

# CO<sub>2</sub>-Aktivierung an Übergangsmetallzentren: Simulation enzymatischer CO<sub>2</sub>-Fixierungs- und Transferreaktionen durch elektronenreiche (Diazadien)magnesium- und -mangan-Komplexe

Dirk Walther<sup>\*a</sup>, Uwe Ritter<sup>a</sup>, Rhett Kempe<sup>b</sup>, Joachim Sieler<sup>b</sup> und Bernd Undeutsch<sup>a</sup>

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität<sup>a</sup>,  
O-6900 Jena

Fachbereich Chemie der Universität Leipzig<sup>b</sup>,  
O-7010 Leipzig

Eingegangen am 10. Januar 1992

**Key Words:** Carbon dioxide fixation / Metal complexes / Diazadiene ligands / Carboxylation / Enzyme models

## Activation of CO<sub>2</sub> at Transition-Metal Centres: Simulation of Enzymatic CO<sub>2</sub> Fixation and Transfer Reactions by Electron-Rich (Diazadiene)magnesium and -manganese Complexes

Electron-rich diazadiene complexes of Mg and Mn can be used as model compounds for enzymatic carboxylation reactions e.g. the „dark reaction“ of the photosynthesis or in biotine-dependent CO<sub>2</sub> conversion reactions. The activity of the complexes to fix and transfer carbon dioxide strongly depends on the nature of the metal (Mg and Mn are active central atoms, other transition metals are inactive), the  $\pi$  acidity of the che-

late ligand, and the structure of the complexes. The dimeric manganese complex **IIa**, the structure of which could be determined by X-ray structure analysis, is one of the most active compounds. NMR studies reveal that the CO<sub>2</sub> transfer to substrates with active C–H bonds takes place in the coordination sphere of the metal atom. Carrier of activated CO<sub>2</sub> is the N–COO group.

Die entscheidenden Schritte, in denen CO<sub>2</sub> unter C–C-Verknüpfung in organische Materie übergeführt wird, sind in biologischen Systemen Carboxylierungs-Reaktionen, die z. B. in der „Dunkelreaktion“ des Photosynthesecyclus und bei Biotin-gesteuerten Umsetzungen ablaufen. Diese wichtigsten enzymatischen Reaktionen des Kohlendioxids besitzen vom Standpunkt der Synthesechemie, die bislang nur wenige effiziente katalytische Methoden zur C–C-Verknüpfung von CO<sub>2</sub> entwickelt hat<sup>[1]</sup>, folgende gemeinsame Merkmale:

- Beide Reaktionen sind formal Carboxylierungs-Reaktionen von Substraten mit aktiven C–H-Bindungen.
- Metall (Mg, Mn in Biotin-abhängigen Reaktionen, Mg bei D-Ribulose-1,5-bis-phosphat-(RuBP)-Carboxylase) aktivieren in vivo die Reaktion; andere Metalle wirken entweder signifikant schwächer oder überhaupt nicht<sup>[2]</sup>.
- Die Aktivierung von CO<sub>2</sub> erfolgt sehr wahrscheinlich über eine N-Carboxylat-Bildung (am Biotin bzw. Lysin 201<sup>[3]</sup>, doch werden für RuBP-Carboxylase auch Alternativen diskutiert<sup>[4]</sup>).

Über den Ablauf der CO<sub>2</sub>-Transferreaktion auf das organische Substrat und über die Rolle, die unterschiedliche Metalle im CO<sub>2</sub>-Fixierungsprozeß bzw. bei der CO<sub>2</sub>-Übertragung spielen, ist bisher wenig bekannt<sup>[1,2]</sup>.

Zwar konnten bei der Umsetzung von RMgX mit cyclischen Harnstoffen und verwandten Verbindungen XMg–Amid-Verbindungen in situ hergestellt werden, mit deren Hilfe z. T. die Carboxylierung C–H-acider Verbindungen gelang<sup>[5]</sup>, doch lieferten diese Untersuchungen naturgemäß keine Hinweise über den Ablauf der Reaktion als Funktion

unterschiedlicher Metalle und keine Aussagen über den Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Transformation.

Reversible CO<sub>2</sub>-Carrier, die in Abhängigkeit von der koordinativen Umgebung des Metall-Atoms und vom Substrat CO<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen fixieren bzw. eliminieren und damit den ersten Schritt einer Aktivierung über N-Carboxylat-Bildung simulieren, wurden von uns durch Umsetzung von (Azomethin)nickel(0)-Komplexen mit CO<sub>2</sub> erhalten, in deren Verlauf sich cyclische N-Carboxylate bilden<sup>[6]</sup>.

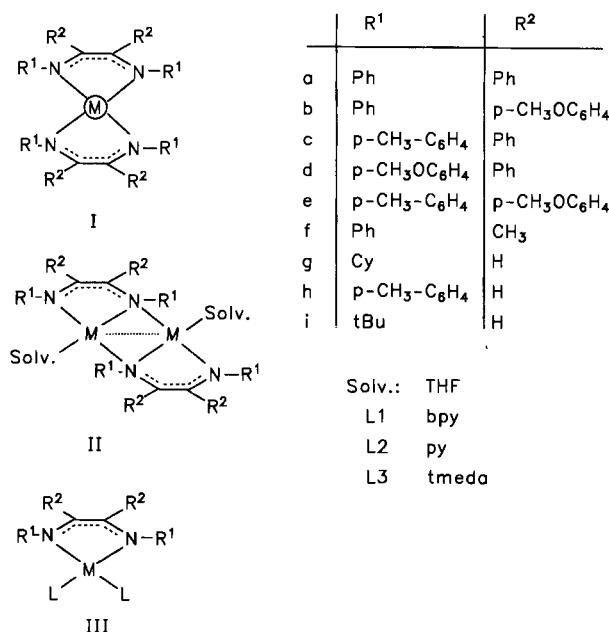
Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, niedermolekulare Modellverbindungen herzustellen, die *beide* Teilschritte der Carboxylierungs-Reaktion zu modellieren gestatten: CO<sub>2</sub>-Fixierung als N-Carboxylat und CO<sub>2</sub>-Transfer auf organische Substrate mit C–H-Bindungen.

Informationen über die koordinationschemischen Voraussetzungen, die zur Bildung CO<sub>2</sub>-aktivierender Zentren führen, sollten durch breite Variation von Metall-Atom, Diazadien-Ligand und Strukturtyp erhalten werden; NMR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen, die CO<sub>2</sub>-Transformation am Metall-Zentrum direkt zu beobachten.

## Der erste Schritt: CO<sub>2</sub>-Fixierung an elektronenreichen (1,4-Diazadien)metall-Komplexen

Schema 1 zeigt eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Metall-Komplexe. Angaben zur relativen Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Fixierung, sowie Informationen über die Verbindungen, die auch beim zweiten Schritt – der CO<sub>2</sub>-Transformation – aktiv sind, vermittelt Tab. 1.

