

Chromatographie (Chloroform, Methanol, 80:1) und nachfolgende Umkristallisation aus Aceton. Ausbeute: 72.8%; $F_p = 52$ °C (DSC; 20 °C pro min); R_f (Chloroform/Methanol, 10:1) = 0.52; Elementaranalyse in Übereinstimmung mit den berechneten Werten. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86$ (t, 24 H; CH_2), 1.10–1.55 (m, 112 H; $(\text{CH}_2)_n$), 1.74 (m, 20 H; $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2+\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 2.41, 2.51 (m, 16 H; $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 3.26 (s, 8 H; $\text{N}-\text{CH}_2$), 3.78 (t, 8 H; CH_2-O), 3.91 (t, 8 H; CH_2-O), 6.69 (s, 8 H; aromat. 2,5), 6.93 (s, 4 H; aromat. 6); $\text{IR}(\text{KBr})$: $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1261$ (v, $\text{C}-\text{O}$), 1516, 1590 (v, $\text{C}=\text{C}$).

[6] G. Lattermann, *Liq. Cryst.* 6 (1989) 619. Nach G. Lattermann treten beim Cyclamerivat 5 unterhalb der D_{hd} -Phase weitere Phasenübergänge auf, deren Natur bislang nicht geklärt ist. S. Schmidt, G. Lattermann, 19. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, 4.–6. April 1990.

[7] Die Komplexierung der Übergangsmetall-Ionen mit den Aminen erfolgt durch Lösen der entsprechenden Äquivalente Ligand und Metallsalz in wasserfreiem THF und zweitägigem Röhren bei Raumtemperatur im Falle von Amin 2 und einstündigem Röhren im Falle der Cyclamerivate. Nach Abtrennen des Lösungsmittels und Trocknen im Ölumpenvakuum fallen die Komplexe von 2 als bräunliche $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2)$ oder leicht grüne Substanzen $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$ an. Im Falle der Tetraazamacrocyclen kann bei Zugabe des Liganden ein sofortiger Farbumschlag der vorher blauen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung nach grün beobachtet werden, der mit dem Auftreten einer Charge-Transfer-Bande im UV/VIS-Spektrum verbunden ist. Die festen Komplexe sind ebenso intensiv grün. Im Falle des $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Komplexes tritt im Verlauf der Komplexierung eine Oxidation des Zentralions durch Luftsauerstoff ein, die für die Phaseninduktion von entscheidender Bedeutung ist. Bei völligem Ausschluß von Luftsauerstoff und damit jeglicher Oxidation ist keinerlei Farbumschlag zu beobachten, und im IR-Spektrum ist zudem kein Anzeichen einer Komplexierung zu erkennen. Der nach Abtrennen des Lösungsmittels anfallende Feststoff zeigt darüber hinaus lediglich eine Schmelzpunktserniedrigung gegenüber dem reinen Liganden und keinerlei Mesophasenbildung.

[8] F. L. Dickert, W. Gmeiner, W. Gumbrecht, H. Meißner, *Angew. Chem.* 99 (1987) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 228.

[9] Darüber hinaus zeigt das IR-Spektrum des Komplexes eine intensive Bande bei 1384 cm^{-1} , die der zweifach entarteten Strettschwingung von ionisch koordiniertem Nitrat zugeordnet werden kann. Vgl. hierzu N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 804.

[10] Vgl. beispielsweise die Untersuchungen an den discotischen Mesophasen bildenden Bis(octaoalkoxyphthalocyaninato)lutetium-Koordinationsverbindungen, bei denen Sandwich-Komplexe die Reptitionseinheiten des Flüssigkristalls sind: C. Piechocki, J. Simon, J. J. Andre, D. Guillon, P. Petit, A. Skoulios, P. Weber, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 124.

