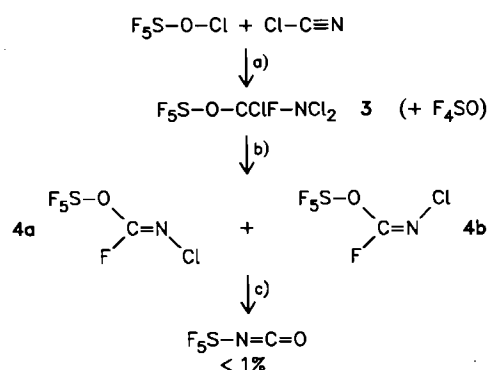


Tabelle 1. Physikalische Daten von 1, 2a, 2b und F<sub>5</sub>S-O-C≡N.

	1	2a	2b	F <sub>5</sub> S-O-C≡N
Kp [°C]	Zers.	85.8	85.8	5
Fp [°C]	-39	-77.5	-87.0	-60
<sup>19</sup> F-NMR (CFCl <sub>3</sub> )				
ab <sub>4</sub> -Spektren				
δ <sub>a</sub>	64.2	63.1	62.5	51.7
δ <sub>b</sub>	71.1	67.6	70.2	66.5
J <sub>ab</sub> [Hz]	159	158.7	158.7	157
<sup>14</sup> N-NMR, δ				-194
		(ν <sub>1/2</sub> = 57 Hz)		
IR (gasf.)	1120 (m), 990 (s), 1600 (m), 1158 (m), 2283 (m), 1111			
[cm <sup>-1</sup> ]	885 (s), 800 (m), 690 (m)	1120 (m), 940 (vs), 900 (s), 845 (s), 610 (s)	(m), 944 (vs), 879 (vs), 847 (w), 736 (w), 607 (s)	
Raman (fl.)		1587 (w), 1562 (w), 1140 (w, b), 952 (w), 884 (w), 832 (w), 737 (vs), 704 (w), 668 (m), 640 (m), 615 (s)	2284 (vs, p), 1118 (w, dp), 945 (w, p), 875 (w, p), 845 (w, p), 736 (vs, p), 643 (m, p), 605 (w, p)	
MS (80 eV, Basispeak m/z)	239 (M <sup>+</sup> - Cl <sub>2</sub> )	239 (M <sup>+</sup> )	150 (M <sup>+</sup> - F)	



Schema 2. a) -196 bis +25°C; b) Zn, 50°C; c) Zn, 250°C.

sechs möglichen Chalkogenpentafluoridcyanaten und -isocyanaten sind nunmehr vier bekannt. F<sub>5</sub>Se-N=C=O sollte sich ebenfalls herstellen lassen, während die Synthese von F<sub>5</sub>Te-O-C≡N schwierig sein dürfte.

Eingegangen am 2. Oktober,  
veränderte Fassung am 14. November 1986 [Z 1945]

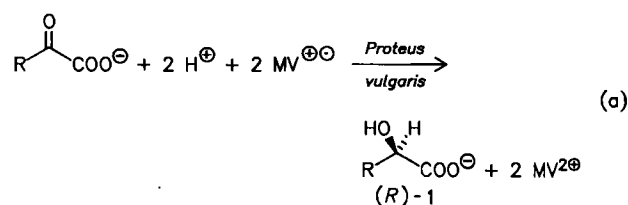
- [1] C. W. Tullock, D. D. Coffmann, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 357.  
 [2] J. S. Thrasher, J. L. Howell, A. F. Clifford, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1707.  
 [3] H. Oberhammer, K. Seppelt, R. Mews, *J. Mol. Struct.* **101** (1983) 325.  
 [4] H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2183.  
 [5] P. Huppmann, G. Klöter, J. S. Thrasher, K. Seppelt, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2217.  
 [6] K. Seppelt, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1227.  
 [7] a) K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428** (1977) 35; b) C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead, S. N. Cozh, *J. Am. Chem. Soc.* **21** (1969) 2907.  
 [8] H. Hagemann, D. Airl, J. Ugi, *Angew. Chem.* **81** (1969) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 606.  
 [9] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehncke: *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 83.  
 [10] 3: Nach Behandeln mit Quecksilber farblose Flüssigkeit, Ausbeute 20%. MS (80 eV): m/z 258 (M<sup>+</sup> - Cl, 5.6%), 127 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100%) und weitere Fragmente; IR (Gas): ν̄ = 1160 (s), 1100 (s), 1070 (m), 1010 (s), 928 (s), 909 (s) cm<sup>-1</sup>; Raman (fl.): ν̄ = 1160 (w), 1100 (w), 1070 (w), 935-885 (w, sehr breit), 813 (m), 774 (m), 736 (vs), 722 (vs), 681 (m), 662 (w), 636 (w), 594 (w) cm<sup>-1</sup>; <sup>19</sup>F-NMR (CFCl<sub>3</sub>): ab<sub>4</sub>-Spektrum, δ<sub>a</sub> = 62.7, δ<sub>b</sub> = 71.2, δ<sub>c</sub> = 53.1, J<sub>ab</sub> = 154, J<sub>ac</sub> = 1, J<sub>bc</sub> = 15 Hz.