Schema 1. Übersicht über die untersuchten (Diazadien)metall-Komplexe

Tab. 1. CO<sub>2</sub>-Fixierung und Übertragung auf Acetophenon bzw. Aceton durch elektronenreiche (Diazadien)metall-Komplexe; Verbindungen **Ih**, **Iib**, **Iic**, **Iid**, **IIIa<sup>1</sup>**, **IIIa<sup>2</sup>** und **IIIa<sup>3</sup>** mit M = Mg wurden nicht synthetisiert, obwohl nahelegt, daß sie CO<sub>2</sub>-aktiv sind

Verbind.-Typ	Verbindungen, die CO <sub>2</sub> fixieren und übertragen		Gegenüber CO <sub>2</sub> inaktive Verbindungen <sup>[a]</sup>	
	Metall	rel. Geschw. d. CO <sub>2</sub> -Fixierung <sup>[b]</sup>	Typ	Metall
<b>Ia</b>	Mg, Mn	Mg, Mn 0.27	<b>Ia</b> (ML <sub>2</sub> )	Fe <sup>[8]</sup> Co <sup>[8]</sup> Ni <sup>[7a]</sup>
<b>Ib</b>	Mg, Mn	—	(ML <sub>3</sub> )	Ti <sup>[8]</sup> V <sup>[8]</sup> Cr <sup>[8]</sup>
<b>Ic</b>	Mg, Mn	—	Cp <sub>2</sub> TiL	Ti <sup>[8]</sup>
<b>Ih</b>	Mn <sup>[10]</sup>	—	<b>Ib</b>	Ni <sup>[7a]</sup> Fe Co
<b>IIa</b>	Mg, Mn	Mg 1.0 Mn 0.63	<b>Ic</b>	Ni <sup>[7a]</sup>
<b>Iib</b>	Mn	Mn 0.17	<b>If</b>	Ni <sup>[9]</sup>
<b>Iic</b>	Mn	Mn 0.23	<b>Ig</b>	Ni <sup>[7a,b]</sup> Mn <sup>[10]</sup>
<b>Iid</b>	Mn	Mn 0.14	<b>Ih</b>	Ni <sup>[7a,c]</sup>
<b>IIIa<sup>1</sup></b>	Mn	Mn 0.21	<b>Ii</b>	Ni <sup>[7a,b]</sup> Mn <sup>[10]</sup>
<b>IIIa<sup>2</sup></b>	Mn	Mn 0.20	<b>IIa</b>	Zn
<b>IIIa<sup>3</sup></b>	Mn	—	<b>Iie</b>	Ni

<sup>[a]</sup> CO<sub>2</sub>-inaktive Verbindungen: keine CO<sub>2</sub>-Fixierung und -Übertragung. — <sup>[b]</sup> Bez. auf **IIa** (M = Mg); 1.

Erstes Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß CO<sub>2</sub>-Transferreaktionen nur mit Hilfe solcher Komplexe stattfinden, die CO<sub>2</sub> auch fixieren.

Die Fähigkeit von Komplexverbindungen mit Diazadien-Liganden, CO<sub>2</sub> zu binden und dadurch zu aktivieren, hängt in eindrucksvoller Weise von der Natur der Zentralatome ab — lediglich Magnesium- oder Mangan-Verbindungen sind aktiv, also Komplexe mit den Metallen, die in vivo Aktivoren sind.

Die CO<sub>2</sub>-Aufnahme wird aber auch durch die Natur der Diazadien-Liganden gesteuert. Unter den Mangan-Verbindungen existieren mit **Ia** — **Ih** aktive und mit **Ig** und **Ii** in-

aktive Komplexverbindungen von gleichem Strukturtyp ML<sub>2</sub>.

Durch Variation des Strukturtyps (**I**, **II** oder **III**) läßt sich die Aktivität der Mg- und Mn-Verbindungen in relativ weiten Grenzen einstellen. Komplexe der Zusammensetzung ML<sub>2</sub> werden weniger aktiv, wenn ein Diazadien-Ligand durch 1 Äquiv. 2,2'-Bipyridyl oder 2 Äquiv. Pyridin ausgetauscht wird, während der Übergang zu Verbindungen des Typs **IIa**, die durch THF-Koordination nur schwach blockierte Koordinationsstellen aufweisen, eine Reaktivitätssteigerung bewirkt.

Eine „Feinabstimmung“ kann dann durch periphere Substituenten am Chelatliganden erreicht werden, wie der Vergleich der Reihe **IIa**, **IIb**, **IIc** und **Iid** belegt.

Innerhalb des Untersuchungsfeldes wird also das Maximum der Aktivität bei den Komplexen **IIa** erreicht. Ein Vergleich zwischen Magnesium- und Mangan-Komplexen zeigt, daß Magnesium-Komplexe reaktiver sind. Das gilt sowohl für Komplexe des Typs ML<sub>2</sub> als auch für die des Typs ML. Abb. 1 gibt das Ergebnis ausgewählter Untersuchungen dazu wieder.

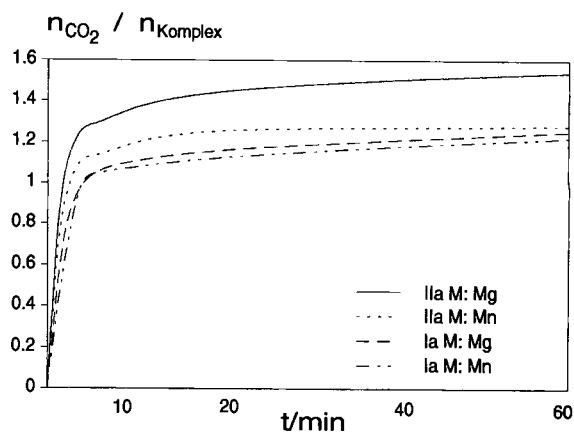


Abb. 1. Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Fixierung ausgewählter Diazadien-Komplexe;  $n_{\text{CO}_2}/n_{\text{Komplex}}$ : Zahl der Äquiv. fixiertes CO<sub>2</sub>/Äquiv. Komplex

Die Bildung der N-Carboxylate kann im IR-Spektrum anhand einer breiten CO<sub>2</sub>-Bande bei  $\tilde{\nu} = 1610 - 1640 \text{ cm}^{-1}$  erkannt werden. Die Verbindungen sind isolierbar. Während Mg-Komplexe mit den in Tab. 1 untersuchten Liganden sowohl als Diazadien-Komplexe ML und ML<sub>2</sub> als auch als N-Carboxylate diamagnetisch sind, ändern die Mn-Komplexe ( $\mu_{\text{eff}} \approx 3 \text{ B.M.}$ ) bei der Carboxylat-Bindung ihr magnetisches Verhalten. Mit  $\mu_{\text{eff}} = 5.9 \text{ B.M.}$  bilden sich high-spin-Mn<sup>(II)</sup>-Komplexe.

