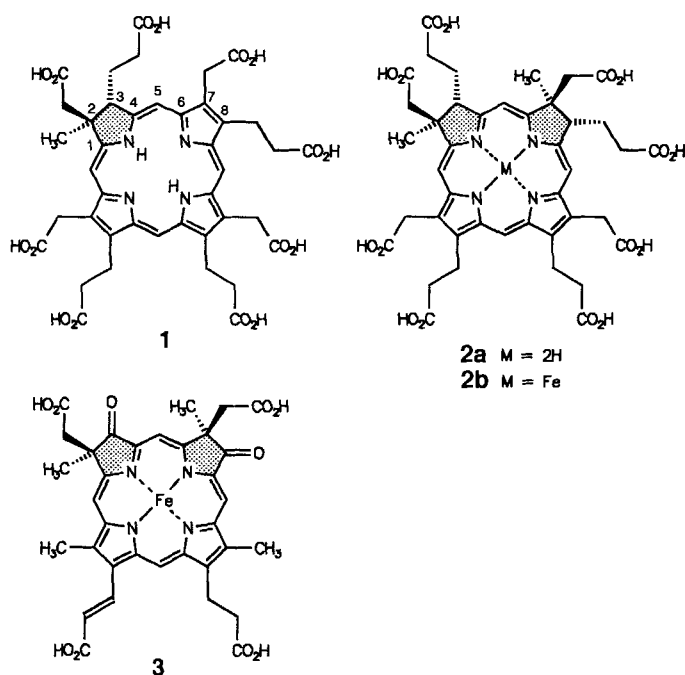


# Eine einfache, chirogen enantioselektive Synthese von Chlorinen und Isobakteriochlorinen\*\*

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

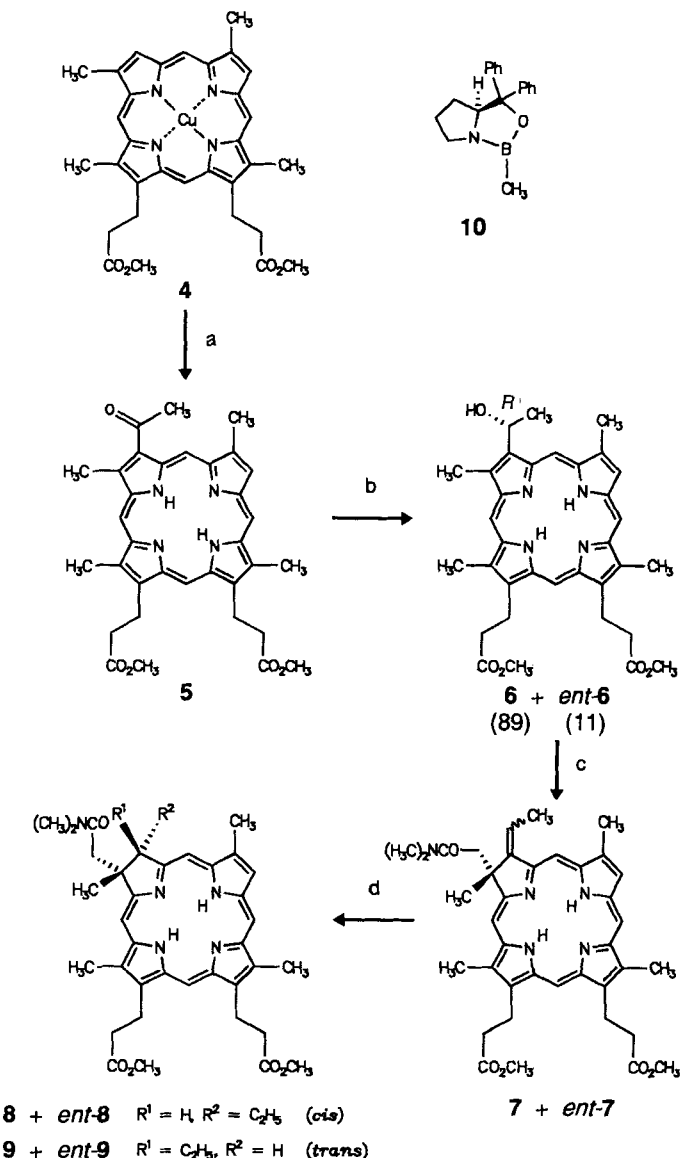
Faktor I **1**, Sirohydrochlorin **2a**, Sirohäm **2b** und Häm d<sub>1</sub> **3** sind porphinoide Naturstoffe mit dem Chlorin- bzw. Isobakteriochlorin-Grundgerüst. Partiiell hydrierte Derivate der metallfreien Makrocyclen **1** und **2a** sind wichtige Zwischenverbindungen in der Vitamin-B<sub>12</sub>-Biosynthese<sup>[1]</sup>; die eisenhaltigen Isobakteriochlorine **2b** und **3** spielen eine zentrale Rolle als Co-faktoren von sulfid- bzw. nitritreduzierenden Enzymen bei Bakterien und Pflanzen<sup>[2]</sup>.