[11] Deutlich wird diese unterschiedliche Bewegungsdynamik von Amid und Amin bereits bei einem Vergleich der in Lösung aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ Spektren. In Falle des acylierten Hexacyclens 1 zeigen die aromatischen Protonen sowie die Methylenprotonen des Makrocyclus bei Raumtemperatur stark verbreiterte Signale, während beim Amin infolge des schnellen Konformationswechsels scharfe Banden auftreten, die beim Amid erst bei erhöhter Temperatur beobachtet werden können. Eine Beschreibung der bei benzoylsubstituierten Hexacyclenen auftretenden Kovalenzphänomene findet sich bei: D. Tatarsky, K. Banerjee, W. T. Ford, *Chem. Mater.* 2 (1990) 138.

[12] Erste Röntgenbeugungsmessungen lassen auf eine D_{hd} -Phase schließen.

[13] Überblick über das Gebiet der metallhaltigen Flüssigkristalle: A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem.* 103 (1991) 370; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 375.

mer-[Cr(CO)₃(η^4 -norbornadien)(η^2 -ethen)]: eine Schlüsselverbindung zum mechanistischen Verständnis der photokatalytischen Dien-Hydrierung mit Carbonylchrom-Komplexen **

Von Dietmar Chmielewski, Friedrich-Wilhelm Grevels*, Jürgen Jacke und Kurt Schaffner

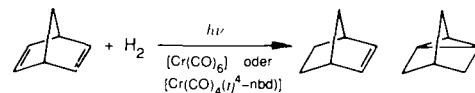
Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die photokatalytische Hydrierung von Norbornadien (NBD) mit [Cr(CO)₆] oder [Cr(CO)₄(η^4 -nbd)] als Vorstufe

[*] Prof. Dr. F.-W. Grevels, Dipl.-Chem. D. Chmielewski, Dr. J. Jacke, Prof. Dr. K. Schaffner
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, W-4330 Mülheim an der Ruhr

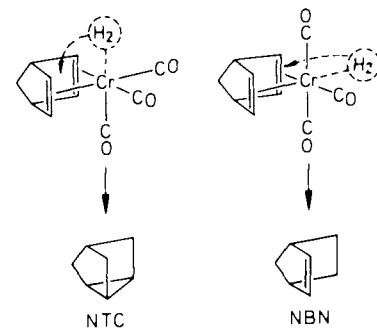
[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft (Contract SC1-0007-C, EDB) gefördert.

der katalytisch aktiven Spezies^[1–4] liefert Norbornen (NBN) und Nortricyclen (NTC) im Verhältnis von etwa 1:3 (Schema 1). Konjugierte Diene werden selektiv *cis*-1,4-hydriert^[5–8]. Fragen nach den Details der photochemischen



Schema 1. Norbornen (NBN) und Nortricyclen (NTC) entstehen ungefähr im Verhältnis 1:3. Norbornadien = NBD.

Aktivierung sowie des weiteren Reaktionsablaufs wurden in zahlreichen Arbeiten angesprochen. Nach jüngsten IR-spektroskopischen Befunden^[9,10], sowohl mit konventioneller Spektroskopie bei tiefer Temperatur in Edelgasmatrizen und -lösungen als auch zeitaufgelöst bei Raumtemperatur, wird $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ durch photolytische CO-Abspaltung in *fac*- und *mer*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{nbd})]$ überführt. Beide Komplexfragmente^[11] addieren Wasserstoff^[10], der anschließend auf den Norbornadienliganden übertragen werden kann. Damit lassen sich die zwei Hydrierungsprodukte plausibel erklären (*mer*-Isomer: 1,2-Hydrierung \rightarrow NBN; *fac*-Isomer: homo-1,4-Hydrierung \rightarrow NTC (Schema 2).

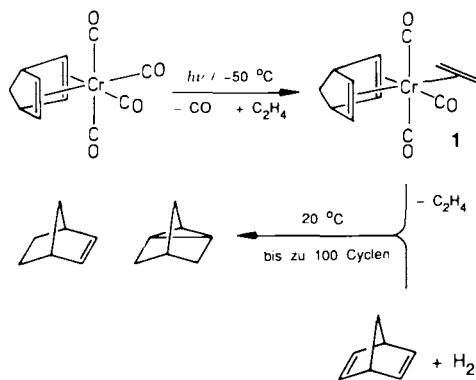


Schema 2.