### Struktur von **IIa**(Mn)

Da Verbindungen des Typs **IIa** die aktivsten CO<sub>2</sub>-fixierenden Komplexe darstellen, war es von besonderem Interesse, deren Struktur aufzuklären. Für die Mangan-Verbindung gelang die Züchtung von Einkristallen aus THF. Die Verbindung hat im festen Zustand einen Paramagnetismus von  $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \text{ B.M.}$

Die Numerierung der Atome und das Strukturprinzip ist aus Abb. 2 ersichtlich. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur (Stereopaar).

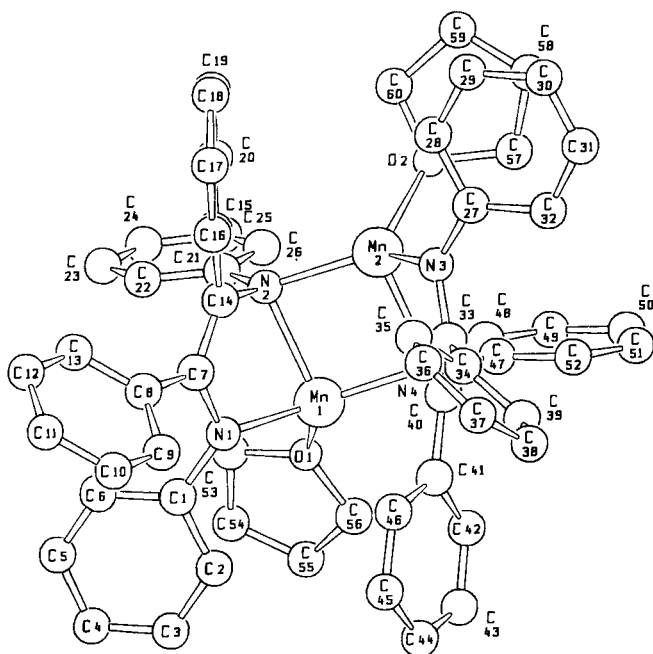


Abb. 2. Strukturprinzip von **IIa(Mn)** und Numerierung der Atome; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn(1)–Mn(2) 2.935(1), Mn(1)–N(1) 2.040(6), Mn(2)–N(2) 2.076(5), Mn(2)–N(3) 2.031(4), Mn(1)–N(2) 2.240(6), Mn(2)–N(4) 2.219(6), Mn(1)–N(4) 2.066(5), Mn(2)–O(2) 2.105(5), Mn(1)–O(1) 2.120(4), N(3)–C(33) 1.363(9), N(1)–C(7) 1.41(1), N(4)–C(40) 1.479(7), N(2)–C(14) 1.460(8), C(33)–C(40) 1.384(9), C(7)–C(14) 1.35(1); N(1)–Mn(1)–O(1) 106.1(2), N(3)–Mn(2)–O(2) 108.1(2), N(1)–Mn(1)–N(2) 79.8(2), N(3)–Mn(2)–N(2) 129.5(2), N(1)–Mn(1)–N(4) 133.9(2), N(3)–Mn(2)–N(4) 81.4(2), N(2)–Mn(1)–N(4) 93.8(2), N(2)–Mn(2)–N(4) 94.2(2), Mn(1)–N(2)–Mn(2) 85.6(2), Mn(1)–N(4)–Mn(2) 86.4(2)

Der dimere Komplex wird gebildet, indem jeweils ein Stickstoff-Atom der Benzilbis(phenylimin)-Liganden [N(2) und N(4)] als Brückenatom fungieren. Die vierte Koordinationsstelle am Mangan-Atom wird durch ein Sauerstoff-Atom von THF besetzt. Die Atome Mn(1), Mn(2), N(2) und N(4) bilden ein fast regelmäßiges Quadrat (Winkelsumme

359.9°, maximale Abweichung von der Ausgleichsebene 0.004 Å). Gegenüber dieser Ebene bilden die Ebenen mit den Atomen Mn(1), O(1), N(1) bzw. Mn(2), O(2), N(3) Diederwinkel von 64.4 bzw. 68.6°. Die Koordination der beiden Mangan-Atome ist somit verzerrt tetraedrisch. Die beiden Tetraeder sind über die Brücken-Stickstoff-Atome kantenverknüpft. Zwischen beiden Metall-Atomen bestehen bindende Wechselwirkungen (Mn–Mn-Abstand 2.935 Å).

Die unterschiedlichen Funktionen der Stickstoff-Atome im Komplex **IIa** zeigen sich auch in den Bindungsabständen: Die nicht verbrückten Donorgruppen N(1) und N(3) weisen kurze Mn–N-Abstände 2.040 bzw. 2.031 Å auf, die beiden verbrückenden N-Atome N(2) und N(4) zeigen mit 2.071 und 2.229 Å deutlich längere Abstände zu den Zentralatomen. Auch die C–N-Abstände sind unterschiedlich: kurzen Abständen von N(1) und N(3) (1.384 Å) stehen signifikant längere in den verbrückenden Azomethin-Gruppen von N(2) und N(4) (1.470 Å) gegenüber, diese Stickstoff-Atome besitzen also stärkeren „Amid-Charakter“. Somit erhält der dimere Mangan-Komplex Zentren unterschiedlich hoher Reaktivität: Neben den beiden durch THF nur relativ schwach blockierten Koordinationsstellen der Zentralatome sind möglicherweise die Mn(1)–N(2)–Mn(2)- und Mn(1)–N(4)–Mn(2)-Bindungen besonders reaktiv.

### Der zweite Schritt: CO<sub>2</sub>-Transformation unter Carboxylierung von C–H-Bindungen

Wie Tab. 1 ausweist, sind alle Komplexverbindungen, die CO<sub>2</sub> fixieren, auch in der Lage, dieses CO<sub>2</sub> auf Acetophenon oder Aceton zu übertragen (Schema 2).

Schema 2. Carboxylierung organischer Substrate

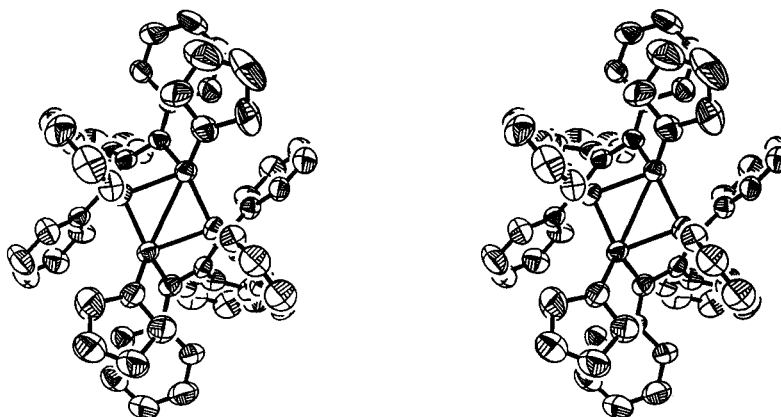
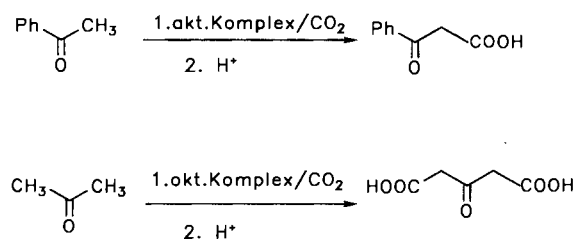


Abb. 3. Molekülstruktur (Stereopaar) von **IIa(Mn)**

Im letzteren Fall erfolgt sogar eine Dicarboxylierung. Die Reaktionen finden bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen in THF oder DMF statt und können sowohl mit den isolierten *N*-Carboxylaten als auch in situ durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in Lösungen aktiver Metall-Komplexe, sowie durch nachfolgende Zugabe des Substrats durchgeführt werden. Die relative Geschwindigkeit der Carboxylierungs-Reaktion von Aceton mit ausgewählten aktiven Mn-Komplexen ist in Abb. 4 wiedergegeben.