Bis auf zwei Ausnahmen, in denen enantiomerenreines Chlorophyll a nach einer Racematspaltung am Ende der Synthese erhalten<sup>[2, 3]</sup> und Faktor I **1** ausgehend von einem optisch aktiven Synthesebaustein natürlichen Ursprungs synthetisiert wurde<sup>[2, 4]</sup>, führen sämtliche bisher bekannten Chlorinsynthesen<sup>[2]</sup> zu racemischen Gemischen. Nach der Synthese von enantiomerenreinem Sirohydrochlorin **2a**<sup>[2, 5a]</sup> gelang Battersby et al. in einer ca. 35 Schritte umfassenden Totalsynthese auch die Herstellung des enantiomerenreinen Liganden von Häm d<sub>1</sub> **3**<sup>[5b]</sup> 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<sup>[2, 6]</sup>. Wir berichten nun über ein einfaches Verfahren zur Synthese von optisch aktiven Chlorinen und Isobakteriochlorinen mit geminalen Dialkylsubstituenten durch

chirogen enantioselektive Reduktion und nachfolgende Claisen-Umlagerung unter Chiralitätstransfer.

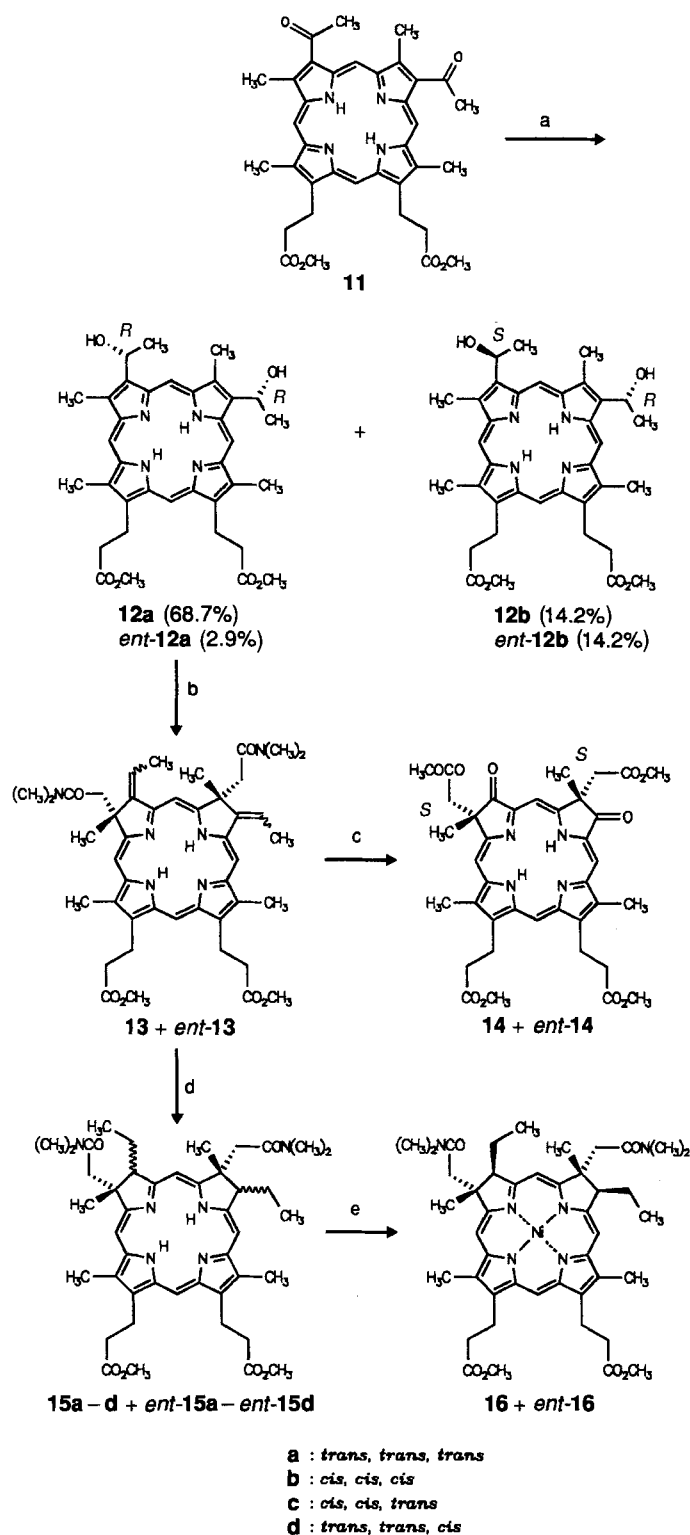
Ausgangspunkt unserer Untersuchung sind die bereits früher aus (Deuteroporphyrinatodimethylester)kupfer(n) **4** hergestellten Acylporphyrine **5** und **11**<sup>[7]</sup> (Schema 1 und 2). Unter sorgfältig, hinsichtlich Edukt- und Reagenskonzentrationen, Lösungsmittel und Temperatur optimierten Bedingungen, 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<sup>[8]</sup>. Der HPL-chromatographisch<sup>[9]</sup> und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch<sup>[10]</sup> ermittelte Enantio-



Schema 1. Synthese des Chlorins 9. a) 1. Ac<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 20 s; 2. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 h; 3. CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, Trennung der Konstitutionsisomere; b) 0.37 Äquiv. **10**, 0.88 Äquiv. BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -12 °C, 5 h (91% **6**/ent-**6**, **6**:ent-**6** = 89:11); c) CH<sub>3</sub>C(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, o-Xylol, Molekularsieb 3 Å, 155 °C, 2.5 h (82% **7**/ent-**7**); d) 1. Pd(OAc)<sub>2</sub>, HSi(OEt)<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (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<sup>-1</sup>, λ = 393 nm; t<sub>R</sub> (**8**) = 27.5, t<sub>R</sub> (**9**) = 23 min. – Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, UV/Vis- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die skalaren Daten stimmen mit den entsprechenden Daten in der racemischen Reihe überein [13].

[\*] 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 CHR-X-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.



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 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*-Xylol, Molekularsieb 3 Å,  $155^\circ\text{C}$ , 2.5 h; 2. Flash-Chromatographie, Kieselgel (ICN),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Essigsäureethylester/MeOH (10/5/0.5); c) 1.  $[\text{Zn}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Rückfluß, 3.5 h; 2.  $\text{I}_2$ , THF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/1),  $25^\circ\text{C}$ , 5 h;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3. KOH, MeOH,  $65^\circ\text{C}$ , 22 h; 4. Wässrige HCl,  $65^\circ\text{C}$ , 30 min; 5.  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , Ether, MeOH, Raumtemperatur, 1 h (11.8% **14**/**ent-14** bezogen auf **12a** + **ent-12a** im Reduktionsgemisch); d)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , 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.  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 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 Hämatoporphyrindimethylester **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<sup>[8d]</sup>.