[11] 4: Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 79% (beide Isomere). MS (80 eV): m/z 223 (M<sup>+</sup>, 10%), 162 (SF<sub>5</sub>Cl<sup>+</sup>, 96.7%), 127 (SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100%) und weitere Fragmente; IR (Gas): ν̄ = 1690 (m), 1280 (m), 1020 (m), 940 (vs), 880 (vs), 810 (w), 610 (m) cm<sup>-1</sup>; <sup>19</sup>F-NMR (CFCl<sub>3</sub>): zwei ab<sub>4</sub>-Spektren, Integrationsverhältnis E:Z = 1.3:1; (E)-Isomer 4a: δ<sub>a</sub> = 58.9, δ<sub>b</sub> = 65.4, δ<sub>c</sub> = -28.8, J<sub>ab</sub> = 151.7, J<sub>ac</sub> = 1, J<sub>bc</sub> = 6.8 Hz; (Z)-Isomer 4b: δ<sub>a</sub> = 58.6, δ<sub>b</sub> = 68.4, δ<sub>c</sub> = -51.3, J<sub>ab</sub> = 151.5, J<sub>ac</sub> = 1, J<sub>bc</sub> = 10.2 Hz. - Befinden sich das Fluoratom am Kohlenstoff und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs auf der gleichen Seite der Doppelbindung [(Z)-Isomer 4b], liegt das CF-Signal bei höherem Feld und ist breiter (vgl. D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665).

## Ein Biokatalysator zur Herstellung von (R)- und (S)-2-Hydroxycarbonsäuren\*\*

Von Haïke Skopan, Helmut Günther und Helmut Simon\*

Wir haben mehrfach dargelegt, daß *Proteus vulgaris* in Gegenwart von katalytischen Mengen an Methyl- oder Benzylviologen strukturell sehr unterschiedliche 2-Oxomono- und 2-Oxidicarboxylate zu (R)-2-Hydroxycarboxylaten (R)-1, R = Alkyl, Arylalkyl etc., mit sehr hoher Enantiomerenreinheit reduziert [Reaktion (a)]. Elektronendonoren können Wasserstoff, Formiat oder die Kathode einer elektrochemischen Zelle sein (Elektronenfluß und Bedingungen siehe [1]). Es werden Produktivitätszahlen erreicht, die um ein bis drei Größenordnungen höher sind als z. B. bei der Reduktion von Carbonylgruppen mit Hefen<sup>[1-3]</sup>. Die diese Reaktion katalysierende Reduktase reagiert nicht mit NADH oder NADPH<sup>[3]</sup>; ihr natürlicher Elektronenmediator ist noch unbekannt. Eine Umkehr von Reaktion (a) konnten wir mit Methyl- (MV<sup>2+</sup>) oder Benzylviologen nicht bewerkstelligen, selbst wenn wir z. B. in Gegenwart von Hexacyanoferrat(III) oder anderen relativ positiven Elektronenacceptoren arbeiteten, die jede Spur von reduziertem Viologen reoxidiert hätten, so daß die Gesamtreaktion exergon gewesen wäre.



