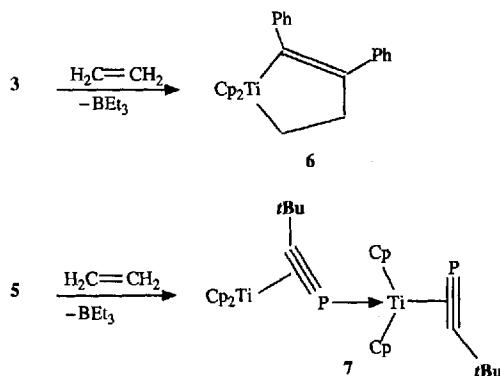


ran (Schema 2). Unter gleichen Bedingungen zerfällt Komplex **5** unter Einwirkung von Ethylen in die beiden Teilkomponenten (η^2 -*tert*-Butylphosphphaalkin)titanocen und Diethylboran; letzteres reagiert mit Ethylen zu Triethylboran. Die Titanoceneinheit geht keine oxidative Kupplung ein, sie dimerisiert zum bekannten Zweikernkomplex **7**^[10].



Schema 2. Reaktivität von **3** und **5** gegenüber Ethylen.

Experimentelles

3: Zu einer Suspension von 1.49 g (3.5 mmol) **1** in 55 mL Pentan werden 0.85 mL (7.0 mmol) **2** bei Raumtemperatur pipettiert, dabei ändert sich ihre Farbe sofort nach orange. Nach 3 min wird der orangefarbene Feststoff abfiltriert. Aus der auf die Hälfte ihres Volumens eingegangenen und auf -20°C gekühlten Mutterlauge wird weiteres **3** erhalten (Gesamtausbeute 94%). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1685$ (BH); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, 25^\circ\text{C}$): $\delta = 7.07 - 6.54$ (m, 10 H; Ph), 5.92 (s, 10 H; Cp), 1.14–0.84 (m, 10 H; Et), –4.06 (breit, μ -H). – Korrekte Elementaranalyse.

5: Analog Komplex **3** wird 5 aus 1.8 g (5.2 mmol) **4** und 1.8 mL (15.6 mmol) **2** in 35 mL Pentan hergestellt. Man läßt 20 h bei Raumtemperatur röhren, filtriert über Celite von Schwebstoffen ab und kühlte die Mutterlauge auf -20°C . **5** kristallisiert in 46% Ausbeute in Form orangeroter Plättchen aus. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1700 - 2000$ (BH, nicht eindeutig zuzuordnen); $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}, 25^\circ\text{C}$) $\delta = 5.52$ (s, 10 H; Cp), 1.49 (s, 9 H; iBu), 1.15–0.83 (m, 10 H; Et), das Signal des μ -H-Atoms konnte nicht gefunden werden. – Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 27. Juli,
veränderte Fassung am 15. September 1993 [Z 6238]

- [1] a) H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, 1962; b) R. Köster, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. XIII/3a, 1982, S. 51–89.
- [2] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4979.
- [3] Übersichtsartikel: G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 111; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1099.
- [4] a) R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 754; b) Experimentell Elektronendichtheitsbestimmung siehe: C. Krüger, S. Werner, *Transition Metal Carbyne Complexes* (Hrsg.: F. R. Kreißl) (NATO ASI Ser. Ser. C **1993**, 392, 131).
- [5] R. Köster, G. Griaznov, W. Larbig, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1964**, 672, 1.
- [6] G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, P. Binger, F. Langhauser, *Organometallics* **1992**, *11*, 3517.
- [7] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$, Thieme, Stuttgart, 1984.
- [8] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1978**, *14*.
- [9] C. Krüger, F. Sandmeyer, unveröffentlicht.
- [10] P. Binger, B. Biedenbach, A. T. Herrmann, F. Langhauser, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1617.
- [11] a) A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 428; b) D. Gudat, E. Niecke, A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *Organometallics* **1986**, *5*, 593; c) R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *ibid.* **1984**, *3*, 1132.
- [12] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992.
- [13] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5**: Formel $C_{12}H_{50}BPTi$, Molmasse 348.1, Kristallgröße: $0.07 \times 0.42 \times 0.53$ mm, $a = 7.809(1)$, $b = 18.864(3)$, $c = 12.696(2)$ Å, $\beta = 96.72(1)^\circ$, $V = 1857.5$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.24$ g cm $^{-3}$, $\mu = 5.34$ cm $^{-1}$, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), Enraf-Nonius.

CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -2θ-Scan, 6052 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} 0.74$ Å $^{-1}$, 5595 unabhängige und 4486 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 319 verfeinerte Parameter, $R = 0.052$, $R_w = 0.058$, max. Restelektronendichte 1.26 e Å $^{-3}$, Schweratommethode, H-Atome gefunden und verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57409 angefordert werden.

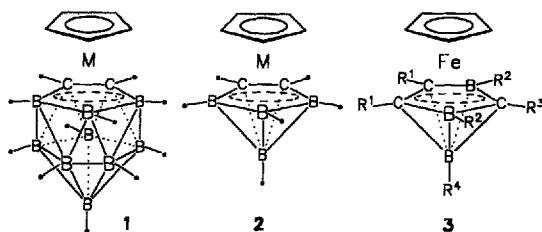
- [14] a) K. N. Semenko, E. B. Lobkovskii, A. I. Shumakov, *J. Struct. Chem. Engl. Transl.* **1976**, *17*, 912; b) J. A. Jensen, S. R. Wilson, A. J. Schultz, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8094; c) K. M. Melmed, D. Coucouvanis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 232; d) J. A. Jensen, G. S. Girolami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1160.

(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)eisen-Komplexe mit η^5 -2,3,5-Tricarbahexaboranyl- und mit η^5 -2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Liganden **

Walter Siebert*, Ralph Hettrich und Hans Pritzkow

Professor M. Frederick Hawthorne
zum 65. Geburtstag gewidmet

Hawthorne et al.^[1] haben 1965 mit der Synthese der ersten Komplexe des *nido*- $C_2B_9H_{11}$ -Liganden die Metallcarboran-Chemie begründet und systematisch ausgebaut^[2]. Von den kleinen Carboranen weist der um fünf BH-Gruppen ärmere *nido*- $C_2B_4H_6$ -Ligand^[3] ein hohes Synthesepotential auf. Bekannte Komplexe mit diesen Liganden sind die Metallcarboran-Cluster **1** und **2** ($M = Fe, Co$), die – wenn man sie als π -Komplexe betrachtet – eine Brücke zu den Metallocenen bilden. Bei den Eisenverbindungen **1**^[4] und **2**^[5] ($M = Fe$) handelt es sich um paramagnetische Komplexe (17 Valenzelektronen (VE)), die unter Aufnahme eines Elektrons zu den diamagnetischen, Ferrocen-analogen Anionen **1** $^-$ bzw. **2** $^-$ ($M = Fe$) reagieren. Der



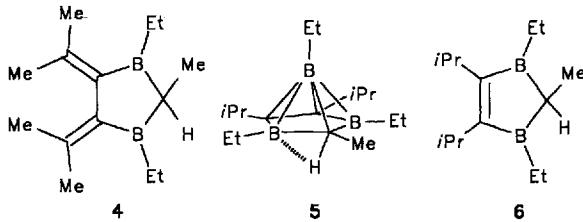
Aufbau neutraler 18VE-Komplexe erfordert entweder den Ersatz des C_5H_5 -Liganden durch C_6H_6 oder die Substitution der C_2B_n -Carborane ($n = 4, 9$) durch den 5e-Liganden *nido*- $C_3B_3R_6$, wobei sich **3** bilden würde. Wir berichten hier über den Ferrocen-analogen Tricarbahexaboranyleisen-Komplex **3a** sowie über die erste 16VE-Eisensandwich-Verbindung **7**.