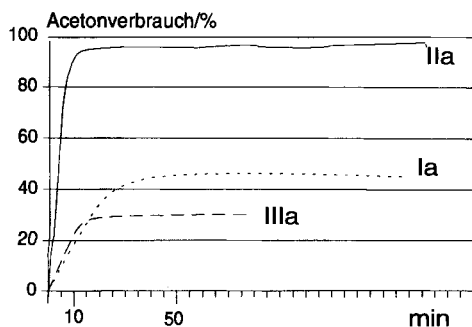


Abb. 4. Geschwindigkeit der Carboxylierung von Aceton mit (Diazadien)mangan-Komplexen

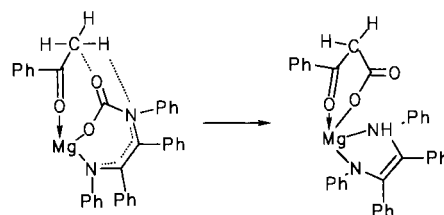
Daraus geht hervor, daß **IIa** nicht nur im CO<sub>2</sub>-Fixierungsschritt die aktivste Verbindung ist, sondern daß auch deren *N*-Carboxylat CO<sub>2</sub> am schnellsten und vollständig transformiert. **IIa** hat bei Raumtemperatur CO<sub>2</sub> nach ca. 10 min praktisch vollständig auf Aceton übertragen. Auch für die anderen untersuchten Systeme (Abb 4) gilt, daß die CO<sub>2</sub>-Fixierungsaktivität und Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Übertragung korrelieren. <sup>13</sup>C-NMR-Messungen am Mg-Komplex **IIa** ergaben die für eine unsymmetrische Struktur zu erwartende Anzahl von 18 Signalen, die mit einer dimeren Struktur, ähnlich der des Mn-Komplexes **IIa**, im Einklang steht. Bei der Bildung des *N*-Carboxylats verändern diese Signale nur wenig ihre Lage. Ein neues Signal bei  $\delta = 164.7$  läßt sich der gebildeten COO-Gruppe zuordnen. Während freies Acetophenon im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta = 25.7$  und 197 die Signale der CH<sub>3</sub>- und C=O-Kohlenstoff-Atome zeigt, die sich bei Wechselwirkung mit **IIa** nur unwesentlich nach  $\delta = 25.3$  und 203 verschieben, erfolgt eine schnelle Reaktion des Acetophenons mit dem *N*-Carboxylat, als deren Ergebnis die neuen Signale bei  $\delta = 33$  (CH<sub>2</sub>-Gruppe), 166 und 169.8 (C=O- und COO-Gruppe) erscheinen.

Daß sich aus der CH<sub>3</sub>-Gruppe von Acetophenon (Singulett bei  $\delta = 2.6$ ) eine CH<sub>2</sub>-Gruppierung gebildet hat, wird auch aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennbar. Das bei  $\delta = 3.48$  erscheinende Singulett entspricht in Lage und Intensität (2H) dieser Gruppe, während die Lage der Signale für die Phenyl-Protonen des Substrats nur unwesentlich verändert wird und deren Intensität (5H) konstant bleibt.

Somit wird am Metall-Atom durch die Reaktion des *N*-Carboxylats mit koordiniertem Acetophenon das Anion der Benzoylessigsäure aufgebaut – ein Vorgang, der durch Schema 3 illustriert werden kann: Im ersten Schritt tritt das Substrat in eine (schwache) koordinative Wechselwirkung mit dem Zentralatom, wodurch eine sterisch günstige An-

ordnung für den Protonen-Transfer von der CH<sub>3</sub>-Gruppe zum benachbarten Stickstoff-Atom der N–COO-Gruppe erreicht wird. Beim Übergang des Protons zum N-Atom der Carbamat-Gruppe wird dieses Atom zunehmend positiviert, während die CH<sub>3</sub>-Gruppe in die negativierte CH<sub>2</sub>-Gruppe übergeht. Beide Effekte begünstigen die C–C-Verknüpfung zwischen der COO- und der CH<sub>2</sub>-Gruppe (Schema 3).

Schema 3. Vorstellungen zum Ablauf der Reaktion zwischen Metall–*N*-Carboxylat und Acetophenon



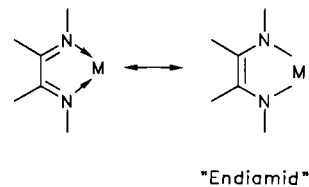
Das Ergebnis dieser Umordnung ist die Ausbildung eines Chelatsechsrings am Metall-Komplex, der das Anion der Benzoylessigsäure enthält und dessen Bildung thermodynamisch begünstigt ist.

Auch für die Carboxylierung von Aceton kann die Bildung der CH<sub>3</sub>–CO–CH<sub>2</sub>–COO-Gruppierung <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch am Metall-Zentrum nachgewiesen werden, (CH<sub>3</sub>:  $\delta = 32$ ; CH<sub>2</sub>:  $\delta = 30$ ; CO:  $\delta = 187.4$ ; COO:  $\delta = 167$ ).

## Diskussion

Die Frage, warum bestimmte (Diazadien)metall-Komplexe CO<sub>2</sub> aktivieren, andere Komplexe aber inaktiv sind, läßt sich mit den vorliegenden Ergebnissen plausibel klären. Offensichtlich ist nur das Strukturelement gegenüber CO<sub>2</sub>-Insertion aktiv, das ein Diazadien überwiegend in der „Endiamid“-Form gebunden enthält (Schema 4). Das wird erreicht, wenn einerseits  $\pi$ -acide Liganden und andererseits möglichst elektropositive Metalle verwendet werden.

Schema 4. „Endiamid“-Struktur der aktiven Komplexe



Variationen des Strukturtyps und Substituentenänderungen an der Peripherie bewirken dann eine Verstärkung oder Abschwächung der Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub>, ohne das prinzipielle Reaktionsmuster zu verändern, solange durch Ausbildung der „Endiamid“-Struktur das Stickstoff-Atom der *N*-Carboxylat-Gruppe genügend negativiert ist. Daß Magnesium-Komplexe aktiver als Mangan-Verbindungen gleichen Strukturtyps sind, kann durch die geringere Elektronegativität des Magnesiums im Vergleich zum Mangan erklärt werden. Beide Metalle sind übrigens oxophil und

begünstigen dadurch auch die Koordination von CO-Gruppen der Substrate, die außerdem bei Verbindungen des Typs **II** besser zu realisieren ist, als bei Komplexen des Typs **I** oder **III**, deren Koordinationsstellen stärker blockiert sind.

