

Angucyclinone gefunden. Die Sulfinylgruppe am chinoiden Grundgerüst induzierte eine zweifache asymmetrische Induktion bei Diels-Alder-Cycloadditionen, womit die kinetische Racematspaltung von (\pm) -2 gelang. Diese Reaktionen sowie Totalsynthesen von Angucyclinonen sind Gegenstand unserer aktuellen Arbeiten.

Eingegangen am 30. Januar 1997 [Z 10052]

Stichworte: Angucyclinone · Antibiotica · Asymmetrische Synthesen · Chinone · Cycloadditionen

- [1] R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones IV*, 4. Aufl., Blackie, London, 1996; b) J. Rohr, R. Thiericke, *Nat. Prod. Rep.* **1992**, 9, 103–137.
- [2] a) S. Kondo, S. Gomi, D. Ikeda, M. Hamada, T. Takeuchi, H. Iwai, J. Seki, H. Hoshino, *J. Antibiot.* **1991**, 44, 1228–1236; b) M. Ogasawara, M. Hasegawa, Y. Hamagishi, H. Kamei, T. Oki, *ibid.* **1992**, 45, 129.
- [3] S. J. Gould, X. C. Cheng, C. Melville, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1800–1804, zit. Lit.
- [4] Neuere Arbeiten: a) K. Kim, J. Reibenspies, G. Sulikowski, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5557–5559; b) K. Krohn, F. Ballwanz, W. Baltus, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 911–913; c) K. Krohn, K. Khanbabae, *ibid.* **1994**, 1109–1112; d) F. L. Andrews, D. S. Larsen, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8693–8696; e) K. Krohn, W. Dröge, F. Hintze, *Ann. Quim.* **1995**, 91, 388; f) V. A. Boyd, J. Reibenspies, G. A. Sulikowski, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4001–4004; g) K. Kim, Y. Guo, G. A. Sulikowski, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6866–6871; h) D. S. Larsen, M. D. O’Shea, *ibid.* **1996**, 61, 5681–5683.
- [5] Neuere Arbeiten: a) D. S. Larsen, M. D. O’Shea, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1373–1376; b) K. Krohn, K. Khanbabae, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 100–102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 99–100; c) D. S. Larsen, M. D. O’Shea, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 1019–1028; d) K. Kim, G. A. Sulikowski, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2587–2589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2396–2398; e) V. A. Boyd, G. A. Sulikowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8472–8473; f) D. S. Larsen, M. D. O’Shea, S. Brooker, *Chem. Commun.* **1996**, 203–204; g) G. Matsuo, Y. Miki, M. Nakata, S. Matsumura, K. Toshima, *ibid.* **1996**, 225–226.
- [6] Übersicht unserer Arbeiten: a) M. C. Carreño, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1717–1760. Aktuelle Arbeiten: b) M. C. Carreño, J. L. García Ruano, M. A. Toledo, A. Urbano, V. Stefaní, C. Z. Remor, J. Fischer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 503–509; c) M. C. Carreño, J. L. García Ruano, A. Urbano, M. A. Hoyos, *ibid.* **1996**, 61, 2980–2985; d) M. C. Carreño, J. L. García Ruano, A. Urbano, M. I. López-Solera, *ibid.* **1997**, 62, 976–981.
- [7] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131–163; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115–136.
- [8] M. C. Carreño, J. L. García Ruano, A. Urbano, *Synthesis* **1992**, 651–653.
- [9] L. Strekowski, S. Kong, M. A. Battiste, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 901–904.
- [10] a) M. J. Fisher, W. J. Hehre, S. D. Kahn, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4625–4633; b) S. C. Datta, R. W. Franck, R. Tripathy, G. J. Quigley, L. Huang, S. Chen, A. Saha, *ibid.* **1990**, 112, 8472–8478.
- [11] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 512–519.
- [12] Die relative Konfiguration leiteten wir durch Vergleich mit einer ähnlichen Zwischenstufe ab, die Sulikowski [5d] bei der Totalsynthese von SF 2315A erhielt.
- [13] Führt man die Cycloaddition in Wasser durch, ist die Reaktion bereits nach 12 h bei Raumtemperatur beendet; der *ee*-Wert liegt dann jedoch bei nur 20%.
- [14] Die *ee*-Werte wurden ¹H-NMR-spektroskopisch mit chiralen Lanthanoid-Shift-Reagenten bestimmt: [Eu(ffc)₃] für **3b** und **5d** und [Yb(hfc)₃] für **7b** und **7d**. Die hierzu notwendigen racemischen Verbindungen erhält man ausgehend vom racemischen Chinon 1 [8].
- [15] S. J. Hecker, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5159–5166.
- [16] Die absolute Struktur wurde durch Vergleich der Verfeinerungen beider Konfigurationen bestimmt und durch die Verfeinerung des Flack’schen *x*-Parameters (G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1987**, 43, 75–78) bestätigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100127“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [17] Im Gegensatz hierzu berichtet Sulikowski [4g] bei einem ähnlichen System über das Ausbleiben der Reaktion mit DBU in Benzol bei 0°C.

