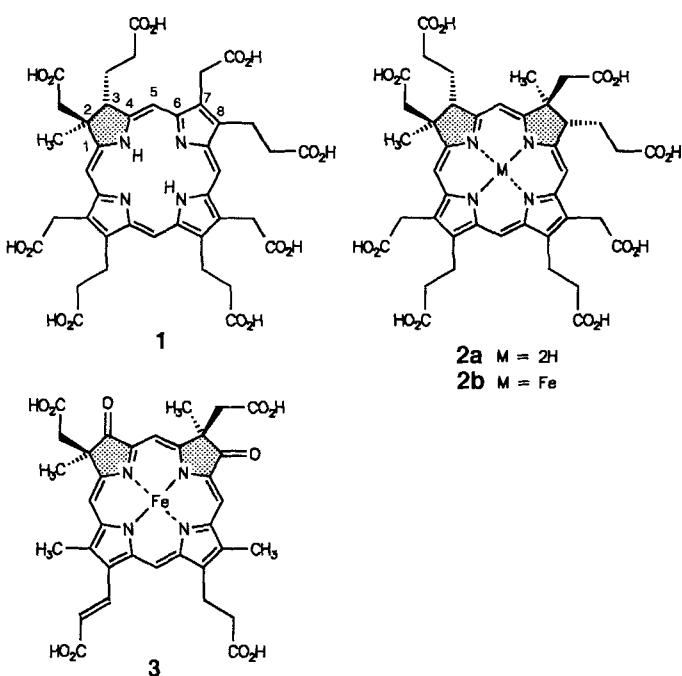


Eine einfache, chirogen enantioselektive Synthese von Chlorinen und Isobakteriochlorinen**

Dirk Kusch, Elke Töllner, Anngret Lincke und Franz-Peter Montforts*

Faktor I 1, Sirohydrochlorin 2a, Sirohäm 2b und Häm d₁ 3 sind porphinoide Naturstoffe mit dem Chlorin- bzw. Isobakteriochlorin-Grundgerüst. Partiell hydrierte Derivate der metallfreien Makrocyclen 1 und 2a sind wichtige Zwischenverbindungen in der Vitamin-B₁₂-Biosynthese^[11]; die eisenhaltigen Isobakteriochlorine 2b und 3 spielen eine zentrale Rolle als Co-faktoren von sulfit- bzw. nitritreduzierenden Enzymen bei Bakterien und Pflanzen^[22].



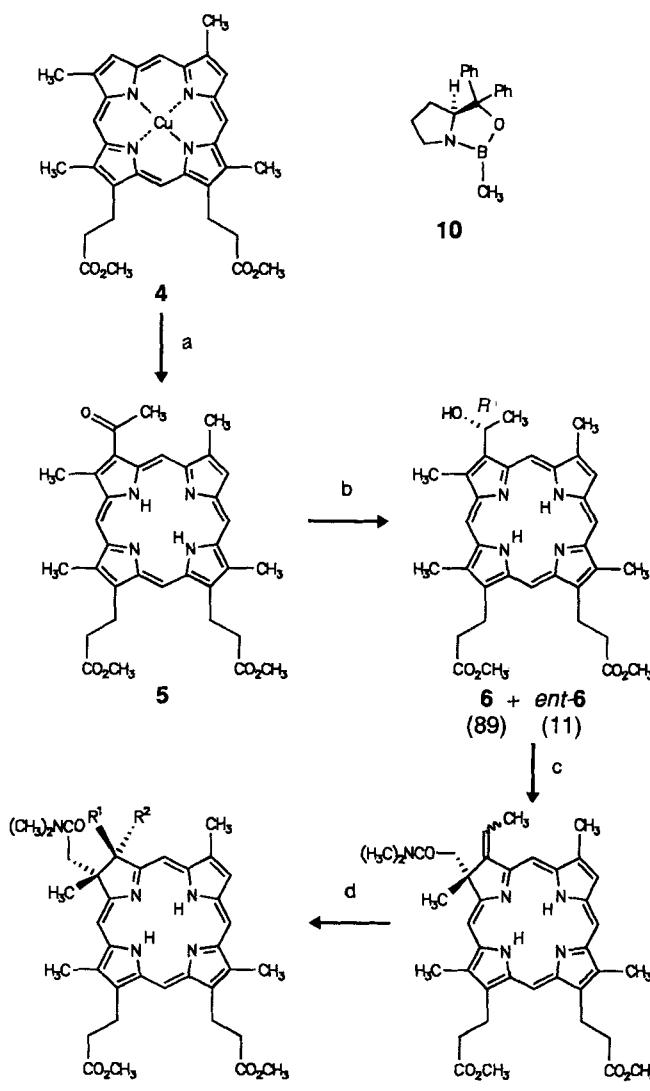
Bis auf zwei Ausnahmen, in denen enantiomerenreines Chlorophyll a nach einer Racematspaltung am Ende der Synthese erhalten^[2, 3] und Faktor I 1 ausgehend von einem optisch aktiven Synthesebaustein natürlichen Ursprungs synthetisiert wurde^[2, 4], führen sämtliche bisher bekannten Chlorinsynthesen^[2] zu racemischen Gemischen. Nach der Synthese von enantiomerenreinem Sirohydrochlorin 2a^[2, 5a] gelang Battersby et al. in einer ca. 35 Schritte umfassenden Totalsynthese auch die Herstellung des enantiomerenreinen Liganden von Häm d₁ 3^[5b] und die Bestimmung der absoluten Konfiguration von 3, da ein Glutaminsäurederivat mit bekannter Konfiguration als Synthesebaustein diente. Die relative Konfiguration von 3 hatten wir kurz zuvor ermittelt^[2, 6]. Wir berichten nun über ein einfaches Verfahren zur Synthese von optisch aktiven Chlorinen und Isobakteriochlorinen mit geminalen Dialkylsubstituenten durch