### Vergleich zwischen Modellreaktion und enzymatischer Umsetzung

Folgende gemeinsame Merkmale treten beim Vergleich der hier beschriebenen Modellreaktion mit den enzymatischen Umsetzungen auf:

1. Aktivierungsschritt für Kohlendioxid ist in beiden Fällen eine *N*-Carboxylat-Bindung.
2. Mangan ist das Metall, das am stärksten aktivierend wirkt, Mangan hat ebenfalls eine signifikante, aber schwächer ausgeprägte Aktivatorfunktion.
3. Der CO<sub>2</sub>-Transfer erfolgt in beiden Fällen als Carboxylierungs-Reaktion aktivierter C–H-Bindungen.

Unterschiede bestehen vor allem in der Energiezuführung: Während durch Beteiligung von ATP im enzymatischen Prozeß extern Energie zugeführt wird, wird in den hier beschriebenen Systemen Energie intern im Komplex gespeichert („elektronenreiche Diazadien-Systeme“). Außerdem arbeiten die Modellsysteme in aprotischem Milieu, und liefern erst durch Hydrolyse die freien Carbonsäuren.

Die Reaktion mit SO<sub>2</sub> offenbart möglicherweise noch eine weitere interessante Gemeinsamkeit zwischen Modell- und Enzymreaktion. Da bekannt ist, daß SO<sub>2</sub> häufig vergiftend auf enzymatische Umsetzungen wirkt, wurden auch die Umsetzungen der aktiven Komplexe mit SO<sub>2</sub> untersucht. Sie zeigen, daß SO<sub>2</sub> stärker als CO<sub>2</sub> fixiert wird, und die Komplexverbindungen danach gegenüber CO<sub>2</sub> inaktiv sind. Mischungen von SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> reagieren ausschließlich unter SO<sub>2</sub>-Insertion. SO<sub>2</sub> „vergiftet“ also irreversibel das Modellsystem.

Komplexverbindungen des Typs **I**–**III** weisen im übrigen dem Metall eine stärker selektierende Funktion zu, als sie in einigen Enzymen besteht. So ist die relative Carboxylase-Aktivität in *Rhodospirillum rubrum* in Abhängigkeit vom Metall durch die Reihe Mg: 3.5; Mn: 1.43; Fe: 0.6; Co = Ni: 0 gekennzeichnet, während in Ribulose-Carboxylase der Sojabohne sowohl Ni als auch Co ebenfalls aktivierend wirken können<sup>[2a]</sup>.

Die Arbeit wurde durch das *Max-Planck-Institut für Kohleforschung*, Mülheim/Ruhr (Direktor: Prof. Dr. G. Wilke) im Rahmen eines Kooperationsvertrages (Arbeitsgruppe CO<sub>2</sub>-Chemie) gefördert. Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

**Allgemeine Arbeitstechnik und Analytik:** Viele der untersuchten Komplexverbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Deshalb wurden alle Reaktionen unter reinstem Argon als Schutzgas durchgeführt und die verwendeten Lösungsmittel (THF, Diethylether, Benzen) vor der Verwendung mit Natrium/Benzophenon von Wasser und Sauerstoff befreit. DMF wurde vor der Verwendung mit Molekularsieb (4 Å) und durch anschließende Destillation gereinigt. Die Liganden wurden nach Lit.<sup>[11]</sup> und mo-

difizierten Vorschriften hergestellt. — GC: CROMATRON MGC 4000 (Cromatron Berlin); Säule: COATING CP-SIL 5CB DF = 0.25. — IR: Spektrometer Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena); KBr-Scheiben mit Nujol-Verreibung bzw. KBr-Küvetten (Schichtdicke 0.1 mm). — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: AC 200 F (Fa. Bruker). — Elementaranalysen: Metallwerte komplexometrisch, C,H,N-Werte durch Verbrennung.

#### Synthesevorschriften

**Ia(Mn):** 4.50 g (12.5 mmol) Benzilbis(phenylimin) werden in 100 ml THF mit 2 g Na 12 h geschüttelt und nachfolgend durch Kieselgur filtriert. Zu dieser Lösung werden 1.57 g (12.5 mmol) Mangan(II)-chlorid und weitere 4.50 g (12.5 mmol) Benzilbis(phenylimin) gegeben; anschließend wird die Lösung 24 h geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgur filtriert und das THF i. Vak. bis zur Trockene entfernt. Der Rückstand wird in Benzen aufgenommen und erneut durch Kieselgur filtriert. Nach dem Abdestillieren des Benzens i. Vak. wird der Rückstand mit Ether aufgenommen. Die ausfallenden Kristalle werden i. Vak. getrocknet; Ausb. 4.74 g (49%). — Magnetisches Moment:  $\mu_{\text{eff}} = 2.91$  B.M.

C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>MnN<sub>4</sub> (774.9) Ber. Mn 7.09 N 7.23  
Gef. Mn 7.16 N 7.31

**Ia(Mg):** Synthesevorschrift: Siehe **Ia(Mn)**; aus 9.00 g (25.0 mmol) Benzilbis(phenylimin) und 1.19 g (12.5 mmol) MgCl<sub>2</sub>; Ausb. 5.02 g (54%). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF):  $\delta = 155.13, 155.0$  (C–N=); 142.9, 142.8 (C=N); 138.8, 136.2, 135.7, 135.6, 133.1, 132.3, 132.4, 130.6, 127.3, 127.18, 124.1, 124.03 (Phenyl-C).

C<sub>52</sub>H<sub>40</sub>MgN<sub>4</sub> (744.3) Ber. Mg 3.27 N 7.53  
Gef. Mg 3.22 N 7.61

**IIa(Mn):** 11.5 g (31.9 mmol) Benzilbis(phenylimin) werden in 200 ml THF mit 5 g Na 12 h geschüttelt und nachfolgend durch Kieselgur filtriert. Zur filtrierten Lösung werden 4.02 g (31.9 mmol) Mangan(II)-chlorid gegeben. Anschließend wird die Lösung weitere 24 h geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgur filtriert und das THF i. Vak. bis zur Trockene entfernt. Extrahieren des Rückstandes mit Benzen bei Raumtemperatur, erneutes Filtrieren durch Kieselgur und Abdestillation des Benzens i. Vak. liefern einen rotbraunen Rückstand, der in 100 ml Ether aufgenommen wird. Nach kurzer Zeit fallen rotbraune Kristalle aus. Nach der Filtration wird mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Einkristalle erhält man durch langsames Auskristallisieren des Komplexes aus einer gesättigten THF-Lösung. Die erhaltenen braunen Kristalle sind sehr luftempfindlich; Ausb. 10.3 g (58%). — Magnetisches Moment:  $\mu_{\text{eff}} = 2.9$  B.M. — IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3030$  cm<sup>-1</sup>, 3016 (=C–H), 1598 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF) (paramagnetische Substanz):  $\delta = 1.75$  (br., 3-, 4-H von THF), 3.60 (br., 2-, 5-H von THF), 6.5–7.3 (br., Phenyl-H).