Die Dehydrierung von (R)-2-Hydroxycarboxylaten (R)-1 ist jedoch mit Carbamoylmethylviologen [CAV<sup>2+</sup> = 1,1'-Bis(carbamoylmethyl)-4,4'-bipyridinium-Dikation] möglich. Dieses durch Umsetzung von 4,4'-Bipyridin mit Chloracetamid erhältliche Viologen<sup>[2]</sup> zeigt ein Redoxpotential E<sub>0</sub>' von -295 mV und ist damit um 145 bzw. 70 mV weniger negativ als Methyl- bzw. Benzylviologen.

Für die präparative Anwendung von Enzymen sind die kinetischen Parameter von wesentlicher Bedeutung. Für die Dehydrierungsreaktion [vgl. Reaktion (b)] betragen die mit Rohextrakten bestimmten K<sub>M</sub>-Werte für CAV<sup>2+</sup> 0.05, für (R)-Lactat 0.76, (R)-3-Phenyllactat 0.15 und (R)-2-Hy-

\* Prof. Dr. H. Simon, Dipl.-Chem. H. Skopan, Dr. H. Günther  
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

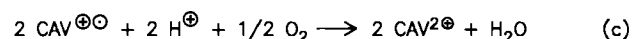
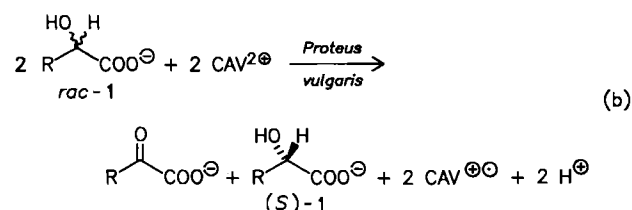
\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 145) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau C. Frank und Herrn L. Riesinger für engagierte und geschickte Mitarbeit. Herrn Dr. P. Rauschenbach und Herrn F. Wendling danken wir für die Ausarbeitung der Bedingungen für die HPLC-Analysen.

droxy-4-methylpentanoat 0.58 mM. Diese Werte sind recht günstig, um vollständige Umsetzungen zu erreichen.

Die Dehydrierung von (*R*)-2-Hydroxycarboxylaten (*R*)-1 ist auch in Gegenwart von (*S*)-2-Hydroxycarboxylaten (*S*)-1 möglich. Die ebenfalls mit Rohextrakten bestimmten  $K_i$ -Werte der (*S*)-Enantiomere von Lactat, 3-Phenyllactat und 2-Hydroxy-4-methylpentanoat betragen 33, 77 bzw. 100 mM. Damit kann bei racemischen 2-Hydroxycarboxylaten *rac*-1 selektiv die (*R*)-Form in das 2-Oxocarboxylat umgewandelt werden, und die (*S*)-Form hinterbleibt. Wir haben bisher kein 2-Oxomono- oder 2-Oxodicarboxylat gefunden, das mit *Proteus vulgaris* nicht reduziert werden kann. Da Reaktion (a) sich nun umkehren läßt [Reaktion (b)], sind nun – wenn man von *rac*-1 ausgeht – auch (*S*)-2-Hydroxycarboxylate (*S*)-1 zugänglich. Das pH-Optimum von Reaktion (b) liegt im Bereich von 8.5–9.0.

Für präparative Zwecke muß das bei Reaktion (b) anfallende  $\text{CAV}^{2+}$  regeneriert werden.  $\text{CAV}^{2+}$  läßt sich leicht in einer elektrochemischen Zelle an einer Kohlenstoffelektrode (Glassy Carbon oder Kohlenstoffilz) bei etwa –400 mV (gegen eine Standard-Kalomel-Elektrode) reoxidieren. Da die Reaktionsgeschwindigkeit dem fließenden Strom proportional ist, hat diese Methode den Vorteil, daß durch das Produkt von Strom  $\times$  Zeit der Umsatz gegeben ist.

