

100 Jahre nach Grignard: Wo steht die metallorganische Chemie der schweren Erdalkalimetalle heute?

Matthias Westerhausen*

Die Synthese von Alkylmagnesiumhalogeniden durch die Direktsynthese aus Magnesium und Halogenalkanen vor 100 Jahren^[1] führte zu einer rasanten Entwicklung der metallorganischen Chemie. Diese Grignard-Verbindungen bewähren sich seitdem als leicht zugängliche Metallierungs- und Metathesereagentien in der Organischen und der Anorganischen Chemie. Selbst geminal bismagnesierte Alkane konnten schon isoliert und strukturell charakterisiert werden.^[2] Obwohl seit langer Zeit auch ein großes Interesse an den entsprechenden Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle besteht,^[3] bereitet deren Direktsynthese große Schwierigkeiten, weil einerseits die Metalle Calcium, Strontium und Barium reaktionsträge, andererseits aber die metallorganischen Derivate außerordentlich reaktiv sind. Die hohe Reaktivität führt oft zu Etherspaltreaktionen, in unpolaren Lösungsmitteln hingegen sind die metallorganischen Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle oft schwerlöslich. Aus diesen Gründen entwickelten sich in den letzten Jahren zwei Synthesestrategien: die Aktivierung des Metalls und die Erniedrigung der Reaktivität der metallorganischen Reagentien durch sterisch anspruchsvolle Substituenten und/oder durch Abschirmung der Metalle mit Hilfe von mehrzähligen Lewis-Basen.

Das Interesse an den metallorganischen Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle ist in den letzten Jahren nicht zuletzt deshalb gestiegen, weil man eine Zwischenstellung zwischen den Derivaten der Alkalimetalle und denen der Metalle der Scandiumgruppe erwartet. So ergaben Rechnungen, dass monomeres Dimethylstrontium und -barium gewinkelt vorliegen sollten,^[4] während Dimethylcalcium ähnlich wie die monomeren Fluoride^[5] linear zu erwarten ist (Tabelle 1). Auch für die dimeren coligandenfreien Erdalkalime-

talldihydride wurden durch den geringen, aber dennoch strukturbestimmenden Einfluss der d-Orbitale ungewöhnliche bicyclischen Strukturen $\text{HM}(\mu\text{-H})_3\text{M}$ für Calcium und Strontium sowie das tricyclische $\text{Ba}(\mu\text{-H})_4\text{Ba}$ vorhersagt.^[6]

Während es aus dem Bereich der Erdalkalimetallocene^[7] und der Verbindungen mit π -gebundenen anionischen Liganden^[8] vielfältige Beispiele gibt, entwickelte sich die calciumorganische Chemie seit der Mitteilung des ersten strukturell belegten, von Lappert und Mitarbeitern^[9] hergestellten Bis(1,4-dioxan)-Komplexes von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]calcium (**1**) sehr zögerlich. Die Ca-C-Bindungslängen von 248.3 pm liegen in dem durch Rechnungen vorhergesagten Bereich. Während diese Arbeitsgruppe zur Aktivierung des Metalls die Cokondensation von Calcium mit Chlorbis(trimethylsilyl)methan wählte, gelang einige Jahre später die Synthese des überraschenderweise am Metallzentrum gewinkelten Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]calciums **2** (Ca-C 245.9 pm, C-Ca-C 149.7°) durch Metathesereaktion aus dem entsprechenden, coligandenfreien Kaliumderivat und Calciumdiodid.^[10] Diese Metathesereaktion wurde in Benzol durchgeführt, da die große Reaktivität der calciumorganischen Verbindung in Ethern zu Spaltungsreaktionen führt. Aus dem gleichen Grund konnte bisher noch keine auf **2** basierende Chemie aufgebaut werden.

Die Umsetzung von Decamethylcalcocen mit Trialkylalan lieferte in THF das lockere Addukt **3**,^[11] während die Verwendung von Calciumbis[bis(trimethylsilyl)amid] zur Eliminierung von Dialkylaluminiumamid und zur Bildung des dimeren Bis(trimethylsilyl)amidocalciumtetrakis(trimethylsilylmethyl)alanats **4** führt,^[12] bei dem die Alanationen als zweizählige Liganden mit Ca-C-Bindungslängen von 263.8 und 267.8 pm auftreten. Die Eliminierung eines weiteren Moleküls $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAl}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ aus **4** unter Bildung von Dialkylcalcium misslang bisher jedoch.