Wir berichten hier nun über die photochemische Synthese und den Einsatz des thermisch labilen Komplexes *mer*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{nbd})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ 1, dessen Ethenligand leicht zu ersetzen ist. Damit bietet sich 1 als Quelle für das reaktive $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{nbd})]$ -Fragment an, mit der die katalytische Norbornadien-Hydrierung im Dunkeln, getrennt von der photochemischen Induktion durchgeführt werden kann, um so tieferen Einblick in den Reaktionsablauf zu gewinnen.

Man erhält 1 in kristalliner, analytischer reiner Form durch Belichten von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ in Ethen-gesättigter Lösung bei -50 °C und anschließender Aufarbeitung unterhalb von -30 °C (Schema 3). Die strukturelle Zuordnung stützt sich auf den Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen des analogen Wolfram-Komplexes^[12], der röntgenographisch untersucht wurde. In fester Form ist 1 auch bei Raumtemperatur für eine begrenzte Zeit handhabbar. Seine Labilität zeigt sich in Lösung, in der er sich oberhalb -10 °C unter Abscheidung unlöslicher Produkte und Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ zersetzt. Sind andere Liganden ($\text{L} = \text{Trimethylphosphit, E-Cycloocten, CO, } ^{13}\text{CO}$) vorhanden, so verdrängen diese das koordinierte Ethen in glatter Reaktion unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{nbd})(\text{L})]$.

Im Überschuß vorhandenes Norbornadien wird in H_2 -gesättigter Lösung durch 1 katalytisch hydriert. Ohne Belichtung laufen bei einem Substrat-Katalysator-Verhältnis von 200:1 ca. 100 Cyclen ab, bis die Katalyse nach etwa 2 h zum

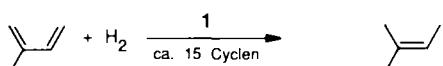


Schema 3. Produktverteilung bei der Katalyse: NBN:NTC = 1:3.2.

Erliegen kommt. Die Produktverteilung (NBN:NTC = 1:3.2) ist nahezu die gleiche wie bei der photoinduzierten Katalyse mit $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$. Die Ethen-Abspaltung aus **1** scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein, denn die allmähliche Abnahme der katalytischen Aktivität verläuft parallel zur IR-spektroskopisch zu beobachtenden Abnahme der Konzentration von **1**. Komplex **1** zerstetzt sich dabei unter Bildung von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ sowie Spuren von $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, die beide im Dunkeln katalytisch inaktiv sind. Führt man die Umsetzung mit D_2 anstelle von H_2 durch, so werden *endo*- $[\text{D}_2]\text{NBN}$ und $[\text{D}_2]\text{NTC}$ im Verhältnis 1:2.2 gebildet. Sowohl dieser H/D-Isotopeneffekt als auch die selektive *endo*-Deuterierung stimmen mit dem Ergebnis der photoinduzierten Katalyse mit $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$, die schon früher von anderen^[11] durchgeführt und von uns wiederholt wurde, überein.

Nach diesen Befunden wird durch photolytische CO-Abspaltung aus $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ das gleiche Katalysatorsystem erzeugt wie durch den Verlust von Ethen aus **1**. Frühere Vorschläge, daß das *cis*-vakante $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{endo-}\eta^2\text{-nbd})]$ die aktive Spezies bei der Bildung von Norbornen (NBN) ist^[2-4], werden durch unsere Ergebnisse nicht gestützt. Wir haben auch keine Hinweise darauf, daß die *mer*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Struktur von **1** im aktiven Katalysator erhalten bleibt und (sei es auch nur vorübergehend) die 1,2-Hydrierung von Norbornadien (\rightarrow NBN) begünstigt. Man muß vielmehr davon ausgehen, daß es sehr schnell zu einer wechselseitigen *mer*-/*fac*-Umlagerung der $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ -Gruppierung kommt, so daß die Katalyse von Beginn an die zwei Produkte NBN und NTC in konstantem Verhältnis liefert. Man wird deshalb auch nicht damit rechnen können, daß sich das Produktverhältnis durch selektive photolytische Erzeugung des *mer*- oder *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ -Komplexfragmentes steuern läßt.