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  $W_{\text{Si}}$  und  $W_{\text{Re}}$  jeweils die Wahrscheinlichkeiten sind,

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

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

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

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

mit denen die enantiotopen Seiten der beiden Ketogruppen angegriffen werden<sup>[11]</sup>. 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 ( $W_{\text{Re}}^2$ ) zur Bildung von **ent-12a** führt<sup>[12]</sup>. Die HPL-chromatographische Analyse der Hämatoporphyrinester an einer achiralen Phase ergab ein Diastereomerenverhältnis (**12a** + **ent-12a**)/(**12b** + **ent-12b**) von 2.53:1, woraus sich mit Gleichung (a)–(d) ein Enantiomerenüberschuß **12**/**ent-12** von 92 % und eine *Si*-Selektivität ( $W_{\text{Si}}$ ) von 83 % errechnen. Durch HPLC der entsprechenden Dibenzoate 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 hydroxysubstituierten Zentren in den Edukten vollständig auf die dialkylierten Zentren in den Produkten übertragen wird<sup>[13–15]</sup>. 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,

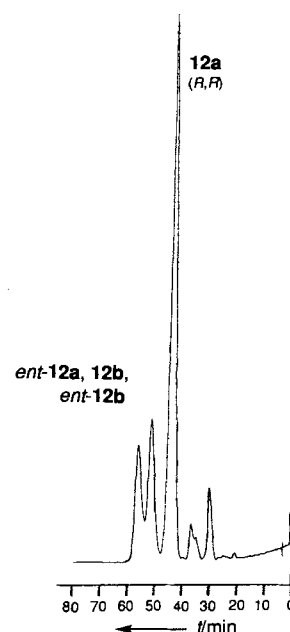


Abb. 1. HPL-Chromatogramm der Dibenzoate von **12a**, **ent-12a**, **12b** und **ent-12b** an einer homochiralen Phase [Nucleosil Chiral 2, *n*-Heptan/Dioxan (77/23)].

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<sup>[16]</sup>. 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<sup>[17]</sup> oder <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie<sup>[13]</sup> 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<sup>[18]</sup> ist **9** (2*R*,3*R*)-konfiguriert<sup>[19]</sup>.

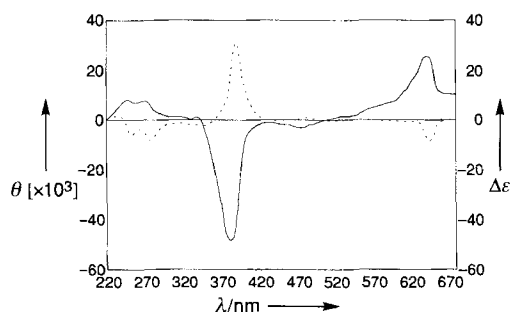


Abb. 2. CD-Spektren von Faktor-I-octamethylester (·····) [18] und *trans*-Chlorin **9** (*ent*-**9** = 89:11) (—) in MeOH. Für die CD-Kurve von Faktor-I-octamethylester gilt die  $\Delta\epsilon$ -Skala, für die von **9** die  $\theta$ -Skala.

Die relative Konfiguration des (Isobakteriochlorinato)-nickel(II) **16** geht aus dem typischen Fragmentierungsmuster im Massenspektrum hervor<sup>[17]</sup>, die absolute ist durch die enantio-selektive Reduktion, den anschließenden Syntheseverlauf und den Vergleich mit (Sirohydrochlorinato)octamethylester-nickel(II) bekannter Konfiguration<sup>[19]</sup> 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 Zwischenpro-

dukt in sämtlichen bisherigen Synthesen<sup>[5,6]</sup> des metallfreien Liganden von Häm d<sub>1</sub> **3** und das Enantiomer des in Lit.<sup>[5b]</sup> angegebenen Zwischenprodukts (CD-spektroskopischer Vergleich).