Bei Metallierungen wird die Lage des Gleichgewichts durch die $\text{p}K_s$ -Werte der Säuren bestimmt. Da sich bisher als in gängigen organischen Lösungsmitteln lösliche Edukte vor allem die Erdalkalimetallbis[bis(trimethylsilyl)amide] anbieten, benötigt man H-acidere Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentadiene oder Phenylacetylen. Burkey und Hanusa^[13] konnten auf diese Art dimeres Tetraisopropylcyclopentadienylcalciumphenyl-

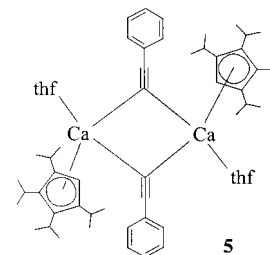
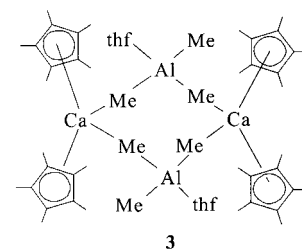


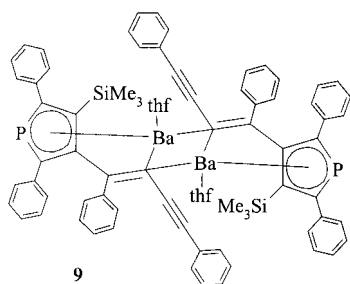
Tabelle 1. Berechnete Strukturparameter monomerer Erdalkalimetalldifluoride, -hydride und -methanide von Calcium, Strontium und Barium des Typs R-M-R.

M	R	M-R [pm]	R-M-R [°]	Lit.
Ca	F	205	180	[5]
	H	206	180	[6b]
	Me	249	180	[4]
Sr	F	219	144	[5]
	H	220	140	[6b]
	Me	262	131	[4]
Ba	F	233	126	[5]
	H	231	119	[6b]
	Me	276	116	[4]

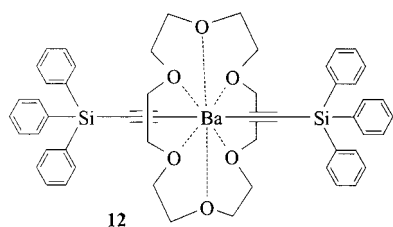
[*] Prof. Dr. M. Westerhausen
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 9 (Haus D), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7481
E-mail: maw@cup.uni-muenchen.de

acetylid **5** herstellen. Die verbrückenden Phenylacetylidliganden weisen Ca-C-Abstände von 252.1 und 255.1 pm auf.

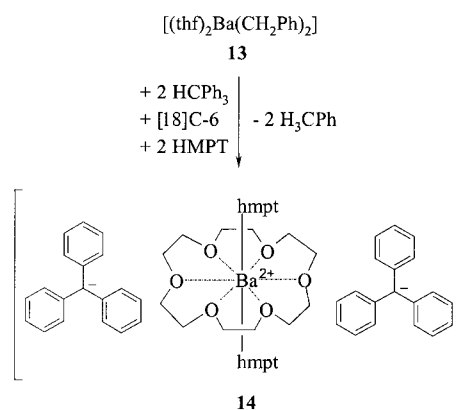
Moleküle mit Sr-C- und Ba-C- σ -Bindungen sind noch wesentlich schlechter untersucht. Carben-Addukte von Bariumbis[bis(trimethylsilyl)amid] dissoziieren in Lösung,^[14] während diejenigen des Decamethylcalcocens (**6**), -strontocens (**7**) und -barocens (**8**) strukturell untersucht werden konnten (Ca-C 256.2, Sr-C 285.4 und 286.8, Ba-C 295.1 pm).^[15] Die Addition von Diphenylbutadiin an Bariumbis[bis(trimethylsilyl)phosphanid] führte zur Bildung des dimeren, intramolekular sterisch stark abgeschirmten Alkenylbariumphospholids **9** mit einem unsymmetrischen Ba₂C₂-Cyclus mit Ba-C-Bindungslängen von 288.1