[*] Prof. Dr. F.-P. Montforts, Dr. D. Kusch, Dr. E. Töllner, A. Lincke
Institut für Organische Chemie, FB 2 Biologie/Chemie der Universität
Postfach 33 04 40, D-28334 Bremen
Telefax: Int. + 421/218-3720

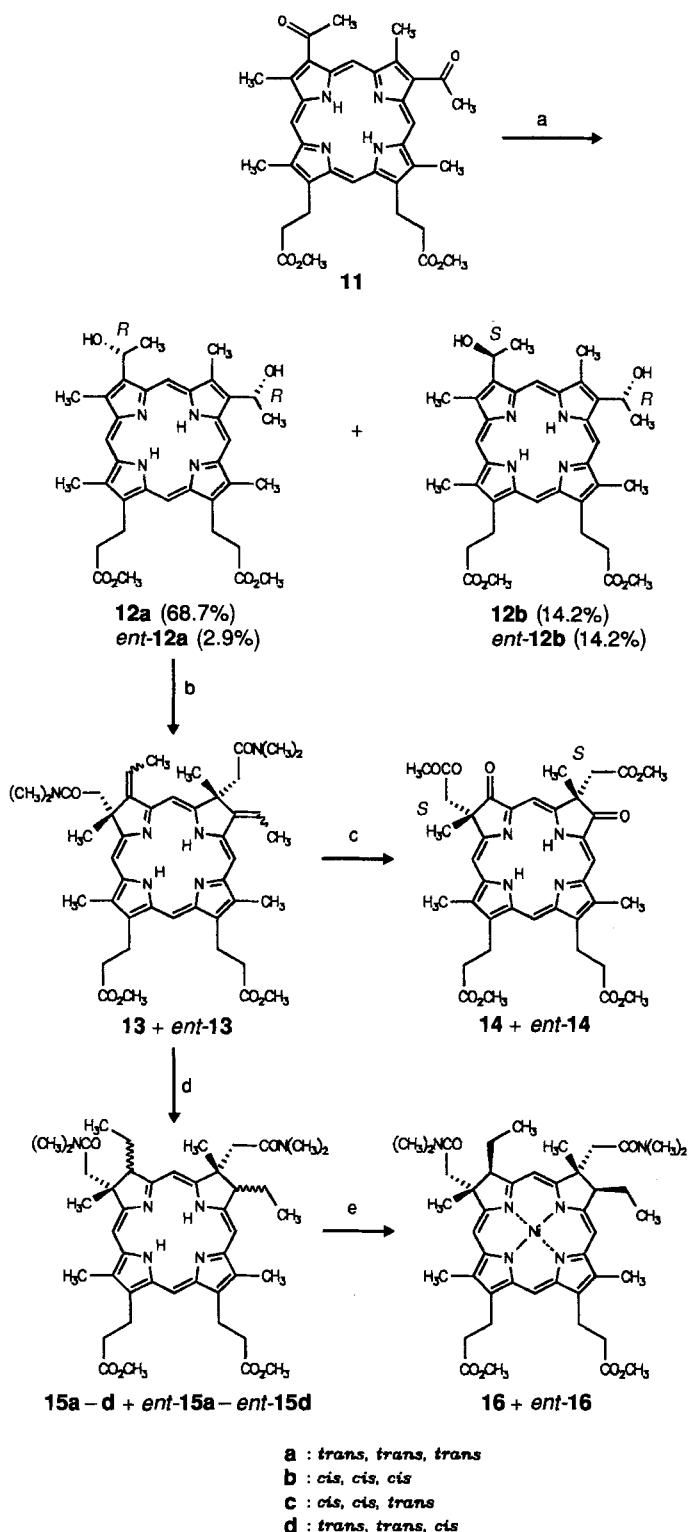
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und im Rahmen des Human-Capital-and-Mobility-Programms (PDT Euronet CHRX-CT93-0178) von der EU gefördert. Herrn Dr. H. Rosemeyer (Universität Osnabrück) danken wir für die Unterstützung bei der Aufnahme der CD-Spektren, Prof. A. R. Battersby (Cambridge) für die Überlassung bisher unveröffentlichter CD-Spektren zu Vergleichszwecken.