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (559.0) Ber. Mn 9.83 N 5.01  
Gef. Mn 9.75 N 4.96

**Röntgenstrukturanalyse von IIa(Mn):** Kristalldaten und Einzelheiten der Röntgenstrukturanalyse sind in Tab. 2, die Atomparameter in Tab. 3, ausgewählte Bindungsabstände in Abb. 2 zusammengestellt. Alle Berechnungen wurden mit den Programmen SHELX-86 und SHELX-76<sup>[12]</sup> durchgeführt. Die Messung erfolgte mit einem HUBER-Diffraktometer.

**IIa(Mg):** Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 10.0 g (27.8 mmol) Benzilbis(phenylimin) und 2.60 g (27.8 mmol) MgCl<sub>2</sub>; Ausb. 9.50 g (65%). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF):  $\delta = 1.74$  (3-, 4-H von THF), 3.55 (2-, 5-H von THF), 6.3–7.1 (m, Phenyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF):  $\delta = 147.5, 145.9$  (C–N); 139.1, 138.0 (C=N); 131.0, 130.1,

Tab. 2. Kristalldaten von **IIa(Mn)**<sup>[a]</sup>

Formel:  $C_{60}H_{56}Mn_2N_4O_2$ ; Molmasse 974.9; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe:  $P2_1/c$ ;  $a = 13.804(3)$ ,  $b = 13.600(3)$ ,  $c = 34.176(10)$  Å;  $\beta = 110.55(3)^\circ$ ;  $V = 6007.7$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.08$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.78$  cm<sup>-1</sup>; Kristallgröße  $0.2 \times 0.2 \times 0.35$  mm;  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ; Scan-Art:  $\omega/2\theta$ ;  $hkl$ -Bereich:  $+15, +15, \pm 37$ ; Reflexe: gemessen: 10346, beobachtet: 9887 ( $I > 2\sigma_I$ ); Verfeinerung: Mn, C, O anisotrop; H isotrop; Zahl der Parameter: 704;  $R = 0.071$ ;  $R_w = 0.074$ ; max. Restelektronendichte:  $0.6$  e/Å<sup>3</sup>

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56082, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter  $U(\text{eq})$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für **IIa(Mn)**;  $U(\text{eq})$  ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	u(eq)
Mn(1)	2452(1)	7968(1)	1575(1)	54(1)
Mn(2)	1063(1)	6315(1)	1549(1)	54(1)
N(1)	1746(4)	9275(4)	1596(2)	58(2)
N(2)	1467(4)	7523(4)	1945(1)	50(2)
C(1)	2262(5)	10157(5)	1665(2)	53(3)
C(2)	2866(6)	10411(6)	1430(2)	68(3)
C(3)	3460(6)	11248(7)	1518(3)	81(4)
C(4)	3494(7)	11876(7)	1840(3)	90(4)
C(5)	2890(7)	11613(7)	2066(3)	96(5)
C(6)	2300(6)	10801(5)	1985(2)	70(3)
C(7)	814(5)	9129(5)	1668(2)	48(3)
C(8)	68(5)	9941(5)	1565(2)	61(3)
C(9)	-153(6)	10465(6)	1186(3)	74(4)
C(10)	-850(7)	11224(7)	1091(3)	97(4)
C(11)	-1313(7)	11539(7)	1365(3)	93(5)
C(12)	-1087(7)	11057(6)	1741(3)	89(4)
C(13)	-401(6)	10283(6)	1834(3)	72(3)
C(14)	635(5)	8248(5)	1813(2)	53(3)
C(15)	-364(5)	7855(5)	1817(2)	52(3)
C(16)	-1320(6)	8138(6)	1531(2)	73(3)
C(17)	-2221(6)	7686(8)	1543(3)	93(4)
C(18)	-2204(7)	6999(8)	1823(3)	91(5)
C(19)	-1277(7)	6715(6)	2112(3)	82(4)
C(20)	-372(6)	7130(5)	2103(2)	64(3)
C(21)	2139(5)	7562(5)	2370(2)	55(3)
C(22)	2136(6)	8324(6)	2628(2)	69(3)
C(23)	2851(8)	8359(8)	3041(3)	98(5)
C(24)	3554(7)	7618(9)	3185(3)	100(5)
C(25)	3554(7)	6840(8)	2930(3)	90(4)
C(26)	2858(5)	6820(6)	2530(2)	66(3)
N(3)	-11(4)	6203(4)	965(2)	53(2)
N(4)	2048(4)	6756(4)	1187(2)	50(2)
C(27)	-800(5)	5515(5)	841(2)	54(3)
C(28)	-1334(6)	5272(6)	1095(2)	76(4)
C(29)	-2056(7)	4545(7)	1008(3)	100(5)
C(30)	-2289(7)	3998(7)	636(3)	94(4)
C(31)	-1773(7)	4237(6)	383(3)	84(4)
C(32)	-1055(6)	4974(5)	460(2)	67(3)
C(33)	259(5)	6786(4)	695(2)	50(3)
C(34)	-559(5)	7114(5)	295(2)	58(3)
C(35)	-1471(6)	7472(6)	317(2)	71(3)
C(36)	-2206(7)	7834(7)	-41(3)	105(5)
C(37)	-2061(9)	7845(7)	-408(3)	110(5)
C(38)	-1169(9)	7457(7)	-445(2)	95(5)
C(39)	-414(7)	7079(6)	-87(2)	78(4)
C(40)	1265(5)	7116(5)	794(2)	49(3)
C(41)	1618(5)	7920(5)	602(2)	53(3)
C(42)	2612(6)	7905(6)	575(2)	78(4)
C(43)	2976(8)	8652(7)	400(3)	99(5)
C(44)	2388(8)	9450(7)	247(3)	98(5)
C(45)	1421(7)	9520(6)	274(2)	76(4)
C(46)	1058(6)	8751(5)	451(2)	64(3)