Daß dies in analoger Weise auch für die Hydrierung von konjugierten Dienen^[5-8] gilt, ergibt sich aus Katalyseversuchen mit **1**, bei denen als überschüssiges Substrat nicht Norbornadien, sondern Isopren eingesetzt wurde (Schema 4).

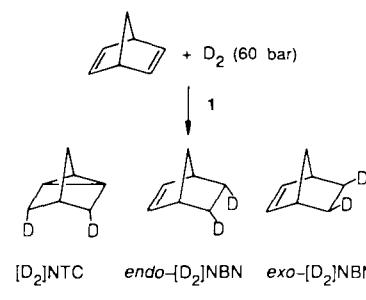


Schema 4. Das in **1** enthaltene NBD wird teils hydriert (NBN:NTC \approx 1:3), teils unhydriert verdrängt.

Nach Verdrängen oder hydrierendem Ablösen des NBD-Liganden (\rightarrow NBN:NTC = 1:3 bis 1:3.5) steht die $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Einheit zur Hydrierung von Isopren zur Verfügung. Ohne Belichtung wurden bis zu 15 Hydrierzyklen erreicht, wobei wie in der photoinduzierten Katalyse^[6] Isopren weitgehend selektiv 1,4-hydriert wird (\rightarrow 2-Methyl-2-butene), ungeachtet der *mer*-Struktur des $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Gerüstes im eingesetzten

Komplex **1**. Wir schließen daraus, daß die stereoselektive photolytische Bildung des *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-1,3-dien})]$ -Fragments^[13] keine notwendige Voraussetzung für die photokatalytische selektive 1,4-Hydrierung konjugierter Diene ist.

Auch hinsichtlich der Druckabhängigkeit der NBD-Hydrierung^[4] liefert der Einsatz von **1** neue Erkenntnisse. Zunächst ist festzustellen, daß wie bei der photoinduzierten Katalyse unter höherem H_2 -Druck auch im Dunkeln mit **1** als Katalysator Norbornen vermehrt gebildet wird (NBN:NTC = 1:1.4 unter 50 bar H_2 ; daneben entsteht in geringer Menge auch Norbornan). Mit D_2 verschiebt sich unter höherem Druck das Produktverhältnis ebenfalls zugunsten der 1,2-Addition ($[\text{D}_2]\text{NBN}:[\text{D}_2]\text{NTC} = 1:1.1$ unter 60 bar D_2 , Schema 5). Überraschenderweise ist jedoch dem $^1\text{H-NMR}$ -



Schema 5.

Spektrum des präparativ-gaschromatographisch isolierten $[\text{D}_2]\text{NBN}$ zu entnehmen, daß hier keine ausschließliche *endo*-1,2-Deuterierung mehr stattgefunden hat, sondern ein Gemisch aus 52% *endo*- und 48% *exo*-1,2-deuteriertem Norbornen vorliegt. Damit ist klar, daß die durch höheren Druck gegünstigte NBN-Bildung nicht etwa auf eine Bevorzugung der *mer*-gegenüber der *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})]$ -Spezies, sondern auf einen weiteren Reaktionsweg mit *exo*- η^2 -koordiniertem Norbornadien zurückzuführen ist. Aufgrund des fehlenden stabilisierenden Chelateffekts sollte ein Intermediat dieser Art wesentlich kurzlebiger sein als die bereits genannten Komplexfragmente mit $\eta^4\text{-NBD}$, so daß dieses bezüglich der Hydrierung kinetisch erst bei höherem H_2 -bzw. D_2 -Druck zum Zuge kommt.