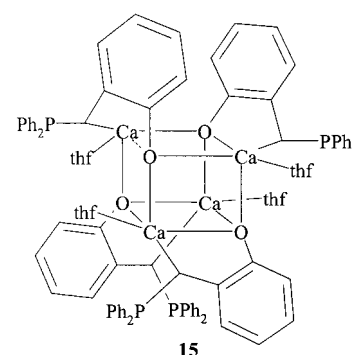
und 307.1 pm.^[16] Durch Abschirmung der Erdalkalimetallkationen durch Kronenether gelang Ruhlandt-Senge und Mitarbeitern^[17] kürzlich die Isolierung kristalliner Triphenylsilylacetylide von Calcium (**10**), Strontium (**11**) und Barium (**12**) mit gewinkelten M-C≡C-Fragmenten und mittleren



Ca-C-, Sr-C- und Ba-C-Bindungslängen von 254, 272 bzw. 285 pm. Die ähnliche Acidität der Acetylene (pK_s -Werte bei 29) und des Triphenylmethans ($pK_s = 30$) legte dessen Metallierung nahe, allerdings zeigte sich überraschend die Abhängigkeit vom Metallierungsreagens. Erst mit dem erst kürzlich beschriebenen Bis(tetrahydrofuran)dibenzylbarium **13**^[18] gelang die Synthese des Kronenetherkomplexes von Bis(triphenylmethyl)barium (**14**), wenn auch als solvenssepariertes Ionenpaar ([18]C-6 = [18]Krone-6; hmpt = Hexamethylphosphorsäuretriamid).^[19] Andere Metallierungsmittel wie Bariumbis[bis(trimethylsilyl)amid] führten nicht zu diesem Produkt, sondern zum bereits beschriebenen kristallinen Etherspaltprodukt.^[20] Mit der Absicht, weiche Carbanionen an die schweren Erdalkalimetalle zu binden und damit die Etherspaltung zu vermeiden, wurden vor allem in jüngster Zeit substituiertes Dibenzylcalcium^[21] und -barium^[22] untersucht. Die Erdalkalimetalldikationen unterbinden hier die

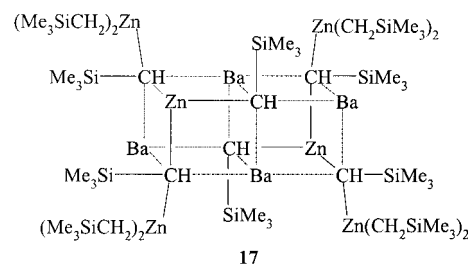


Bildung von σ -Bindungen, sie bevorzugen meist eine η^3 -Koordination an das π -System des Carbanions. Eine interessante Ausnahme bildet Verbindung **15** mit einem Ca₄O₄-



Heterocuban-Gerüst, die in mäßiger Ausbeute durch Etherspaltung aus Calciumdiiodid und (2-Methoxyphenyl)(di-*p*-tolylphosphanyl)methyl lithium zugänglich ist. Die Calciumatome sind mit Ca-C-Bindungslängen von 259.1 pm verzerrt oktaedrisch umgeben.^[23]

Bei der Transmetallierung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink mit destilliertem Barium isoliert man Bariumbis[tris(trimethylsilylmethyl)zinkat] **16** in sehr guten Ausbeuten, wobei die Ba-C-Zn-Brücken als Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen (Ba-C 302.8 und 305.5 pm) aufgefasst werden können. Je nach Lösungsmittel vervollständigen Toluol- oder Tetrahydrofuran-Moleküle die Koordinationssphäre des weichen Metallzentrums.^[24] Die Transmetallierung bei Anwendung von Ultraschall führt zu Metallierungen der Methylengruppen und zur Bildung der zentrosymmetrischen Käfigverbindung [Ba₄Zn₆(CH₂SiMe₃)₈(CHSiMe₃)₆] **17**.^[25] In dem hier verwirklichten Ba₄Zn₂C₆-Doppelwürfel weisen die Kohlen-



stoffatome eine verzerrt oktaedrische Koordination auf. Zunehmendes Interesse finden auch Verbindungen der schweren Erdalkalimetalle mit den schweren Tetrelen wie beispielsweise in den erst jüngst strukturell charakterisierten Bariumstannaniden.^[26]

Die strukturelle Charakterisierung einfacher Dialkylstrontium- und -bariumverbindungen steht noch immer aus. Da aber mit dem zunehmenden Wissen über Synthesemöglichkeiten und Strukturen dieser Verbindungen auch ein steigendes Anwendungspotential vor allem als anionische Polymerisationsstarter zu erwarten oder in ausgewählten Fällen bereits nachgewiesen ist,^[8d, 27] stehen wir erst am Anfang einer sich rasant entwickelnden Chemie der schweren homologen Grignard-Reagentien.