Tab. 3 (Fortsetzung)

	x	y	z	u(eq)
C(47)	2638(5)	5942(5)	1156(2)	50(3)
C(48)	3497(6)	5671(6)	1518(2)	70(3)
C(49)	4072(7)	4860(7)	1490(3)	99(5)
C(50)	3839(8)	4275(6)	1137(3)	99(5)
C(51)	3002(8)	4558(6)	795(3)	83(4)
C(52)	2424(6)	5346(5)	810(2)	63(3)
O(1)	4056(3)	8203(4)	1890(2)	75(2)
O(2)	1352(4)	4895(4)	1809(2)	78(2)
C(53)	4441(6)	8723(7)	2294(2)	86(4)
C(54)	5412(8)	9176(9)	2304(3)	116(5)
C(55)	5634(8)	8829(8)	1954(4)	130(7)
C(56)	4837(7)	8196(9)	1706(3)	125(6)
C(57)	1405(8)	4062(6)	1550(3)	97(5)
C(58)	706(10)	3362(9)	1605(4)	136(7)
C(59)	582(13)	3576(11)	1994(5)	190(11)
C(60)	1012(10)	4517(9)	2124(3)	127(6)
O(4)	4609(7)	2207(8)	4236(3)	169(6)
C(61)	4793(13)	1210(11)	4143(5)	168(10)
C(62)	4870(15)	738(12)	4535(6)	208(12)
C(63)	4306(19)	1355(16)	4743(7)	254(16)
C(64)	4141(14)	2189(13)	4546(5)	181(11)
O(3)	5096(15)	1276(20)	665(9)	368(17)
C(65)	5949(24)	1193(31)	526(9)	322(21)
C(66)	6377(16)	184(23)	646(10)	227(17)
C(67)	6021(19)	-68(17)	952(9)	228(15)
C(68)	5364(20)	607(23)	1006(6)	200(13)

129.1, 128.8, 128.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.0, 125.4, 120.6, 118.1, 116.4, 115.8 (Phenyl-C).

$C_{34}H_{36}MgN_2O_2$  (528.3) Ber. Mg 4.60 N 5.30  
Gef. Mg 4.64 N 5.53

**IIIa<sup>1</sup>(Mn) – IIIa<sup>3</sup>(Mn)** werden in THF hergestellt. Dazu werden 5.00 g (8.94 mmol) **IIa(Mn)** mit 1.39 g (8.94 mmol) 2,2'-Dipyridyl bzw. 1.41 g (17.9 mmol) Pyridin bzw. 0.79 g (9.84 mmol) tmeda in 100 ml THF gelöst. Die Mischungen werden 12 h geschüttelt und gegebenenfalls durch Kieselgur filtriert.

**Ib(Mn):** Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mn)**; aus 1.57 g (12.5 mmol)  $MnCl_2$  und 10.5 g (25.0 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzilbis(phenylimin); Ausb. 4.70 g (42%).

$C_{56}H_{48}MnN_4O_4$  (894.9) Ber. Mn 6.03 N 6.26  
Gef. Mn 5.98 N 6.15

**Ib(Mg):** Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mg)**.

**Ic(Mn):** Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mn)**.

**Ic(Mg):** Arbeitsvorschrift: Siehe **Ia(Mg)**.

**IIb(Mn):** Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 0.30 g (2.38 mmol)  $MnCl_2$  und 1.04 g (2.38 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzilbis(phenylimin); Ausb. 0.81 g (55%).

$C_{36}H_{40}MnN_2O_4$  (619.04) Ber. Mn 8.87 N 4.52  
Gef. Mn 8.76 N 4.45

**IIc(Mn):** Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 1.57 g (12.5 mmol)  $MnCl_2$  und 4.53 g (12.5 mmol) Benzilbis(4-methylphenylimin); Ausb. 2.87 (38%).

$C_{36}H_{40}MnN_2O_2$  (587.04) Ber. Mn 9.36 N 4.77  
Gef. Mn 9.26 N 4.65

**IId(Mn):** Arbeitsvorschrift: Siehe **IIa(Mn)**; aus 0.30 g (2.38 mmol)  $MnCl_2$  und 1.04 g (2.38 mmol) Benzilbis(4-methoxyphenylimin); Ausb. 0.91 g (62%).

$C_{36}H_{40}MnN_2O_4$  (619.04) Ber. Mn 8.87 N 4.52  
Gef. Mn 8.77 N 4.42

**IIa(Zn):** 8.00 g (22.3 mmol) Benzilbis(phenylimin) werden in 200 ml THF mit 4 g Na 12 h geschüttelt und nachfolgend durch Kieselgur filtriert. Zur filtrierten Lösung werden 3.03 g (22.3 mmol) Zink(II)-chlorid gegeben. Anschließend wird die Lösung weitere 24 h geschüttelt. Die Lösung wird durch Kieselgur filtriert und das THF i. Vak. bis zur Trockene entfernt. Der orange Rückstand wird in 100 ml Ether aufgenommen. Nach kurzer Zeit fällt eine gelbe, feinkristalline Substanz aus. Nach der Filtration wird mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet; Ausb. 6.47 g (51%). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 1.74 (3-, 4-H von THF), 3.55 (2-, 5-H von THF), 6.4–7.1 (m, Phenyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 147.4, 145.7 (C–N); 139.2, 138.1 (C=N); 131.0, 130.1, 129.1, 128.6, 128.4, 128.3, 127.8, 127.7, 127.6, 125.4, 120.6, 118.3, 116.4, 115.8 (Phenyl-C).

C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Zn (569.5) Ber. N 4.92 Zn 11.48

Gef. N 4.87 Zn 11.36

**Messung der Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Fixierung:** Die Messung der Geschwindigkeit der CO<sub>2</sub>-Fixierung an den in Abb. 1 dargestellten 1,4-Diazadien-Komplexen erfolgte in Toluol. Die Konzentration der Komplexlösung betrug jeweils 0.002 M. Es erfolgte eine zeitabhängige Messung der Kohlendioxid-Abnahme in einer geschlossenen Apparatur mit automatischem Druckausgleich. Die Anlage wurde mit 22.5 °C konstant temperiert.

**Messung der Geschwindigkeit der Carboxylierung von Aceton:** Die Messung erfolgte bei 20 °C in DMF durch head-space-GC mit quantitativer Bestimmung des Aceton-Gehaltes im Gasraum (Hexan als Standard).

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung der CO<sub>2</sub>-Addukte:** Der entsprechende Komplex wird in THF gelöst und die Lösung bei 0 °C mit CO<sub>2</sub> gesättigt. Nach 30 min. Reaktion bei Raumtemperatur wird das THF abdestilliert. Man erhält das CO<sub>2</sub>-Produkt als hellgelbes Pulver.

**Reaktion von IIa(Mn) mit CO<sub>2</sub> zu [(Bda)Mn(THF)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>1,2</sub>]** [Bda: Benzilbis(phenylimin)]: Ausb. 86% (bez. auf IIa). — Magnetisches Moment: μ<sub>eff</sub> = 5.9 B.M. — IR (Nujol): ν̄ = 1616 cm<sup>-1</sup> (s, C=O), 1630 (sh, s, C=O), 1660 (sh, m, C=O).

C<sub>35,2</sub>H<sub>36</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>4,4</sub> (611.8) Ber. Mn 8.97 N 4.58

Gef. Mn 9.2 N 4.73

**Reaktion von IIa(Mg) mit CO<sub>2</sub> zu [(Bda)Mg(THF)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub>]:** Ausb. 82% (bez. auf IIa). — IR (THF): ν̄ = 1597 cm<sup>-1</sup> (s, C=C), 1632 (br. s, C=O), 1655 (s, C=O). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 164.7 (COO).