chirogen enantioselektive Reduktion und nachfolgende Claisen-Umlagerung unter Chiralitätstransfer.

Ausgangspunkt unserer Untersuchung sind die bereits früher aus (Deuteroporphyrinatodimethylester)kupfer(II) 4 hergestellten Acylporphyrine 5 und 11^[7] (Schema 1 und 2). Unter sorgfältig, hinsichtlich Edukt- und Reagenskonzentrationen, Lösungsmittel und Temperatur optimierten Bedingungen, und unter rigorosem Wasserausschluß lassen sich die prochiralen Ketone 5 und 11 mit Dimethylsulfid-boran und dem Methyl-oxazaborolidin 10 als homochiralem Katalysator zum Alkohol 6 bzw. zum Hämatoporphyrindimethylester 12a in hohen chemischen Ausbeuten reduzieren^[8]. Der HPL-chromatographisch^[9] und ¹H-NMR-spektroskopisch^[10] ermittelte Enantioselektivität



Schema 1. Synthese des Chlorins 9. a) 1. Ac₂O, SnCl₄, CH₂Cl₂, 0°C, 20 s; 2. konz. H₂SO₄, 1 h; 3. CH₂N₂, Et₂O, Trennung der Konstitutionsisomere; b) 0.37 Äquiv. 10, 0.88 Äquiv. BH₃ · SMe₂, CH₂Cl₂, -12°C, 5 h (91% 6/ent-6, 6:ent-6 = 89:11); c) CH₃C(OCH₃)₂N(CH₃)₂, o-Xylool, Molekularsieb 3 Å, 155°C, 2.5 h (82% 7/ent-7); d) 1. Pd(OAc)₂, HSi(OEt)₃, THF/H₂O (4/1), Raumtemperatur, 15 min (8/ent-8:9/ent-9 = 2.5:1); 2. p-TsOH, MeOH, Rückfluß, 72 h (75% 8/ent-8:9/ent-9 = 1:2.5); 3. HPLC-Trennung des *cis/trans*-Isomerengemisches: LiChrosorb RP-18 (16 × 250 mm), MeOH/Wasser (90/10), 20 mL min⁻¹, λ = 393 nm; t_R (8) = 27.5, t_R (9) = 23 min. – Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, UV/Vis- und ¹H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die skalaren Daten stimmen mit den entsprechenden Daten in der racemischen Reihe überein [13].



Schema 2. Synthese der Isobakteriochlorine 14 und 16. a) 0.65 Äquiv. 10, 1.6 Äquiv. $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2, -12^\circ\text{C}, 5\text{ h}$ (86.3 % 12a, b + ent-12a, b, 12a:ent-12a:12b:ent-12b = 68.7:2.9:14.2:14.2); b) 1. $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, *o*-Xylo, Molekularsieb 3 Å, 155 °C, 2.5 h; 2. Flash-Chromatographie, Kieselgel (ICN), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Eissigsäureethylester}/\text{MeOH}$ (10/5/0.5); c) 1. $[\text{Zn}(\text{acac})_2]$, CHCl_3 , Rückfluß, 3.5 h; 2. 1₂, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1), 25 °C, 5 h; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$; 3. KOH , MeOH , 65 °C, 22 h; 4. Wässrige HCl , 65 °C, 30 min; 5. CH_2N_2 , Ether, MeOH , Raumtemperatur, 1 h (11.8 % 14/ent-14 bezogen auf 12a + ent-12a im Reduktionsgemisch); d) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ (4/1), $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, Raumtemperatur, 20 min (66.5 % 15a-d + ent-15a - ent-15d); e) 1. *p*-TsOH, MeOH , Rückfluß, 50 h; 2. $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$, CHCl_3 , MeOH , Rückfluß, 8 h (59.9 % 16a + Isomere; 36.8 % 16a/ent-16a). – Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, UV/Vis- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die skalaren Daten stimmen mit den entsprechenden Daten in der racemischen Reihe überein.