Durch Umwandlung von Bis(2,3-dihydro-1,3-diborol)nickel-Komplexen bei Raumtemperatur haben wir die metallinduzierte Bildung von 2,3,5-Tricarbahexaboranylnickel-Komplexen^[6] beobachtet und kürzlich gezielt das als freie Verbindung bisher unbekannte 2,3,5-Tricarbahexaboran **5** auf zwei Wegen aufzubauen können. Überraschenderweise entsteht bei der Hydrobo-

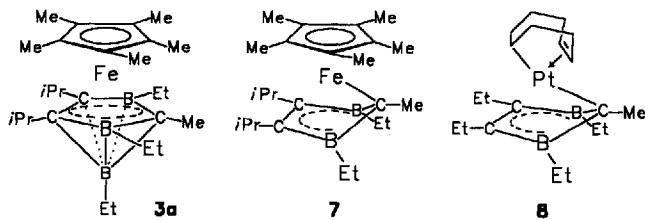
[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dr. R. Hettrich, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4197

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

rierung von 1,3-Diethyl-2-methyl-4,5-diisopropyliden-1,3-diborolan **4**^[7] mit $(\text{HBEt}_2)_2$ ein 2:1-Gemisch aus dem Carboran **5**^[8] und dem 1,3-Diborol **6**, die sich mit NaH bzw. LiMe zu den entsprechenden Anionen (**5a-H**)⁻ und (**6a-H**)⁻ deprotonieren lassen.



Durch Umsetzung der Anionen mit in situ synthetisiertem $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{FeCl}$ wird ein Gemisch der grünen, luftempfindlichen Komplexe **3a** und **7** erhalten, wobei **7** durch Kristallisation von **3a** separiert werden kann. Nach destillativer Trennung von **5/6** können beide Komplexe auch einzeln hergestellt und spektroskopisch charakterisiert werden. Konstitutionsbeweisend für das Vorliegen des 2,3,5-Tricarbahexaboranyl-Liganden in **3a** ist das ¹¹B-NMR-Spektrum, dessen Signale bei $\delta = 6.6$ den basalen Boratomen und bei $\delta = -1.8$ dem apikalen Boratom zugeordnet werden. Im Vergleich zum freien Carboran **5** [$\delta = 22$ (2B), -36 (1B)] sind die ¹¹B-Resonanzsignale stark verschoben (Signal für apikales Boratom zu tieferem Feld, für basales Boratom zu höherem Feld), was auch bei anderen Metall-Komplexen beobachtet wird^[8]. Der $\delta(\text{B})$ -Wert des 16VE-Sandwich-Komplexes **7** liegt mit 19.4 im Bereich von monofacial koordinierten 1,3-Diborolyl-Liganden; dies schließt eine nach dem Cluster-Formalismus mögliche *clos*-Struktur für die $\text{C}_3\text{B}_2\text{Fe}$ -Gerüstatome mit 14 Gerüstelektronen aus.



Das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse^[9] von **7** bestätigt die Sandwich-Anordnung mit einem stark gefalteten 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl-Ring, in dem die Ebenen $\text{C}3-\text{C}3'-\text{B}1-\text{B}1'$ und $\text{B}1-\text{C}2-\text{B}1'$ einen Winkel von 41.3° bilden (Abb. 1). Für die beste Ebene durch den C_3B_2 -Liganden ergeben sich folgende Abweichungen der Atome: $\text{C}2 + 0.29$, $\text{B}1 - 0.24$, $\text{C}3 + 0.09$ sowie $\text{Fe} + 1.71 \text{ \AA}$; der Abstand des $\text{Fe}1$ -Atoms zur Ebene durch den C_5Me_5 -Ring beträgt 1.73 \AA . Der 16VE-Komplex **7** weist einen kleinen Bindungswinkel $\text{B}1-\text{C}2-\text{B}1'$ von $89.5(5)^\circ$, eine kurze $\text{Fe}1-\text{C}2$ -Bindung von $1.899(6) \text{ \AA}$ und einen langen $\text{Fe}1-\text{B}1$ -Abstand von $2.249(5) \text{ \AA}$ auf, während die $\text{Fe}1-\text{C}3$ -, $\text{B}1-\text{C}3$ - und $\text{C}2-\text{B}1$ -Bindungen im normalen Bereich liegen. Im Vergleich dazu werden im 18VE-Nickelkomplex $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}\{\eta^5-(\text{CEt})_2-(\text{BEt})_2\text{CMe}\}]^{[10]}$ ein wesentlich größerer $\text{B}-\text{C}-\text{B}$ -Winkel von $108.8(2)^\circ$, eine längere $\text{Ni}-\text{C}(\text{B}_2)$ -Bindung von $2.091(3) \text{ \AA}$ und ein kürzerer $\text{Ni}-\text{B}$ -Abstand von $2.172(3) \text{ \AA}$ ermittelt. Bemerkenswert ist die Lage der Methylgruppe am Kohlenstoffatom $\text{C}2$,