mer- $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexe sind aufgrund der *trans*-orthogonalen Stellung des Olefins zu einer der C=C-Bindungen des Norbornadiens^[12] generell stabiler als die entsprechenden *fac*-Isomeren. Der Nachweis des *fac*-Isomeren gelang bei Chromkomplexen nur mit *E*-Cycloocten (ECO), das schon bei anderen Gelegenheiten^[14] seine besondere Fähigkeit zur Koordination unter Beweis gestellt hat. Die Belichtung ($\lambda = 289$ nm) von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ und ECO in 2-Methylpentan bei -40°C liefert *mer*- und *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-eco})]$, die anhand ihrer CO-Steckschwingungsbanden leicht zu unterscheiden sind (*mer*-Komplex, $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1997$ (m), 1925 (sst); *fac*-Komplex, $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1968$, 1904, 1876, ähnliche Intensitäten). Bei Raumtemperatur wird nur der stabile *mer*-Komplex beobachtet. Zur Bestimmung der Quantenausbeute ($\Phi = 0.18$ bei 300 nm, 0.11 bei 365 nm) wurde dessen Bildung IR-spektroskopisch quantitativ erfaßt. Nimmt man diese Umsetzung als Modellreaktion für die Erzeugung des katalytisch aktiven $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexes (Φ_{ind}), so läßt sich aus der Beziehung $\Phi_{\text{kat}} = \Phi_{\text{ind}} \cdot \text{Cyclenzahl}$ ein Erwartungswert für die Quantenausbeute der photokatalytischen Hydrierung von Norbornadien (Φ_{kat}) in der Größenordnung von 10 bis 20 abschätzen. Experimentell bestimmte Werte (1.9^[2], ca. 0.3^[4]) liegen deutlich niedriger, wahrscheinlich weil der in situ erzeugte aktive $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplex durch das noch im System befindliche CO rasch wieder in inaktives $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-nbd})]$ überführt wird.

Die Stabilität der $[M(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-olefin})]$ -Komplexe nimmt in der Reihenfolge $Cr \ll Mo < W$ deutlich zu. Dies führt dazu, daß im Fall des Wolframs und Molybdäns die katalytisch aktive Spezies durch überschüssiges Substrat (NBD) als $[M(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-nbd})]$ abgefangen wird^[10], während sich der analoge Chromkomplex bisher nicht nachweisen ließ. Damit findet die drastische Abnahme der katalytischen Aktivität in der Reihenfolge $Cr \gg Mo > W$ ^[3] eine schlüssige Erklärung.

In Analogie zur Hydrierung läßt sich Norbornadien mit Silanen (R_3SiH) auch hydrosilylieren, und zwar sowohl photokatalytisch mit $[Cr(CO)_4(\eta^4\text{-nbd})]$ als auch im Dunkeln mit I. Beide Varianten liefern *endo*-1,2-, *exo*-1,2- und *homo*-1,4-Addukte in übereinstimmender Produktverteilung.

Experimentelles

Herstellung von I: $[Cr(CO)_4(\eta^4\text{-nbd})]$ (1.00 g, 3.9 mmol) wird in 200 mL Ethen-gesättigtem Pentan bei $-50^\circ C$ in einer Tauchlampenapparatur (Solidexglas, $\lambda \geq 280$ nm; Hg-Brenner Philips HPK 125 W) ca. 3 h belichtet, bis das Edukt (\bar{v}_{CO} [cm^{-1}]) = 2043, 1961, 1946, 1917 weitgehend umgesetzt ist. Während der Aufarbeitung wird die Temperatur bei $\leq -30^\circ C$ gehalten. Nach Zugabe von ca. 2 g Kieselgel (zwecks Adsorption leicht zersetzlicher Nebenprodukte) wird einige Minuten gerührt, im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 3 mal 10 mL Ethen-gesättigtem Pentan auf eine Säule (Kieselgel 60 Merck; 2 \times 15 cm) überführt und mit weiterem Lösungsmittel eluiert. Aus der ersten von zwei gelben Fraktionen kristallisiert nach Einengen im Vakuum auf ca. 50 mL und Abkühlen auf $-78^\circ C$ reines *mer*- $[Cr(CO)_3(\eta^4\text{-nbd})(\eta^2\text{-ethen})]$ aus (0.46 g, 46%). $F_p = 46^\circ C$; korrekte Elementaranalyse (C, H, Cr); IR (*n*-Hexan): \bar{v} [cm^{-1}] = 2005 (m), 1933 (sst) (CO); 1H -NMR (400 MHz, C, D_K , 243 K): $\delta = 0.85$ (m, 2H), 1.85 (s, br, 4H, Ethen), 3.00 (s, br, 2H), 3.16 (s, br, 2H), 3.89 (s, br, 2H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C, D_K , 243 K): $\delta = 47.41$ (CH), 52.78 (Ethen), 55.66 (CH), 59.95 (CH_2), 79.47 (CH), 229.45 (CO), 232.62 (2 CO). Die zweite gelbe Fraktion der Chromatographie enthält restliches, nicht umgesetztes Edukt.