merenüberschuß für **6** beträgt 78 %. Der Hämatoporphyrin-dimethylester **12a** wird mit einem Enantiomerenüberschuß von 92 % gebildet. Die (*R*)-Konfiguration der stereogenen Zentren in **6** und **12a** folgt aus der Bestimmung der absoluten Konfiguration von **9** und ist in Einklang mit dem von Corey vorgeschlagenen Übergangszustandsmodell für diesen Reduktionstyp^[8d].

Der gegenüber der einfachen Reduktion von **5** zu **6** wesentlich höhere Enantiomerenüberschuß von **12a** überrascht nur auf den ersten Blick. Eine genaue Betrachtung zeigt, daß die Anteile *x* der entstandenen Enantiomere **12a** und ent-**12a** sowie der der Diastereomere **12b** und ent-**12b** am Produktgemisch den Termen der binomischen Gleichung (a) entsprechen [Gl. (b)–(d)], wobei W_{Si} und W_{Re} jeweils die Wahrscheinlichkeiten sind,

$$W_{Si}^2 + 2 W_{Si} W_{Re} + W_{Re}^2 = 1 \quad (\text{a})$$

$$x(\mathbf{12a}) = W_{Si}^2 \quad (\text{b})$$

$$x(\mathbf{12b}) + x(\text{ent-12b}) = 2 W_{Si} W_{Re} \quad (\text{c})$$

$$x(\text{ent-12a}) = W_{Re}^2 \quad (\text{d})$$

mit denen die enantiotopen Seiten der beiden Ketogruppen angegriffen werden^[11]. Daraus folgt, daß der Enantiomerenüberschuß bei zweifacher Reduktion erheblich höher ist als bei einfacher, da der hier weniger wahrscheinliche (unerwünschte) Angriff auf die *Re*-Seite hauptsächlich zur Bildung der aus dem Gemisch leicht abtrennbaren, nicht verwertbaren Diastereomere und nur sehr untergeordnet (W_{Re}^2) zur Bildung von ent-**12a** führt^[12]. Die HPL-chromatographische Analyse der Hämatoporphyrinester an einer achiralen Phase ergab ein Diastereomerenverhältnis $(\mathbf{12a} + \text{ent-12a})/(\mathbf{12b} + \text{ent-12b})$ von 2.53:1, woraus sich mit Gleichung (a)–(d) ein Enantiomerenüberschuß **12a** von 92 % und eine Si-Selektivität (W_{Si}) von 83 % errechnen. Durch HPLC der entsprechenden Dibenzooate an einer homochiralen Phase wurden die Anteile der vier Stereoisomere bestimmt (Abb. 1). Obwohl die Peaks für ent-**12a** und für eines der Diastereomere **12b** und ent-**12b** zusammenfallen, läßt sich, da **12a** vollständig abgetrennt ist, ein Enantiomerenüberschuß von 88 % und damit eine Si-Selektivität von 80 % ermitteln. Die Selektivität entspricht damit der für die Reduktion von **5** festgestellten.

Im weiteren Verlauf der Synthesen wurden das Gemisch aus **6** und ent-**6** sowie das aus sämtlichen Stereoisomeren **12** in einer Amidacetal-Claisen-Umlagerung umgesetzt, wobei die Chiralität der hydroxy-substituierten Zentren in den Edukten vollständig auf die dialkylierten Zentren in den Produkten übertragen wird^[13–15]. Aus **6**/ent-**6** wird das enantiomerenangereicherte Chlorin **7** (**7**:ent-**7** = 89:11), aus **12a**/ent-**12a** (**12a**:ent-**12a** = 96:4) das enantiomerenangereicherte Isobakteriochlorin **13** (**13**:ent-**13** = 96:4) und aus **12b**/ent-**12b** das unerwünschte, zu **13** diastereomere Umlagerungsprodukt gebildet,