Überraschenderweise ist die  $\text{CAV}^{2+}$ -Regenerierung auch durch Schütteln mit Luft möglich, ohne daß die Enzymaktivität schnell verloren geht [Reaktion (c)]. Als Reduktase ist das Enzym sehr empfindlich gegen Sauerstoff, als Dehydrogenase aber nicht. Mit *Proteus-vulgaris*-Zellen



lassen sich die Reaktionen (b) und (c) 10–20 Stunden lang durchführen. Bei der Regenerierung von  $\text{CAV}^{2+}$  mit  $\text{O}_2$  haben wir nie eine Spur von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beobachten können<sup>[4]</sup>.

Tabelle 1 gibt Beispiele für die Herstellung von (*S*)-2-Hydroxycarboxylaten aus racemischen Mischungen. Die Analyse der Produkte gelingt enzymatisch mit (*R*)- und (*S*)-Lactat-Dehydrogenase und NAD oder durch HPLC auf RP-18-Phasen oder auf Chiral-I-Säulen<sup>[5]</sup>.

Da Carboxygruppen in vielfältiger Weise veränderbar sind, können mit den beiden Enantiomeren von 2-Hydroxycarbonsäuren und 2-Hydroxydicarbonsäuren zahlreiche chirale Verbindungen aufgebaut werden. Es wurden zwar in letzter Zeit auch Pyridinnucleotid-abhängige 2-Oxosäure-Reduktasen zur Herstellung von (*R*)- bzw. (*S*)-2-Hydroxycarbonsäuren von gewisser Substratbreite gefunden<sup>[6,7]</sup>; diese Breite ist jedoch deutlich geringer als die der Oxidoreduktase aus *Proteus vulgaris*. So werden z. B. keine 2-Oxodicarboxylate als Substrate akzeptiert, und die spezifische Aktivität im Rohextrakt der Organismen ist mindestens eine Größenordnung geringer. Bisher wurde nicht mitgeteilt, ob die Pyridinnucleotid-abhängigen Reduktasen in Form von ganzen Zellen verwendet werden können.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen auch, daß es bei Einsatz Viologen-abhängiger Enzyme möglich ist, durch Verwendung von Viologen mit unterschiedlichen Redoxpotentialen die Gleichgewichtslage einer Reaktion nach Bedarf stark zu verschieben. Ein Beispiel ist die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (a): Mit Methylviologen ( $E'_0 = -440$  mV) bei pH 6.0 beträgt  $K = 2.8 \cdot 10^{10}$ ; mit  $\text{CAV}^{2+}$  ( $E'_0 = -295$  mV) bei pH 8.5 beträgt  $K = 3.5$ . Von diesen zehn Größenordnungen Unterschied entfallen fünf auf den pH-Unterschied (die Wasserstoffionenkonzentration geht im Quadrat in den Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes ein) und fünf auf den Unterschied im Redoxpotential von Methyl- bzw. Carbamoylmethylviologen.

Dies ist bei Pyridinnucleotid-abhängigen Oxidoreduktasen nicht möglich, da die bisher bekannten, enzymatisch noch aktiven Pyridinnucleotid-Analoga sich in ihren Redoxpotentialen nur wenig unterscheiden.

Eingegangen am 23. September,  
veränderte Fassung am 18. November 1986 [Z 1933]

Tabelle 1. Gewinnung von (*S*)-2-Hydroxycarboxylaten (*S*)-1 aus racemischen Mischungen von 2-Hydroxycarboxylaten  $\text{R}-\text{CHOH}-\text{COO}^-$  *rac*-1 durch Dehydrierung des (*R*)-2-Hydroxycarboxylats (*R*)-1.