Katalytische Hydrierungen mit I: Eine Lösung von I (4 - 6 mM) und NBD (0.2 - 0.8 M) oder Isopren in *n*-Hexan (mit Zusatz von *n*-Octan als innerem Standard) wird bei $\sim 35^\circ C$ bereitet, mit Wasserstoff begast, auf Raumtemperatur erwärmt und unter Lichtausschluß gerührt. Entnommene Proben werden zur oxidativen Zerstörung des Komplexes mit wässriger Cer(IV)-ammoniumnitratlösung behandelt und gaschromatographisch analysiert. Bei Druckversuchen wird die vorgekühlte Lösung rasch in den zuvor evakuierten Autoklaven eingesaugt und H_2 oder D_2 aufgepreßt.

Eingegangen am 6. Mai 1991 [Z 4611]

- [1] G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 82 (1973) 733 - 735.
- [2] G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 393 - 405.
- [3] D. J. Dahrenbourg, H. H. Nelson, III, M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 896 - 903.
- [4] a) M. J. Mirbach, D. Steinmetz, A. Saus, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) C13 - C15; b) M. J. Mirbach, T. N. Phu, A. Saus, *ibid.* 236 (1982) 309 - 320.
- [5] a) J. Nasielski, P. Kirsch, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) C13 - C14; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2507 - 2508.
- [6] M. Wrighton, M. A. Schroeder, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 5764 - 5765.
- [7] a) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 407 - 412; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Mol. Catal.* 1 (1975/76) 265 - 273.
- [8] I. Fischler, M. Budzwait, E. A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* 105 (1976) 325 - 330.
- [9] F.-W. Grevels, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, K. Schaffner, R. H. Hooker, A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* 382 (1990) 201 - 224.
- [10] a) S. A. Jackson, P. M. Hodges, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1221 - 1233; b) P. M. Hodges, S. A. Jackson, J. Jacke, M. Poliakoff, J. J. Turner, F.-W. Grevels, *ibid.* 112 (1990) 1234 - 1244.
- [11] Die Besetzung der freien Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül wird der Übersichtlichkeit halber weggelassen.
- [12] F.-W. Grevels, J. Jacke, P. Betz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Organometallics* 8 (1989) 293 - 298.
- [13] W. Gerhartz, F.-W. Grevels, W. E. Klotzbücher, E. A. Koerner von Gustorf, R. N. Perutz, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 518 - 523.
- [14] a) F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 681 - 683; b) H. Angermund, F.-W. Grevels, R. Moser, R. Benn, C. Krüger, M. J. Romão, *Organometallics* 7 (1988) 1994 - 2004; c) F.-W. Grevels, J. Jacke, W. E. Klotzbücher, S. Özkar, V. Skibbe, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1017 - 1024.