Magnetisierungsstudien zur strukturellen Charakterisierung der reduzierten aktiven Form der Katalase von *Thermus thermophilus*

Lilian Jacquemet, Isabelle Michaud-Soret, Noëlle Debaecker-Petit, Vladimir V. Barynin, Jean-Luc Zimmermann und Jean-Marc Latour*

Manganhaltige Katalasen^[1, 2] kommen in einer Reihe von Bakterien vor, z. B. in *Thermus thermophilus* und in *Lactobacillus plantarum*. Strukturelle^[3] und spektroskopische Hinweise^[4–6] lassen darauf schließen, daß in dem Enzym aus *T. thermophilus* eine Dimangan-Wirkstelle vorliegt, die in vier Redoxformen existiert. Mechanistische Untersuchungen zeigten,^[7] daß das Dimanganzentrum während der Katalyse zwischen einer Mn^{II}Mn^{II}- und einer Mn^{III}Mn^{III}-Form hin- und herpendelt. In vitro lassen sich die gemischtvalenten Formen Mn^{II}Mn^{III} und Mn^{III}Mn^{IV} erzeugen. Diese beiden Formen und der Phosphatkomplex des reduzierten Enzyms liefern charakteristische EPR-Spektren, die eingehend untersucht wurden.^[4–6] Dabei wurde insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Spektren herangezogen, um die magnetische Austauschwechselwirkung *J* ($\mathcal{H} = -2JS_1S_2$) zwischen den beiden Manganionen zu berechnen. Da der *J*-Wert von der Art der Gruppen abhängt, die die beiden Ionen verbrücken, können aus seiner Bestimmung Strukturinformationen gewonnen werden. Ein Vergleich dieser Werte mit denen strukturell charakterisierter Modellverbindungen spricht für das Vorliegen einer Bis(μ -oxo)-Mn^{III}Mn^{IV}- bzw. einer (μ -Hydroxo)-Mn^{II}Mn^{III}-Einheit in den beiden gemischtvalenten Zuständen.^[5] Für die reduzierte Katalase wurden weniger schlüssige Ergebnisse erhalten. Khangulov et al. ermittelten für das Phosphatderivat des Enzyms aus *T. thermophilus* eine Austauschwechselwirkung *J* von -5.6 cm^{-1} .^[6] Dieser Wert liegt zwischen den Werten, die für (μ -Aqua)-bis(μ -carboxylato)-Mn^{II}Mn^{II}-Zentren ($-2.5 \text{ cm}^{-1} < J < -1.5 \text{ cm}^{-1}$)^[8, 9] und für (μ -Hydroxo)-bis(μ -carboxylato)-Mn^{II}Mn^{II}-Zentren ($J \approx -9 \text{ cm}^{-1}$)^[10] beobachtet wurden. Über die ligandenfreie aktive Mn^{II}Mn^{II}-Form gibt es keine Strukturinformationen, da das EPR-Spektrum für Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit nicht ausreichend aufgelöst ist.