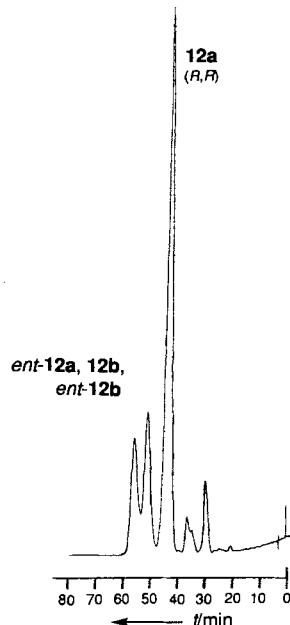


Abb. 1. HPL-Chromatogramm der Dibenzooate von **12a**, ent-**12a**, **12b** und ent-**12b** an einer homochiralen Phase [Nucleosil Chiral 2, *n*-Heptan/Dioxan (77/23)].

das sich auf dieser Stufe leicht durch Flash-Chromatographie abtrennen lässt. Hierdurch kann die wesentlich schwierigere Stereoisomerentrennung der Hämatoporphyrinester vermieden werden.

Die Hydrierung der exocyclischen Doppelbindungen in **7** sowie **13** gelingt am besten mit dem von Tour beschriebenen Verfahren^[16]. Hierbei entstehen kinetisch bevorzugt die *cis*-Diastereomere **8** bzw. ein Stereoisomerengemisch aus **15a–d**, in dem das *cis,cis,cis*-Isomer **15b** überwiegt. Der Anteil der untergeordnet gebildeten, thermodynamisch stabileren *trans*-Diastereomere **9** bzw. **15a** lässt sich durch nachfolgende säurekatalysierte Äquilibrierung erhöhen. Das enantiomerenangereicherte **9** wird durch präparative HPLC isoliert (Tabelle 1). Das enantiomerenangereicherte *trans,trans,trans*-Isomer **15a** lässt sich von seinen nur noch in geringen Anteilen vorhandenen Stereoisomeren nach Einbau von Nickel(II) unter Bildung von **16** (Tabelle 1) abtrennen. Das *trans*-Ethylchlorin **9** kann durch Massenspektrometrie^[17] oder ¹H-NMR-Spektroskopie^[18] eindeutig vom *cis*-Isomer **8** unterschieden werden. Die absolute Konfiguration von **9** geht aus dem CD-spektroskopischen Vergleich mit Faktor-I-octamethylester hervor, dessen Konfiguration bekannt ist. Gemäß dem spiegelbildlichen Verlauf der CD-Kurven (Abb. 2) von enantiomerenangereichertem **9** und von Faktor-I-octamethylester^[18] ist **9** (2*R*,3*R*)-konfiguriert^[19].

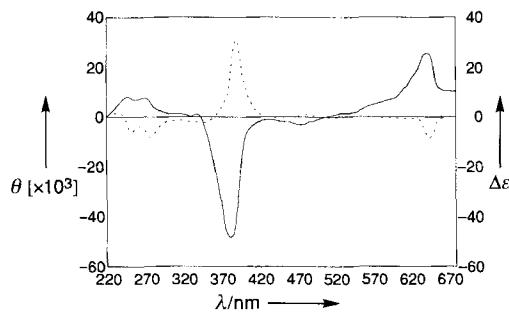


Abb. 2. CD-Spektren von Faktor-I-octamethylester (----)[18] und *trans*-Chlorin **9** (9:ent-9 = 89:11) (—) in MeOH. Für die CD-Kurve von Faktor-I-octamethylester gilt die $\Delta\epsilon$ -Skala, für die von **9** die θ -Skala.

Die relative Konfiguration des (Isobakteriochlorinato)-nickel(II) **16** geht aus dem typischen Fragmentierungsmuster im Massenspektrum hervor^[17], die absolute ist durch die enantioselektive Reduktion, den anschließenden Syntheseverlauf und den Vergleich mit (Sirohydrochlorinato-octamethylester)-nickel(II) bekannter Konfiguration^[19] festgelegt.

Die oxidative Spaltung der exocyclischen Doppelbindungen in **13/ent-13** (13:ent-13 = 96:4) unter gleichzeitiger Hydrolyse der Amidgruppen führt zum enantiomerenangereicherten Dioxoisobakteriochlorin **14** (Tabelle 1). **14** ist ein Zwischenprodukt in der Synthese von **16**.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **9**, **14** und **16**.