R in <i>rac</i> -1	Eingesetzte Mischung	Menge	Prozedur	Ergebnis
$\text{CH}_3$	Lactat	300 $\mu\text{mol}$	In 30 mL 0.1 M Phosphatpuffer (pH 8.5) mit 2 mM $\text{CAV}^{2+}$ und 10 mg <i>P. vulgaris</i> . In elektrochemischer Zelle (Graphitelektrode bei –440 mV gegen Standard-Kalomel-Elektrode) waren nach Erreichen des Nullstroms 47% des Lactats dehydriert. Nach Hitzeinaktivierung des Mikroorganismus wurde das entstandene Pyruvat in der gleichen Zelle unter NADH-Regenerierung [8] in Gegenwart von ( <i>S</i> )-Lactat-Dehydrogenase zu ( <i>S</i> )-Lactat reduziert	252 $\mu\text{mol}$ ( <i>S</i> )-Lactat [a]. Enzymatisch kein ( <i>R</i> )-Lactat nachweisbar
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	2-Hydroxy-4-methylpentanoat	3.3 mmol	Wie oben in 55 mL Anolyt mit 1.5 mM $\text{CAV}^{2+}$ und 32 mg <i>P. vulgaris</i> . Nach 5 h kein Strom mehr	Nach HPLC 1.62 mmol Oxocarboxylat und 1.57 mmol Hydroxycarboxylat. Nach Analyse auf Chiral-I-Säule hatte das ( <i>S</i> )-Enantiomer >95% ee
$\text{CH}_3$	Lactat	100 $\mu\text{mol}$	In 3.0 mL Tris-HCl (pH 8.5) mit 2 mM $\text{CAV}^{2+}$ und 20 mg <i>P. vulgaris</i> wurde je ein Racemat bei 35°C unter Luft 4 h geschüttelt	Enzymatisch keine ( <i>R</i> )-Verbindungen nachweisbar. Pyruvat und 2-Oxoglutarat wurden metabolisiert. In den anderen Fällen lagen 50–51 $\mu\text{mol}$ 2-Oxocarboxylat und ebensoviel ( <i>S</i> )-Hydroxycarboxylat vor
$\text{PhCH}_2$	3-Phenyllactat	100 $\mu\text{mol}$		
$\text{C}_2\text{H}_5$	2-Hydroxybutyrat	100 $\mu\text{mol}$		
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	2-Hydroxy-3-methylbutyrat	100 $\mu\text{mol}$		
$^{\circ}\text{OOC}-(\text{CH}_2)_2$	2-Hydroxyglutarat	100 $\mu\text{mol}$		

[a] Das intermediär entstehende Pyruvat wird teilweise von den Zellen abgebaut.

- [1] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, I. Thanos, *Angew. Chem.* 97 (1985) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 539.
- [2] H. Günther, S. Neumann, H. Simon, *J. Biotechnol.*, im Druck.
- [3] S. Neumann, H. Günther, H. Simon (Hrsg.): *European Congress on Biotechnology (Third). Proceedings*, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [4] Getestet wurde mit 2,2'-Azino-di-3-ethyl-2,3-dihydro-benzothiazol-6-sulfonsäure-diammoniumsalz (ABTS) nach J. Pütter, R. Becker in H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer, M. Grassl (Hrsg.): *Methods of Enzymatic Analysis*, Vol. 3, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 291.
- [5] Chiral-I-Säule von Macherey & Nagel. Die Analysen erfolgten durch Elution mit 3 mM Kupfersulfatlösung.
- [6] W. Hummel, H. Schütte, M.-R. Kula, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechn.* 21 (1985) 7.
- [7] H. Schütte, W. Hummel, M.-R. Kula, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechn.* 19 (1984) 167.
- [8] Zur NADH-Regenerierung wurde die Viologen-abhängige Pyridinnucleotid-Oxidoreduktase eingesetzt; siehe H. Simon, H. Günther, I. Thanos in M. P. Schneider (Hrsg.): *Enzymes as Catalysts in Organic Synthesis*, D. Reidel, Dordrecht 1986, S. 35.