Um Informationen zur Struktur der ligandenfreien katalytisch aktiven Stelle und des Phosphatkomplexes der Mn^{II}Mn^{II}-Katalase aus *T. thermophilus* zu erhalten, untersuchten wir die Feld- und Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung.^[11] Diese Technik eignet sich optimal, um die Austauschwechselwirkung in zweikernigen Zentren zu untersuchen,^[12] und ermöglichte uns, erste Informationen zur Struktur des aktiven reduzierten Zustands zu erhalten. Aus Magnetisierungs-Struktur-Korrelationen leiten wir eine (μ -Aqua)-(μ -carboxylato)-Verbrückung in der ligandenfreien Mn^{II}Mn^{II}-Form des Enzyms ab. Diese Brücken liegen auch im Phosphatderivat vor, und das Auftreten einer zusätzlichen Phosphatbrücke stimmt

[*] Dr. J.-M. Latour, L. Jacquemet, Dr. I. Michaud-Soret, Dr. N. Debaecker-Petit Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée, Service de Chimie Inorganique et Biologique

Laboratoire de Chimie de Coordination (Unité de Recherche Associée au CNRS no. 1194)

CEA-Grenoble, F-38054 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)

Telefax: Int. +47688 5090

E-mail: jlatour@cea.fr

Dr. V. V. Barynin

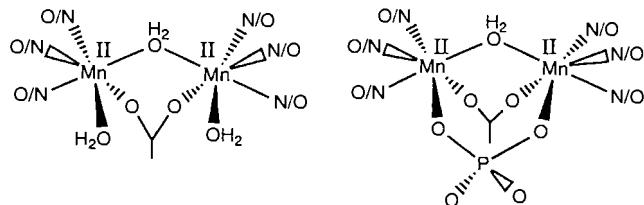
Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
Moskau (Rußland)

Dr. J.-L. Zimmermann

Departement de Biologie Moléculaire et Cellulaire
CEA/Saclay (Frankreich)

mit allen magnetischen und biochemischen Beobachtungen am besten überein – eine Tatsache, die wichtige mechanistische Bedeutung haben kann.

In Abbildung 1 sind die magnetischen Eigenschaften der reduzierten Katalase in D_2O (Kurve a) und in einem deuterierten



Schema 1. Struktur der ligandenfreien reduzierten Katalase von *T. thermophilus* (links) und ihres Phosphatderivats (rechts).

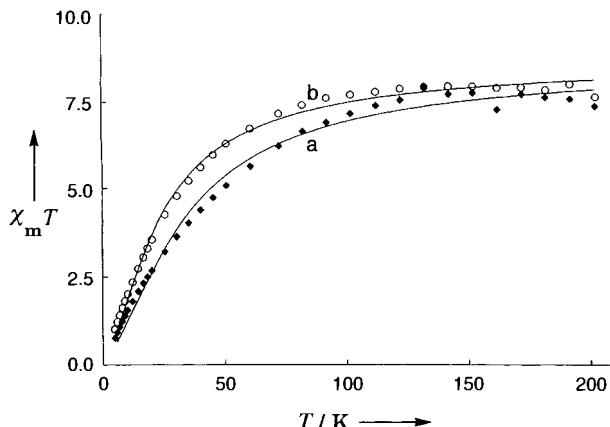


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Produkts aus magnetischer Suszeptibilität und Temperatur (in $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) für die ligandenfreie Katalase (a) und ihr Phosphatderivat (b). Die Daten wurden bei einer Feldstärke von 5 Tesla erhalten. Die durchgezogenen Linien sind die theoretischen Kurven für die am besten passenden Parameter (siehe Text).