9: CD (MeOH, 9:ent-9 = 89:11): $\theta(\lambda) = +8020$ (250 nm), +7700 (270), -48070 (383), -2950 (480), +25700 (640).
14: CD (MeOH, 14:ent-14 = 96:4): $\theta(\lambda) = -7750$ (237 nm), -7600 (249), +7290 (288), +9150 (347), +9150 (366), -15550 (417), +3130 (440), -5810 (568), -2680 (642).
16: CD (CHCl ₃ , 16:ent-16 = 96:4): $\theta(\lambda) = -1610$ (259 nm), +2980 (297), -7320 (374), +990 (405), +620 (415), +1240 (436), -370 (491), +4220 (554), +11540 (592); ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = 3.76 (dd, ³ J ₁ = 9.2 Hz, ³ J ₂ = 3.9 Hz, 1H; 3-H), 3.83 (dd, ³ J ₁ = 8.9 Hz, ³ J ₂ = 5.3 Hz, 1H; 8-H), 6.48 (s, 1H; 5-H), 7.20 (s, 1H; 20-H), 7.42 (s, 1H; 10-H), 8.37 (s, 1H; 15-H); UV/Vis (CHCl ₃): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 594 (30700), 548 (7050), 524 (4550), 389 (32700), 280 nm (8300); MS (70 eV): m/z (%): 824 (28) [M^+ für ⁵⁸ Ni], 737 (100) [$M^+ - C_4H_9NO$], 650 (50) [$M^+ - 2C_4H_9NO$].

dukt in sämtlichen bisherigen Synthesen^[5, 6] des metallfreien Liganden von Häm d₁ **3** und das Enantiomer des in Lit.^[15b] angegebenen Zwischenprodukts (CD-spektroskopischer Vergleich).

Die Abhängigkeit der katalytischen Funktionen und der Redoxeigenschaften der hier vorgestellten Isobakteriochlorine und deren Metallkomplexe von ihrer absoluten und relativen Konfiguration ist von Interesse für das Verständnis vieler Prozesse, die in der Natur von hydrophosphinoiden Verbindungen katalysiert werden^[1a, 2]. Dabei ist erwähnenswert, daß eines der Hämatoporphyrin-Stereoisomere **12b** und *ent*-**12b** mit Porphyrin c identisch ist, das aus den Cytochromen c^[20] unterschiedlicher Spezies gewonnen wurde. Über die für die Evolutionsforschung wichtige, erstmalige stereochemische Zuordnung von Porphyrin c zu den synthetisierten Hämatoporphyrin-Stereoisomeren werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten.

Eingegangen am 26. Oktober 1994
veränderte Fassung am 4. Januar 1995 [Z 7426/7427]

Stichworte:

Asymmetrische Synthesen · Porphyrinoide

- [1] a) A. I. Scott, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1223; b) A. R. Battersby, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 15; c) *Science* **1994**, *264*, 1551; d) A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 5; e) F. Blanche, B. Cameron, J. Crouzet, L. Debussche, D. Thibaut, M. Vuilhorgne, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *ibid.* **1995**, *107*, 421 bzw. **1995**, *34*, 383.
- [2] Überblick über die Synthese von Naturstoffen mit Chlorin- oder Isobakteriochlorinstruktur: F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327.
- [3] R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnett, P. Buchschacher, G. L. Closs, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. Le Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3800.
- [4] S. P. D. Turner, M. H. Block, Z. C. Sheng, S. C. Zimmermann, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 583.
- [5] a) M. H. Block, S. C. Zimmermann, G. B. Henderson, S. P. D. Turner, S. W. Westwood, F. J. Leeper, A. R. Battersby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1061; b) J. Micklefield, R. L. Mackman, C. J. Aucken, M. Beckmann, M. H. Block, F.-J. Leeper, A. R. Battersby, *ibid.* **1993**, 277.
- [6] F.-P. Montforts, G. Mai, F. Romanowski, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 765.
- [7] H. Brockmann, Jr., K. M. Bliesener, H. H. Inhoffen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 718.
- [8] a) E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C. P. Chen, V. K. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7925; b) E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1209; c) D. J. Mathre, T. K. Jones, L. C. Xavier, T. J. Blacklock, R. A. Reamer, J. J. Mohan, E. T. T. Jones, K. Hoogsteen, M. W. Baum, E. J. J. Grabowsky, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 751; T. K. Jones, J. J. Mohan, L. C. Xavier, T. J. Blacklock, R. A. Reamer, D. J. Mathre, P. Sohar, E. T. T. Jones, K. Hoogsteen, M. W. Baum, E. J. J. Grabowsky, *ibid.* **1991**, *56*, 763; d) E. J. Corey, M. Azimiora, S. Sarshar, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3429; D. K. Jones, D. C. Liotta, J. Shinhai, D. J. Mathre, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 799.
- [9] Der Enantiomerenüberschuß von **6** wurde nach Überführung in das entsprechende Benzoat (Benzosäureanhydrid, 4-Dimethylaminopyridin, CH₂Cl₂, Raumtemperatur, 90 min) und Chromatographie an Nucleosil Chiral 2 (Macherey-Nagel) mit *n*-Heptan/Dioxan 85/15 (1 mL min⁻¹) als Laufmittel HPLC-chromatographisch bestimmt. *t*_R (Benzoat von **6**) = 142 min, *t*_R (Benzoat von ent-**6**) = 161 min.
- [10] Lanthanoid-Shift-Experimente mit Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethoxy)-(+)-camphorato]praseodymium(III) in CDCl₃ führten zu einer Aufspaltung sämtlicher Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **6**. Die besonders starke Aufspaltung der Signale von Protonen pyrrolständiger Methylgruppen und der einiger Methinprotonen ermöglichte die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.
- [11] Die Gleichungen (b)–(d) gelten unter der Voraussetzung, daß die Reduktionen unbeeinflußt voneinander ablaufen, was aufgrund des relativ großen Abstandes der Ketogruppen gewährleistet ist, und daß die Selektivitäten für beide Ketogruppen gleich sind.
- [12] Das prominenteste Beispiel für eine Erhöhung des Enantiomerenüberschusses durch mehrfache enantioselektive chirogene Reaktion ist die Perhydroxylierung von Squalen: G. A. Crispino, P. T. Ho, K. B. Sharpless, *Science* **1993**, *259*, 64–66.