C<sub>35,5</sub>H<sub>36</sub>MgN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (594.3) Ber. Mg 4.09 N 4.71

Gef. Mg 4.25 N 4.83

**Reaktion von Ia(Mn) mit CO<sub>2</sub> zu [(Bda)<sub>2</sub>Mn(CO<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub>]:** Ausb. 89% (bez. auf Ia). — Magnetisches Moment: μ<sub>eff</sub> = 5.81 B.M.

C<sub>53,2</sub>H<sub>40</sub>MnN<sub>4</sub>O<sub>2,4</sub> (827.7) Ber. Mn 6.64 N 6.77

Gef. Mn 6.71 N 7.1

**Reaktion von Ia(Mg) mit CO<sub>2</sub> zu [(Bda)<sub>2</sub>Mg(CO<sub>2</sub>)<sub>1,2</sub>]:** Ausb. 84% (bez. auf Ia). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 164.0 (COO).

C<sub>53,2</sub>H<sub>40</sub>MgN<sub>4</sub>O<sub>2,4</sub> (797.1) Ber. Mg 3.05 N 7.03

Gef. Mg 2.98 N 6.71

**Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reaktion der CO<sub>2</sub>-Addukte mit organischen Substraten:** Der verwendete Komplex (5.0 mmol) wird in DMF (25 ml) gelöst. Bei –10 °C wird in diese Lösung CO<sub>2</sub> bis zum Farbumschlag eingeleitet. Danach wird die Reaktionsmischung noch 30 min bei Raumtemperatur stehengelassen. In diese Lösung werden anschließend unter CO<sub>2</sub> 5.0 mmol Acetophenon bzw. 2.5 mmol Aceton gegeben. Nach 12 h wird i. Vak. vom Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wird mit Ether gewaschen.

Man erhält eine blaßgelbe Substanz. Die Reaktion kann in gleicher Weise auch durch Verwendung der isolierten *N*-Carboxylate erfolgen.

**Reaktion von IIa(Mg)/CO<sub>2</sub> mit Acetophenon:** Ausb. 66% (bez. auf Acetophenon). — IR (THF): ν̄ = 1597 cm<sup>-1</sup> (s, C=C), 1672 (sh, s, C=O), 1682 (br. s, C=O), 1696 (sh, s, C=O). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 3.55 (2H, CH<sub>2</sub>); 8.05, 7.5 (5H, Phenyl-H); 6.6, 7.0 (Phenyl-Ligand-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 169.8 (COO), 165.99 (C=O), 33.6 (CH<sub>2</sub>), 118–151 (Ligand-C).

**Reaktion von IIa(Mg)/CO<sub>2</sub> mit Aceton:** Ausb. 52% (bez. auf Aceton). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>7</sub>]DMF): δ = 187.4 (C=O), 165.1 (COO), 118–150 (Ligand-C), 32.09 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>3</sub>).

**Benzoylessigsäure:** Das Produkt der Umsetzung von Acetophenon mit dem verwendeten Komplex (Tab. 1) und CO<sub>2</sub> wird nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels DMF bei 0 °C mit 2proz. HCl hydrolysiert. Die Mischung wird mit 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden 4mal mit je 50 ml 10proz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Die wäßrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wird — nach Extraktion von Resten organischer Verunreinigungen mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> — vorsichtig bis zur sauren Reaktion mit HCl versetzt. Anschließend wird die entstandene Benzoylessigsäure 5mal mit je 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt, der entstandene Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und aus Benzen/Petrolether (5:1) umkristallisiert. Ausb. an isolierter Benzoylessigsäure je nach verwendetem Komplex 45–68%. — Schmp. 103 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 4.07 (CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 193.8 (COO), 169.2 (C=O), 46.0 (CH<sub>2</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (164.2) Ber. C 65.85 H 3.07 Gef. C 65.7 H 3.0

**Acetondicarbonsäure:** Alle Operationen erfolgen in Analogie zur Herstellung von Benzoylessigsäure, ausgehend von 5.0 mmol der Komplexverbindung (Tab. 1) in 25 ml DMF und 2.5 mmol Aceton. Ausb. an isolierter Acetondicarbonsäure je nach verwendetem Komplex 42–58%. — Schmp. 138 °C (Zers.). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 167.3 (COO), 200.6 (C=O).

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> (146.1) Ber. C 41.10 H 4.14 Gef. C 41.0 H 4.1

- [1] [1a] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681–698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661. — [1b] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135–174. — [1c] H. M. Aresta, G. Forti (Hrsg.), *Carbon Dioxide as a Source of Carbon*, Reidel, Dordrecht, **1987**. — [1d] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764. — [1e] D. Walther, G. Bräunlich, U. Ritter, R. Fischer, B. Schoenecker in *Advances in Organic Synthesis via Organometallics* (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann), Vieweg, Wiesbaden, **1991**, S. 77–93.
- [2] [2a] J. T. Chisteller, *Biochem. J.* **1981**, *193*, 839–844. — [2b] A. Weissbach, B. C. Horecker, J. Hurwitz, *J. Biol. Chem.* **1956**, *218*, 795–810. — [2c] T. J. Andrews, G. H. Lorimer, N. E. Tolbert, *Biochemistry* **1973**, *12*, 11–17.
- [3] [3a] G. H. Lorimer, *Biochemistry* **1981**, *20*, 1236–1240. — [3b] G. H. Lorimer, R. M. Badger, T. J. Andrews, *Biochemistry* **1976**, *15*, 529–535. — [3c] G. H. Lorimer, H. M. Mizorko, *Biochemistry* **1980**, *19*, 5321–5328.
- [4] R. Bränden, T. Nilsson, S. Styring, *Biochemistry* **1984**, *23*, 4378.
- [5] [5a] N. Matsamura, N. Asai, S. Yoneda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1983**, 1487–1488. — [5b] N. Matsamura, Y. Sakaguchi, T. Ohba, H. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 326, 3949–3950. — [5d] N. Matsamura, T. Ohba, S. Yoneda, *Chem. Lett.* **1983**, 317–318.
- [6] [6a] D. Walther, V. Herzog, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 373–374. — [6b] D. Walther, V. Herzog, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 146.
- [7] [7a] D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 17–30. — [7b] H. tom Dieck, M. Svoboda, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, *36B*, 814–822. — [7c] H. tom Dieck, M. Svoboda, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, *36B*,

- 823–832. — <sup>[7d]</sup> D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *405*, 8–18.
- <sup>[8]</sup> D. Walther, G. Kreisel, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *48*, 149–160.
- <sup>[9]</sup> A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201–5209.
- <sup>[10]</sup> H. Bruder, Dissertation, Universität Frankfurt (Main), **1977**; H. tom Dieck, Privatmitteilung.
- <sup>[11]</sup> H. D. Becker, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2099–2102.
- <sup>[12]</sup> G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determinations*, Cambridge, **1976**; *SHELX-86*, Göttingen, **1986**.

[7/92]