Der 6-Desoxy-6-*N*-histamino- β -cyclodextrin-Kupfer(II)-Komplex, ein neuer enantioselektiver Rezeptor für aromatische Aminosäuren **

Von Giuseppe Impellizzeri, Giuseppe Maccarrone, Enrico Rizzarelli*, Graziella Vecchio, Roberto Corradini und Rosangela Marchelli*

Cyclodextrine werden – entweder kovalent an die stationäre Phase gebunden oder als chirale Additive zum Laufmittel – für die Trennung von Enantiomeren in der Gas-^[11] und der Flüssigkeitschromatographie^[2] vielfach verwendet. Vor einigen Jahren wurde gezeigt, daß β -Cyclodextrine mit einer positiven und einer negativen Ladung an den C6-Atomen benachbarter Glucoseringe L- und D-Tryptophan auf der Grundlage einer Dreipunkt-Wechselwirkung (zwei polare Wechselwirkungspositionen und der hydrophobe Hohlraum) enantioselektieren^[3].

Durch chemische Modifikation der Cyclodextrinstruktur kann man sich jedoch auch andere Wechselwirkungen, wie sie etwa bei der Ligandenaustauschchromatographie (LEC)^[4] auftreten, zunutze machen. Daher synthetisierten wir 6-Desoxy-6-*N*-histamino- β -cyclodextrin (β -CDhm)^[5] als eine Verbindung, die besonders zur Koordination von Übergangsmetall-Ionen geeignet sein sollte. β -CDhm bildet in der Tat einen 1:1-Komplex mit Kupfer(II)-Ionen^[5] und wird so zu einem idealen Rezeptor für die Enantiomerenerkennung bei aromatischen Aminosäuren.

Wir berichten nun über die direkte hochdruckflüssigkeitschromatographische Trennung von D- und L-Tryptophan an einer konventionellen achiralen Umkehrphasen-Säule (RP-18) durch Zugabe des Kupfer(II)-Komplexes von β -CDhm zur mobilen wässrigen Phase. Um quantitative Daten über die für die chirale Erkennung wesentlichen Wechselwirkungen zu erhalten, untersuchten wir die Bildung und Stabilität der ternären Komplexe aus Kupfer(II), β -CDhm und L- oder D-Tryptophan in wässriger Lösung mit potentiometrischen und spektroskopischen Methoden (Circulardichroismus, CD).

Elution von D- und L-Trp mit $H_2O/MeOH$ (80/20) bei pH 7.5 unter Zusatz von $Cu^{II}(\beta\text{-Chm})$ lieferte tatsächlich eine Basislinientrennung mit einem Enantioselektivitätsfaktor α von 1.41 (Elutionsreihenfolge $k_D' < k_L'$). Dagegen wurden D- und L-Alanin wesentlich schneller eluiert und nicht getrennt. Dies ist das erste Beispiel einer kombinierten Einschluß-/Ligandenaustauschchromatographie zur Trennung von optischen Isomeren. Wurde β -CDhm bei pH 7.5 ohne Kupfer(II) zur mobilen Phase gegeben, war die Elutionsreihenfolge umgekehrt, was dafür spricht, daß bei der erstgenannten Trennung sowohl ein Einschlußmechanismus als auch eine Komplexierung am Metall-Ion eine Rolle spielen.

Außerdem scheint es sich um eine der wenigen Trennungen zu handeln, bei denen die Unterscheidung der Enantiomere in der wässrigen mobilen Phase stattfindet, wobei das stärker gebundene Isomer als erstes eluiert wird. Es ist daher hier möglich, die Enantioselektivität auf der Basis molekularer Thermodynamik in wässriger Lösung zu behandeln.

[*] Prof. Dr. E. Rizzarelli, G. Impellizzeri, G. Maccarrone, G. Vecchio
Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università
e
Istituto per lo Studio delle Sostanze Organiche Naturali di
Interesse Biologico e Chimico Farmaceutico del CNR
Viale A. Doria 6, I-95125 Catania (Italien)
Prof. Dr. R. Marchelli, R. Corradini
Istituto di Chimica Organica dell'Università
Viale delle Scienze, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria II) gefördert.