Phosphatpuffer (Kurve b) als Temperaturabhängigkeit des Produkts aus molarer Suszeptibilität und Temperatur wiedergegeben. Beide Enzymformen zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Bei 200 K erreicht $\chi_m T$ mit etwa $8 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ einen Wert, der mit zwei ungepaarten Spins, $S = 5/2$, in Einklang ist. Das Produkt $\chi_m T$ nimmt über den Bereich von 200 bis 60 K langsam, danach stärker ab und wird bei 5 K kleiner als $1 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Mit dem Hamilton-Operator für den Heisenberg-Austausch ($\mathcal{H} = -2JS_1S_2$) wurde versucht, die Daten beider Katalaseformen zu beschreiben. Dabei ergaben sich Austauschwechselwirkungen J von $-2.4(2) \text{ cm}^{-1}$ für das ligandenfreie Enzym und von $-1.7(2) \text{ cm}^{-1}$ für das Phosphatderivat. Diese Werte liegen dicht beieinander, unterscheiden sich aber dennoch signifikant. Daten von Modellverbindungen^[8, 9, 13] zeigen, daß J -Werte um $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ zu Dimangan(II)-Einheiten gehören, die eine Wasser- und zwei Carboxylatbrücken aufweisen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß sich die Zahl der Carboxylatgruppen wahrscheinlich nicht sehr stark auf den J -Wert auswirkt, sofern wenigstens eine vorhanden ist. Die Magnetisierungsdaten sprechen demnach im Gegensatz zu den EPR-Ergebnissen zweifelsfrei für eine Aquabrücke in den reduzierten Enzymzuständen.

Sichere Schlüsse über die Art der Phosphatbindung können wegen der niedrigen Absolutwerte der Austauschwechselwirkung kaum gezogen werden. Allerdings ist die Abnahme von $|J|$ in Gegenwart von Phosphat mit der Bildung einer Phosphatbrücke in Einklang. Aus der Eisenchemie sind mehrere Beispiele dafür bekannt,^[15] daß die Einführung einer Phosphatbrücke – zusätzlich zu oder anstelle von einer Carboxylatgruppe – zu einer Abnahme der Austauschwechselwirkung führt. Ein in dieser Hinsicht lehrreiches Beispiel ist das Dieisenenzym Uteroserin (purpurfarbene Saure Phosphatase).^[16] Auch unsere Beobachtung, daß die Bindung von Phosphat das reduzierte Zentrum vor der Oxidation durch Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid schützt, ist ein Hinweis auf das Vorliegen einer Phosphatbrücke.

Die aus diesen Ergebnissen ableitbaren Strukturvorschläge sind in Schema 1 gezeigt. Im reduzierten Enzym sind die beiden

Manganionen durch ein Wassermolekül und eine oder zwei Carboxylatgruppen verbrückt, wobei das Vorliegen von einer oder zwei Carboxylatbrücken gleich wahrscheinlich ist. Eine Phosphatgruppe müßte zwei benachbarte Koordinationsstellen des Dimanganzentrums besetzen, um eine Brücke zu bilden. Da diese Stellen für eine konzertierte Wechselwirkung von Peroxid oder Disauerstoff mit dem Dimanganzentrum benötigt werden, würde die Bildung einer Phosphatbrücke die Inhibitorenwirkung dieser Gruppe auf die Katalasereaktion ebenso erklären wie die Stabilisierung des reduzierten Zustands gegenüber dem Angriff von molekularem Sauerstoff. Dies läßt wiederum darauf schließen, daß nur eine Carboxylatbrücke vorliegt und die beiden *syn*-ständigen Koordinationsstellen des Dimanganzentrums von leicht austauschbaren Liganden, d. h. Wassermolekülen, besetzt sind.