Die Abhängigkeit der katalytischen Funktionen und der Redox-eigenschaften 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 hydroporphinoiden Verbindungen katalysiert werden<sup>[1d,2]</sup>. Dabei ist erwähnenswert, daß eines der Hämatoporphyrin-Stereoisomere **12b** und *ent*-**12b** mit Porphyrin c identisch ist, das aus den Cytochromen c<sup>[20]</sup> 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. Hauk, 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 (Benzoessäureanhydrid, 4-Dimethylaminopyridin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur, 90 min) und Chromatographie an Nucleosil Chiral 2 (Macherey-Nagel) mit *n*-Heptan/Dioxan 85/15 (1 mL min<sup>-1</sup>) als Laufmittel HPL-chromatographisch bestimmt. *t<sub>R</sub>* (Benzoat von **6**) = 142 min, *t<sub>R</sub>* (Benzoat von *ent*-**6**) = 161 min.
- [10] Lanthanoid-Shift-Experimente mit Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]praseodymium(III) in CDCl<sub>3</sub> führten zu einer Aufspaltung sämtlicher Signale im <sup>1</sup>H-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.

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

<b>9</b> : CD (MeOH, <b>9:ent-9</b> = 89:11): $\theta(\lambda)$ = +8020 (250 nm), +7700 (270), –48070 (383), –2950 (480), +25700 (640).
<b>14</b> : CD (MeOH, <b>14:ent-14</b> = 96:4): $\theta(\lambda)$ = –7750 (237 nm), –7600 (249), +7290 (288), +9150 (347), +9150 (366), –15550 (417), +3130 (440), –5810 (568), –2680 (642).
<b>16</b> : CD (CHCl <sub>3</sub> , <b>16:ent-16</b> = 96:4): $\theta(\lambda)$ = –1610 (259 nm), +2980 (297), –7320 (374), +990 (405), +620 (415), +1240 (436), –370 (491), +4220 (554), +11540 (592); <sup>1</sup> H-NMR (360 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): $\delta$ = 3.76 (dd, <sup>3</sup> J <sub>1</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup> J <sub>2</sub> = 3.9 Hz, 1 H; 3-H), 3.83 (dd, <sup>3</sup> J <sub>1</sub> = 8.9 Hz, <sup>3</sup> J <sub>2</sub> = 5.3 Hz, 1 H; 8-H), 6.48 (s, 1 H; 5-H), 7.20 (s, 1 H; 20-H), 7.42 (s, 1 H; 10-H), 8.37 (s, 1 H; 15-H); UV/Vis (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) = 594 (30700), 548 (7050), 524 (4550), 389 (32700), 280 nm (8300); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 824 (28) [ <i>M</i> <sup>+</sup> für <sup>58</sup> Ni], 737 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO], 650 (50) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 2 C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO].

- [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. Kojima, K. Fukunishi, I. Tsukamoto, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 71.