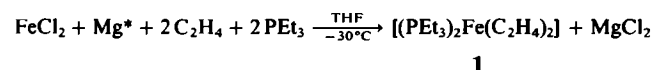
## CC-Verknüpfungen von Ethen mit CO<sub>2</sub> an einem Eisen(0)-Komplex – Darstellung und Kristallstrukturanalyse von [(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Fe(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

Von Heinz Hoberg\*, Klaus Jenni, Klaus Angermund und Carl Krüger

Kürzlich berichteten wir über die 1/1-CC-Kupplung von CO<sub>2</sub> mit 1,3-Butadien am Eisen(0)-System<sup>[1]</sup>. Wir haben unsere Untersuchungen nun auf Umsetzungen von Ethen an Eisen(0)-Komplexen ausgedehnt. CC-Verknüpfungen zwischen Ethen und CO<sub>2</sub> lassen sich an Nickel(0) so steuern, daß in Abhängigkeit vom Liganden im Zuge der sauren Hydrolyse entweder Propionsäure<sup>[2]</sup> oder *n*-Pentensäuren<sup>[3]</sup> entstehen. An Molybdän(0)- oder Wolfram(0)-Komplexen wird hierbei Acrylsäure gebildet<sup>[4]</sup>.

Wie wir fanden, induziert das Eisen(0)-System weitere unerwartete CC-Verknüpfungsschritte zwischen CO<sub>2</sub> und Ethen. Das  $\pi$ -gebundene Ethen reagiert im bekannten 18e-Komplex Ethenbis[P,P'-ethylen-bis(diphenylphosphan)]eisen(0)<sup>[5]</sup> nicht mit CO<sub>2</sub> (5 bar, 80°C) zum Carboxylat. Es gelang uns jedoch, einen neuartigen Ligand-Fe<sup>0</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Komplex herzustellen, an dem erstmalig die angestrebten CC-Kupplungen möglich sind.

Bei der Reduktion von FeCl<sub>2</sub> mit Mg<sup>[6]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) unter Zusatz von Ethen und PEt<sub>3</sub> entsteht der 16e-Komplex Bis(ethen)bis(triethylphosphan)eisen(0) **1** in 72% Ausbeute [Fp = 16°C (Zers.), paramagnetisch, schwarze Kristalle]<sup>[7]</sup>.



Die Struktur von **1** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt. Im kristallinen Zustand hat der Komplex C<sub>2</sub>-Symmetrie, wobei die Symmetrieachse durch das Fe-Atom läuft und den Winkel P1-Fe-P1\* halbiert. Das Metallatom ist pseudo-tetraedrisch von zwei Ethen- und zwei Triethylphosphanmolekülen umgeben (Winkel zwischen der Ebene durch die Atome Fe, P1 und P1\* und der Ebene durch das Eisenatom und die Mittelpunkte der Bindungen C1-C2 und C1\*-C2\*: 89.9°): die beiden Ethenliganden sind jedoch um 35.8° (Torsionswinkel C1-C2-C1\*-C2\*) gegeneinander verdreht.

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Jenni, Dr. K. Angermund [\*], Prof. Dr. C. Krüger [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