Experimentelles

Alle Proben wurden UV/Vis- und EPR-spektroskopisch untersucht, um die sehr kleinen Anteile an $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}$ -, $\text{Mn}^{III}\text{Mn}^{III}$ - und $\text{Mn}^{III}\text{Mn}^{IV}$ -Formen zu quantifizieren. Als EPR-Standard diente $[\text{Cu}(\text{edta})]$. Der Mangananteil wurde ICP-analytisch und die Enzymkonzentration wie in Lit. [7] beschrieben bestimmt. Nach dem Einen in einem deuterierten Puffer auf 130–150 μL wurden die Proben wiederholt evakuiert und mit Argon begast, um sie von Sauerstoff zu befreien. Anschließend wurden 115 μL unter Inertgas (Handschuhbox) in einen Quarzprobenbehälter überführt. Die Proben wurden in flüssigem Stickstoff eingefroren und in das Magnetometer eingebracht. Zwei Proben des Phosphatderivats (0.34 und 2.9 mM) wurden durch Reduktion der oxidierten Katalase mit Hydroxylamin[7] in 10 mM Phosphatpuffer bei pH 6.8 und anschließend dreimaliges Verdünnen und Konzentrieren mit 100 mM Phosphatpuffer bei pH 6.8 hergestellt. Zwei Proben der ligandenfreien Form (0.21 und 2.15 mM) wurden aus dem Phosphatderivat durch mehrmaliges Verdünnen und Konzentrieren mit D_2O , gefolgt von mehrstündigem Inkubieren in einer Handschuhbox und Einen erhalten.

Die Untersuchungen zur Magnetisierung (Abb. 1) wurden an beiden Proben mit einem SQUID-Magnetometer SHE 500 bei sechs verschiedenen Magnetfeldstärken zwischen 0.5 und 5 Tesla in einem Temperaturbereich von 5 bis 200 K durchgeführt. Die Daten wurden nach der von Day entwickelten Methode[11] analysiert. Bei diesem Verfahren wird der diamagnetische Beitrag des Proteins durch die ferromagnetische Verunreinigung des Quarz-Probenbehälters eliminiert. Wegen der äußerst geringen Feldabhängigkeit der Magnetisierung wurde zur theoretischen Modellierung der Suszeptibilitätsdaten die aus dem Heisenberg-Hamilton-Operator $\mathcal{H} = -2JS_1S_2$ für ein Spinaar mit $S = 5/2$ erhaltene Gleichung genutzt. Die Daten wurden für das Vorliegen geringer Mengen (0.5% in Probe 1, 5% in Probe 2) einer stark antiferromagnetisch gekoppelten gemischtvvalenten Spezies ($S = 1/2$) korrigiert. Die g -Werte wurden auf 2.0 festgesetzt.

Eingegangen am 6. November 1996,
veränderte Fassung am 2. April 1997 [Z 9737]

Stichworte: Brückenliganden · Magnetische Eigenschaften · Mangan · Metalloenzyme

- [1] J. E. Penner-Hahn, *Structural Properties of the Manganese Site in the Manganese-Catalases*, VCH, New York, 1992, S. 29.
- [2] a) C. G. Dismukes in *Bioinorganic Catalysis* (Hrsg.: J. Reedijk), Dekker, Basel, 1993, S. 317–346; b) *Chem. Rev.* 1996, 96, 2909–2926.
- [3] V. V. Barynin, A. A. Vagin, V. R. Melik-Adamyan, A. I. Grebenko, S. V. Khangulov, A. N. Popov, M. E. Andrianova, B. K. Vainshtein, *Sov. Phys. Dokl.* 1986, 31, 457–459.
- [4] S. V. Khangulov, M. Sivaraja, V. V. Barynin, C. G. Dismukes, *Biochemistry* 1993, 32, 4912–4924.
- [5] M. Zheng, S. V. Khangulov, C. G. Dismukes, V. V. Barynin, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 382–387.