## 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  $\pi$ -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  $\text{HCO}^+$  mit  $\nu(\text{CO})$  bei  $2184\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden<sup>[1]</sup>. Diboran reagiert mit CO zu einem flüchtigen Komplex  $[\text{H}_3\text{B}-\text{CO}]$  mit  $\nu(\text{CO}) = 2165\text{ cm}^{-1}$ <sup>[2]</sup>. Durch Mikrowellenspektroskopie wurde für diesen Komplex ein Dipolmoment von 1.8 D ermittelt<sup>[3]</sup>, entsprechend einer Ladungsverteilung  $[\text{H}_3\text{B}^+-\text{C}\equiv\text{O}^+]$ <sup>[4]</sup>.  $\text{Me}_3\text{Al}$  bildet in CO-Matrices bei 15–35 K einen Komplex  $[\text{Me}_3\text{Al}-\text{CO}]$  mit  $\nu(\text{CO}) = 2185\text{ cm}^{-1}$ <sup>[5]</sup>. Die Zunahme von  $\nu(\text{CO})$  gegenüber freiem CO ( $\nu(\text{CO}) = 2143\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup> in all diesen Komplexen zeigt, daß CO hier lediglich als  $\sigma$ -Donor-Ligand wirkt. In  $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{CO}]$  und  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Si}-\text{CO}]$ <sup>[7, 8]</sup> nimmt  $\nu(\text{CO})$  auf 1962 bzw.  $2065\text{ cm}^{-1}$  ab, in Einklang mit einer  $\pi$ -Donor-Wirkung dieser zweiwertigen Siliciumverbindungen. Außer den Befunden aus Matrixuntersuchungen bei tiefer Temperatur<sup>[9]</sup> ist über die Koordi-

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  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}]$ <sup>[11]</sup> in einer Hochdruck-Infrarot-Meßzelle<sup>[12]</sup> CO-Drücken von 2.5–70 bar ausgesetzt, so taucht eine neue CO-Absorptionsbande bei  $2158\text{ cm}^{-1}$  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  $10^\circ\text{C}$  als eine Funktion des CO-Drucks. Es ist

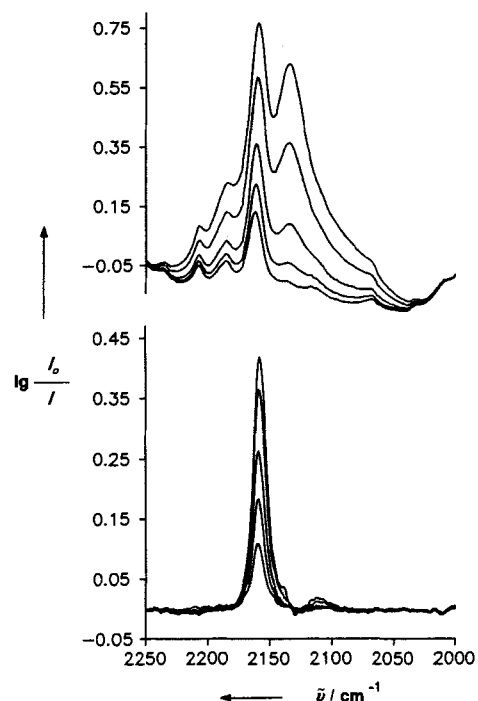
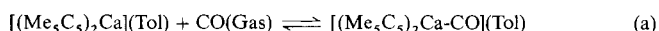
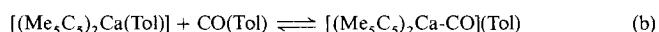


Abb. 1. IR-Spektren einer  $4 \times 10^{-2}\text{ M}$  Lösung von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ca}]$  in Toluol bei  $10^\circ\text{C}$  unter CO-Drücken von 5, 10, 20, 40 und 60 bar; oben: nach Grundlinienkorrektur; unten: nach Subtraktion der Spektren von Lösungsmittel und gelöstem CO.

offensichtlich, daß die Änderung der Extinktion bei  $2158\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E(2158)$ , ein geeignetes Maß für das Ausmaß der Komplexbildung ist. Die Auftragung von  $\Delta E(2158)^{-1}$  gegen  $p(\text{CO})^{-1}$  nach Hildebrand-Benesi<sup>[13]</sup> ergibt eine Gerade; dies läßt auf die Bildung eines Produkts der Zusammensetzung  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Ca}-\text{CO}]$  schließen<sup>[14]</sup>. 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  $c(\text{CO}) = p(\text{CO}) \times 7.1 \times 10^{-3}\text{ mbar}^{-1}$ <sup>[12]</sup>, 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<sup>[16]</sup>. Aus diesen können thermodyna-

[\*] 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. + 510/642 8369  
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.