- [13] F.-P. Montforts, G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 458; G. Haake, A. Meier, F.-P. Montforts, G. Scheurich, G. Zimmermann, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 325.
- [14] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 641, 1; D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 1030; A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* **1964**, 47, 2425; F. E. Ziegler, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 227.
- [15] Das stereochemische Ergebnis der Claisen-Umlagerung kann nach dem Konzept der 1,3-Allylspannung (R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841) interpretiert werden.
- [16] J. M. Tour, J. P. Cooper, S. L. Pendalwar, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3452.
- [17] P. Schulze, D. Kusch, A. Meier, F.-P. Montforts, *Org. Mass Spectrom.* **1994**, *29*, 496.
- [18] A. R. Battersby, S. Seo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 3049.
- [19] Dieses Verfahren zur Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Vergleich der CD-Spektren ist von uns in einem anderen Fall angewendet und überprüft worden: F.-P. Montforts, C. Müller, A. Lincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 415; siehe auch A. Fässler, A. Kobelt, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, C. Bladon, A. R. Battersby, R. K. Thauer, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 2287.
- [20] S. Kojo, K. Fukunishi, I. Tsukamoto, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 71.

nation von CO an Verbindungen der Erdalkalimetalle bis heute nichts bekannt. Wir haben nun $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}-\text{CO}]$ nachgewiesen, den ersten Carbonylkomplex einer Organoerdalkalimetall-Molekülverbindung.

Wird eine Toluollösung von $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]^{[11]}$ in einer Hochdruck-Infrarot-Meßzelle^[12] CO-Drücken von 2.5–70 bar ausgesetzt, so taucht eine neue CO-Absorptionsbande bei 2158 cm^{-1} auf. Sowohl die Zunahme dieser Bande als auch ihre Abnahme beim Ablassen von CO erfolgen praktisch sofort; wiederholte Messungen bei beliebigen Drücken zeigen, daß diese Änderungen reversibel sind. Abbildung 1 zeigt das IR-Spektrum bei 10°C als eine Funktion des CO-Drucks. Es ist

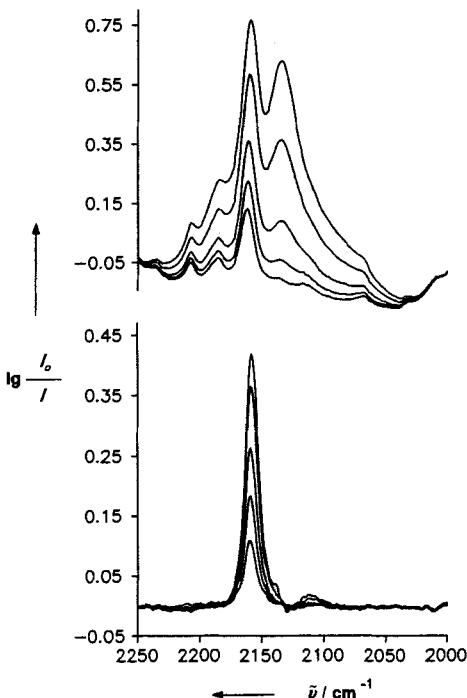


Abb. 1. IR-Spektren einer 4×10^{-2} M Lösung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$ in Toluol bei 10°C unter CO-Drücken von 5, 10, 20, 40 und 60 bar; oben: nach Grundlinienkorrektur; unten: nach Subtraktion der Spektren von Lösungsmittel und gelöstem CO.