[\*] Kristallstrukturanalyse

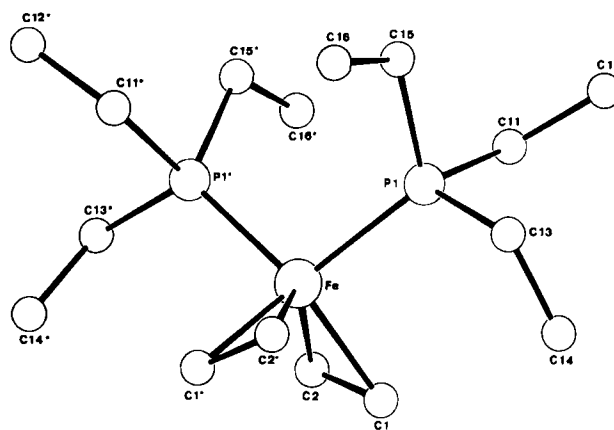


Abb. 1. Struktur von **1** [8] im Kristall.  $a = 14.572(6)$ ,  $b = 7.314(3)$ ,  $c = 18.487(8)$  Å,  $\beta = 98.13(3)^\circ$ ,  $V = 1950.6$  Å<sup>3</sup>,  $T = 100$  K,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.19$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu_{\text{Mol}} = 9.23$  cm<sup>-1</sup>, empirische Absorptionskorrektur (0.911 min., 1.135 max.), 2658 Reflexe gemessen ( $\pm h \pm k \pm l$ ), 1347 unabhängige Reflexe, davon 1271 Reflexe beobachtet ( $I \geq 2\sigma(I)$ ), H-Atompositionen gefunden, aber nicht verfeinert, 87 verfeinerte Parameter,  $R = 0.028$ ,  $R_w = 0.036$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ), maximale Reste elektronendichte 0.27 e/Å<sup>3</sup>. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe-P1 2.267(1), Fe-C1 2.083(2), Fe-C2 2.105(3), P1-C11 1.854(2), P1-C13 1.855(3), P1-C15 1.850(2), C1-C2 1.382(4); P1-Fe-P1\* 106.2(1), P1-Fe-C1 98.0(1), P1-Fe-C2 120.0(1), C1-Fe-C2 38.5(1), C1-Fe-C1\* 100.4(1), C1-Fe-C2\* 103.3(1), C2-Fe-C2\* 128.9(1) [9].

Zur Untersuchung des Verhaltens von **1** gegenüber CO<sub>2</sub> wurde der Komplex zunächst bei -78°C in THF gelöst und CO<sub>2</sub> (1 bar) eingeleitet. Hierbei findet jedoch nur die „reduktive Disproportionierung“ zu Eisencarbonat und Kohlenmonoxid<sup>[10]</sup>, nicht aber die gewünschte Carboxylatbildung statt. Offenbar ist das in **1** vorgegebene PEt<sub>3</sub>/Fe-Molverhältnis von 2/1 hierfür zu klein.

Eine CC-Verknüpfung zwischen Ethen und CO<sub>2</sub> wird an Eisen(0) jedoch erreicht, wenn die Umsetzung nach Zusatz von weiteren Liganden wie z. B. PMe<sub>3</sub>, P,P'-Ethylenbis(dicyclohexylphosphan) (DCPE) oder P,P'-Ethylenbis(dimethylphosphan) (DMPE) durchgeführt wird<sup>[11]</sup>. Die dabei gebildeten Eisencarboxylate ließen sich zunächst an der C=O-Streckschwingungsbande bei 1580 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum erkennen. Welche Art der Carboxylatbildung eingetreten war, wurde durch saure Hydrolyse des Komplexgemisches in Methanol anhand der erhaltenen Methylester bestimmt (Tabelle 1). Überraschend ist, daß keine Mono-, sondern ausschließlich Dicarbonsäuren, nämlich Bernsteinsäure **4** und die isomere Methylmalonsäure **8**, entstehen.

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, haben die Liganden einen signifikanten Einfluß auf das Ergebnis der CC-Verknüpfungsreaktion. Ob dieser sterischer oder elektronischer Art ist oder auf dem Chelat-Effekt der zweizähligen Phosphane allein beruht, läßt sich noch nicht entscheiden. Offenbar leiten sich die Eisendicarboxylate **3** und **7** von einer gemeinsamen instabilen Zwischenstufe, dem Oxaferrocyclopentanon **2**, ab.

Während die Bildung von **4** (Insertion von CO<sub>2</sub> in die Fe-C- $\sigma$ -Bindung von **2** zu **3**, Weg A) mit entsprechenden Reaktionsfolgen bei der Umsetzung von 1,3-Butadien sowohl an Nickel(0)-<sup>[12]</sup> als auch an Eisen(0)-Systemen<sup>[1]</sup> vergleichbar ist, wird für die unerwartete Entstehung von **8** der Reaktionsverlauf B postuliert:  $\beta$ -H-Eliminierung führt zu **5**; erneute Hydrometallierung liefert das Methyloxaferrocyclobutanon **6**<sup>[13]</sup>, aus dem durch CO<sub>2</sub>-Insertion **7** gebildet wird. Aus **7** setzt methanolische HCl schließlich den Diester **8** frei.