- [1] V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, 24, 433–490.
- [2] M. Hogenbirk, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7302–7303.
- [3] J. J. Eisch, R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 2, Academic Press, New York, **1981**, S. 101: „The derivatives of calcium, strontium, and barium have received only sporadic attention, but recently refined preparative methods may signal promising developments, especially for the potentially useful organocalcium reagents.“
- [4] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 491–497.
- [5] M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2233–2301.
- [6] a) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11 202–11 208; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1360–1366.
- [7] a) T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036; b) D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 41–77; c) A. J. Bridgeman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2887–2893; d) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969–990.
- [8] a) K. Mashima, H. Sugiyama, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6977–6978; b) J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2300–2302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2191–2193; c) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241–242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 217–219; d) T. P. Hanusa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 329–367.
- [9] F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724–726.
- [10] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961–1962.
- [11] P. S. Tanner, R. A. Williams, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2234–2235.
- [12] M. Westerhausen, C. Birg, H. Nöth, J. Knizek, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2209–2214.
- [13] D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1996**, 15, 4971–4976.
- [14] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162–2187.
- [15] A. J. Arduengo III, F. Davidson, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, *Organometallics* **1998**, 17, 3375–3382.
- [16] M. Westerhausen, M. H. Digeser, H. Nöth, T. Seifert, A. Pfitzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6722–6725.
- [17] D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365–367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354–357.
- [18] A. Weeber, S. Harder, H. H. Brintzinger, K. Knoll, *Organometallics* **2000**, 19, 1332; siehe auch S. R. Drake, D. J. Otway, S. P. Perlepes, *Main Group Met. Chem.* **1991**, 14, 243–256.
- [19] J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2732–2734; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2658–2660.
- [20] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. Abdul Malik, M. Motevallii, R. Mösel, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 2959–2964.
- [21] a) S. Harder, M. Lutz, *Organometallics* **1997**, 16, 225–230; b) F. Feil, S. Harder, *Organometallics* **2000**, 19, 5010–5015.
- [22] M. G. Gardiner, C. L. Raston, H. Viebrock, *Chem. Commun.* **1996**, 1795–1796.
- [23] V. Knapp, G. Müller, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 187–190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 183–186.
- [24] M. Westerhausen, C. Gückel, T. Haberer, M. Vogt, M. Warchhold, H. Nöth, *Organometallics* **2001**, 20, 893–899.
- [25] M. Westerhausen, C. Gückel, P. Mayer, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2736–2739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2666–2668.
- [26] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 139–147.
- [27] S. Harder, F. Feil, A. Weeber, *Organometallics* **2001**, 20, 1044–1046.

Das Licht weist den Weg – oder: die Konformationsänderungen des Retinalchromophors im Sehpigment Rhodopsin nach Lichtanregung

Wolfgang Gärtner*

Rhodopsin, das Sehpigment der Tiere – ein Paradigma für G-Protein-gekoppelte Rezeptoren (GPCRs)

Nur wenige Moleküle kann man als biochemische „Klassiker“ bezeichnen, die auch noch ihren Weg als ausgezeichnete Beispiele in die Biochemie-Lehrbücher gemacht haben. Zu diesen ist sicherlich der Archetyp der Sehpigmente (visual pigments) zu zählen, das Rinderrhodopsin.^[1] Das starke wissenschaftliche Interesse, die Struktur und Funktion von

Rhodopsin zu verstehen, beruht nicht nur auf der faszinierenden Umwandlung absorbierten Lichts in ein biologisches Signal, sondern ist auch darin zu sehen, dass Rhodopsin als Paradigma für eine große und kontinuierlich wachsende Gruppe von Rezeptoren aus sieben transmembranen Helices dient. All diesen intrinsischen Membranrezeptoren gemeinsam ist ihre Eigenschaft, auf einen externen Reiz, wie er in anderen sensorischen (olfaktorischen und gustatorischen) Transduktionen oder in den Hormon- oder Neurotransmitter-gesteuerten Signalwegen auftritt, zu reagieren und dieses so erzeugte Signal durch die Aktivierung eines heterotrimeren G-Proteins in das Zellinnere zu übermitteln.^[2]

Die wissenschaftliche Bearbeitung der Sehpigmente begann vor mehr als einem Jahrhundert mit den Arbeiten von

[*] Prof. Dr. W. Gärtner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-3951
E-mail: gaertner@mpi-muelheim.mpg.de