), P1-N1 1.595(5), P1-N2 1.588(6), P1-N3 1.645(6), P1-O4 1.613(5); Cl-Mn1-C2 89.1(4), C1-Mn1-C3 88.6(3), C2-Mn1-C3 84.4(4), N1-Mn1-N2 74.4(2), Mn1-N1-P1 91.7(3), Mn1-N2-P1 92.8(3), N1-P1-N2 100.7, O4-P1-N3 97.6(3); Winkelsumme an N1 360.1, N2 359.8, N3 359.9. - Kristalldaten: monoklin, $P2_1/c$; $a = 21.223(4)$, $b = 17.363(4)$, $c = 17.859(4)$ Å, $\beta = 98.63(2)^\circ$; $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 4207 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $F_0^2 \geq 3.0 \sigma(F_0)$, $2\theta \leq 45^\circ$); $R = 0.068$, $R_w = 0.054$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50590, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

gebung des Mangans als verzerrte quadratische Pyramide aus. Während der $\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Teil weitgehend dem Ausschnitt eines unverzerrten Oktaeders entspricht, findet man im Chelatteil eine deutliche Aufweitung der Winkel zwischen der apicalen CO-Gruppe und den basalen N-Atomen ($\text{C1-Mn1-N1} 103.9(3)$, $\text{C1-Mn1-N2} 114.2(3)^\circ$). Bei quadratisch-pyramidalen d^6 -Komplexen sagt die Theorie^[4a] bei einem Winkel von < 165° zwischen den einander

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. J. Kerth, Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für J. K.) unterstützt.