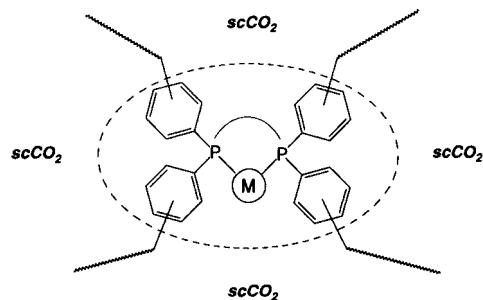
- [6] S. V. Khangulov, P. J. Pesseki, V. V. Barynin, D. E. Ash, C. G. Dismukes, *Biochemistry* **1995**, *34*, 2015–2025.
- [7] S. V. Khangulov, V. V. Barynin, S. V. Antonyuk-Barynina, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 25–33.
- [8] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, M. C. Melandri, P. Rey, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1408–1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1365–1367.
- [9] S. B. Yu, S. Lippard, I. Shweky, A. Bino, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3502–3504.
- [10] U. Bossek, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *165*, 123–129.
- [11] E. P. Day, *Methods Enzymol.* **1993**, *227*, 437–463.
- [12] Die Austauschwechselwirkung wird bei EPR-Experimenten nach dem Entfallen der temperaturabhängigen experimentellen Spektren in die der angeregten $S = 1$ - und $S = 2$ -Zustände bestimmt, wodurch die Besetzung dieser Zustände abgeschätzt und schließlich mit der Heisenberg-Gleichung für Spinaustausch modelliert werden kann. Wegen des größeren Temperaturbereichs (ca. 200 gegenüber ca. 40 K) und der Tatsache, daß die Suszeptibilität ohne zusätzliches mathematisches Verfahren direkt bestimmt wird, ermöglicht die Untersuchung der Magnetisierung eine zuverlässige Bestimmung der magnetischen Austauschwechselwirkung.
- [13] Das Mangan(II)-Ion ist wegen seiner d^5 -Konfiguration isotrop und gegenüber geometrischen Einflüssen verhältnismäßig unempfindlich. Es ist daher ziemlich ungewöhnlich, daß derartige Faktoren die durch eine Hydroxobrücke vermittelte magnetische Austauschkopplung verringern können. In dieser Hinsicht ist bemerkenswert, daß J auch in einem (μ -Hydroxo)-bis(μ -carboxylato)- $Mn^{II}Mn^{III}$ -Komplex zu -9 cm^{-1} bestimmt wurde [14].
- [14] U. Bossek, H. Hummel, T. Weyermann, K. Wieghardt, S. Russell, L. van der Wolf, U. Kolb, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1552–1554.
- [15] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3730–3731.
- [16] E. P. Day, S. David, J. Peterson, W. R. Dunham, J. J. Bonvoisin, R. H. Sands, L. Que, Jr., *J. Biol. Chem.* **1988**, *263*, 15561–15567.

von scCO_2 durch Druck- und Temperaturänderung in gewissen Bereichen variiert werden,^[21] so daß selektive Trennprozesse direkt aus der Reaktionsmischung möglich werden.

Paradoxerweise sind es gerade diese Lösungseigenschaften von scCO_2 , die dessen breite Anwendung als Reaktionsmedium in der homogenen Katalyse bislang verhindert haben: In erster Näherung ähnelt scCO_2 als Solvens gesättigten Kohlenwasserstoffen, was zu erheblichen Einschränkungen bei der Katalysatorauswahl führt. Vor allem Komplexe mit den in der Katalyse vielfach bewährten Arylphosphanliganden (z. B. Ph_3P , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, 4,5-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (Diop), 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (Binap)) sind in scCO_2 nur unzureichend löslich^[3] und können nur dann eingesetzt werden, wenn das Substrat als Co-Solvans fungiert.^[4]

Um die Löslichkeit von ionischen Katalysatoren mit Alkylphosphanliganden in scCO_2 zu erhöhen, haben Burk und Tuomas das lipophile, fluorhaltige Anion $[\text{B}(3,5-(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3)_4]^-$ (BAr_f) eingesetzt.^[5] Jessop und Noyori schlagen für neutrale Komplexe mit Arylphosphanen vom Binap-Typ die Zugabe von Perfluoralkylalkoholen zur Reaktionsmischung vor.^[3b] Beide Methoden führen zu einer mäßigen Erhöhung der Löslichkeit, haben aber den Nachteil, daß die Lösungsvermittler nicht direkt mit dem Reaktionszentrum verbunden sind, so daß nur eine schwache, nicht permanente Wechselwirkung vorliegt. Die Verwendung des BAr_f -Anions ist ferner auf ionische Verbindungen beschränkt, und der Zusatz von Additiven erscheint im Hinblick auf mögliche Anwendungen nicht praktikabel.