Koordination von CO an das Erdalkalimetallocen $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]^{**}$

Peter Selg, Hans H. Brintzinger*, Richard A. Andersen* und István T. Horváth*

Professor Richard R. Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

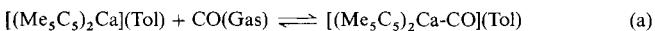
Den zahlreichen Carbonylkomplexen der Übergangsmetalle, in denen CO als π -Acceptor für d-Elektronen des Metalls wirkt, stehen nur wenige Fälle gegenüber, in denen CO an Verbindungen der Hauptgruppenelemente koordiniert. In der Gasphase kann ein Ion HCO^+ mit $\nu(\text{CO})$ bei 2184 cm^{-1} nachgewiesen werden^[11]. Diboran reagiert mit CO zu einem flüchtigen Komplex $[\text{H}_3\text{B}-\text{CO}]$ mit $\nu(\text{CO}) = 2165\text{ cm}^{-1}$ ^[22]. Durch Mikrowellenspektroskopie wurde für diesen Komplex ein Dipolmoment von 1.8 D ermittelt^[3], entsprechend einer Ladungsverteilung $[\text{H}_3\text{B}^+ - \text{C}\equiv\text{O}^+]$ ^[4]. Me_3Al bildet in CO-Matrizes bei $15-35\text{ K}$ einen Komplex $[\text{Me}_3\text{Al}-\text{CO}]$ mit $\nu(\text{CO}) = 2185\text{ cm}^{-1}$ ^[5]. Die Zunahme von $\nu(\text{CO})$ gegenüber freiem CO ($\nu(\text{CO}) = 2143\text{ cm}^{-1}$)^[6] in all diesen Komplexen zeigt, daß CO hier lediglich als σ -Donor-Ligand wirkt. In $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{CO}]$ und $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}-\text{CO}]^{[7,8]}$ nimmt $\nu(\text{CO})$ auf 1962 bzw. 2065 cm^{-1} ab, in Einklang mit einer π -Donor-Wirkung dieser zweiwertigen Siliciumverbindungen. Außer den Befunden aus Matrixuntersuchungen bei tiefer Temperatur^[9] ist über die Koordi-

[*] Prof. Dr. H. H. Brintzinger, P. Selg
Fakultät für Chemie der Universität
D-78434 Konstanz
Telefax: Int. +7531/88-3137

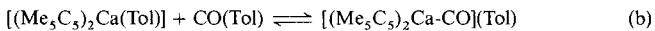
Prof. Dr. R. A. Andersen
Department of Chemistry and Chemical Science Division
of Lawrence Berkeley Laboratory
University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. +510/6428369
Dr. I. T. Horváth
Corporate Research Science Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Annandale, NJ 08801 (USA)
Telefax: Int. +908/730 3042

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Office of Energy Research, Office of Basic Energy Science, Chemical Sciences Division of the U.S. Department of Energy (DE-AC03-76SF00098). R. A. A. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Forschungspreis.

offensichtlich, daß die Änderung der Extinktion bei 2158 cm^{-1} , $\Delta E(2158)$, ein geeignetes Maß für das Ausmaß der Komplexbildung ist. Die Auftragung von $\Delta E(2158)^{-1}$ gegen $p(\text{CO})^{-1}$ nach Hildebrand-Benesi^[13] ergibt eine Gerade; dies läßt auf die Bildung eines Produkts der Zusammensetzung $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}-\text{CO}]$ schließen^[14]. Für die Reaktion zwischen gelöstem Decamethylcalcocen und gasförmigem CO [Gl. (a)] wird die Gleichge-



wichtskonstante $K = 0.036\text{ bar}^{-1}$ ermittelt. Da in diesem Druck- und Temperaturbereich die Konzentration von gelöstem CO dem CO-Druck proportional ist gemäß $c(\text{CO}) = p(\text{CO}) \times 7.1 \times 10^{-3}\text{ mbar}^{-1}$ ^[12], erhält man einen Wert von $K = 5.1\text{ M}^{-1}$ für die entsprechende Reaktion mit gelöstem CO [Gl. (b)]. IR-



spektroskopische Messungen im Temperaturbereich zwischen -27 und $+32^\circ\text{C}$ ergeben die in Tabelle 1 zusammengefaßten Gleichgewichtskonstanten^[16]. Aus diesen können thermodynami-