Wir haben nun eine generell anwendbare Methode entwickelt, um die Löslichkeit von Arylphosphanen und ihrer Metallkomplexe in scCO_2 zu erhöhen, ohne dabei ihre katalytischen Eigenschaften zu beeinträchtigen. Das Prinzip ist in Schema 1



Schema 1. Konzept zur Verwendung von Bisarylphosphanen als Liganden in der homogenen Katalyse in scCO_2 . Die als gewellte Linien dargestellten Seitenketten in der Ligandenperipherie machen die unlöslichen Stammverbindungen in scCO_2 löslich, ohne die elektronischen Eigenschaften und die Struktur des Katalysezentrums (gestricheltes Oval) zu verändern.

für ein zweizähniges Chelatfragment verdeutlicht: Direkt am Arylrest des Phosphans werden Löslichkeitsvermittler fixiert, die im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung möglichst geringe elektronische und geometrische Veränderungen am Metallzentrum bewirken. Als Lösungsvermittler haben wir die langkettigen Perfluoralkylreste $\text{R} = (\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_y\text{F}$ ($y = 6, 8$) gewählt.^[6]

Die als Ausgangsverbindungen für die Synthese der bislang unbekannten Arylphosphane benötigten Arylbromide **2a–d** haben wir durch Cu^{+1} -katalysierte Kopplung der aus den Dibromiden **1a–c** erhaltenen Mono-Grignard-Verbindungen mit den kommerziell erhältlichen Iodiden $\text{I}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_y\text{F}$ ($y = 6, 8$) hergestellt (Schema 2). Durch Lithiierung von **2a–d** und anschließende Umsetzung mit 1,2-Bis(dichlorphosphanyl)ethan in

Perfluoralkylsubstituierte Arylphosphane als Liganden für die homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid**

Sabine Kainz, Daniel Koch, Wolfgang Baumann und Walter Leitner*

In memoriam Sir Geoffrey Wilkinson

Kohlendioxid im überkritischen Zustand (scCO_2) ist ein interessantes Reaktionsmedium, das in jüngster Zeit auch für Anwendungen in der homogenen Übergangsmetallkatalyse erschlossen wurde.^[1] Einer der wichtigsten Vorteile von scCO_2 gegenüber konventionellen organischen Lösungsmitteln ist die toxikologische und ökologische Unbedenklichkeit des Reaktionsmediums. Weiterhin hat scCO_2 die Eigenschaft, mit vielen gasförmigen Reaktionspartnern in weiten Grenzen vollständig mischbar zu sein, wodurch die bei Gas/Flüssigphasen-Reaktionen nicht selten auftretende Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsprozesse grundsätzlich vermieden wird. Außerdem werden Selektivitäts- und Aktivitätssteigerungen durch spezielle Solvatationseffekte im überkritischen Medium diskutiert. Ferner können die Lösungseigenschaften

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Leitner, S. Kainz, D. Koch

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980
E-mail: leitner@mpi-muelheim.mpg.de

Dr. W. Baumann
Arbeitsgruppe „Komplexbildung“ der Max-Planck-Gesellschaft an der Universität Rostock

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Gerhard-Hess-Programms gefördert. Wir danken Dr. K. Seevogel und M. Blumenthal, Mülheim an der Ruhr, für die Unterstützung bei den Hochdruck-UV/Vis-Messungen sowie der Degussa AG und der Hoechst AG für großzügige Chemikalienspenden.