das als annähernd sp^3 -hybridisiert zu betrachten ist. Im Gegensatz zu **7** ist der Heterocyclus in entsprechenden 18VE-Nickelkomplexen nur $10-12^\circ$ gefaltet. Eine größere Faltung (28°) des heterocyclischen C_3B_2 -Liganden tritt im 16VE-Komplex (η^5 -Cyclooctenyl)(η^5 -1,3,4,5-tetraethyl-2-methyl-2,3-dihydro-1,3-diborolyl)platin **8**^[11] auf; allerdings signalisiert der $\delta(\text{B})$ -Wert von 50 im Vergleich zu $\delta = 19.4$ (**3a**) eine geringe Wechselwirkung zwischen dem Bor- und dem Metallatom.

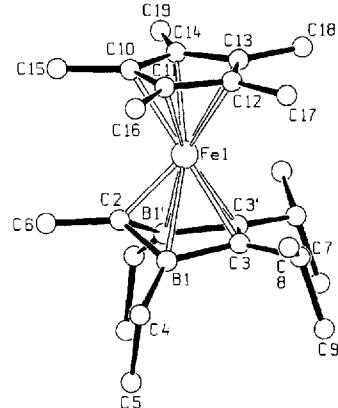


Abb. 1. Molekülstruktur von **7**. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Fe}1-\text{B}1$ 2.249(5), $\text{Fe}1-\text{C}2$ 1.899(6), $\text{Fe}1-\text{C}3$ 2.121(4), $\text{B}1-\text{C}2$ 1.549(7), $\text{B}1-\text{C}3$ 1.573(6), $\text{C}3-\text{C}3'$ 1.406(8); $\text{C}2-\text{B}1-\text{C}3$ 110.1(4), $\text{B}1-\text{C}2-\text{B}1'$ 89.5(5), $\text{B}1-\text{C}3-\text{C}3'$ 104.3(2).

Komplex **7** ist der erste strukturell charakterisierte 16VE-Eisensandwich-Komplex, der durch die Substituenten am C_5 -Ring elektronisch stabilisiert und durch sie am Heterocyclus sterisch soweit abgeschirmt wird, daß keine Aufstockung mit einem weiteren $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}$ -Komplexfragment zum Tripeldecker erfolgt. Bei der Synthese von $\{(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\}_2\{\mu,\eta^5-(\text{CEt})_2-(\text{BEt})_2-\text{CMe}\}]^{[12]}$ hatten wir einen grünen, reaktiven Einkern-Komplex erhalten, diesen aber nicht vollständig charakterisieren können. Unsere Ergebnisse zeigen nun, daß der 16VE-Eisensandwich-Komplex **7** sich durch eine extreme Faltung des Heterocyclus stabilisiert. Diese wird aufgehoben, wenn der elektronenarme Komplex mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}$ -Komplexfragmenten ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) zum Tripeldecker (29 bzw. 30VE) aufgestockt oder durch einen Borandiyl-Baustein $[\text{R}^4-\text{B}:]$ formal zum Carboranyleisen-Komplex **3** (18VE) überkappt wird.

Experimentelles

3a/7: Zu einer Suspension von 0.130 g (5.4 mmol) NaH in 5 mL THF werden bei -20°C 0.470 g einer Mischung aus **5** und **6**^[8] (jeweils ca. 1 mmol) gegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Lösung von überschüssigem NaH abgetrennt und bei -75°C zu einer Lösung von $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{FeCl}]$, hergestellt aus 270 mg (2.0 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$, BuLi-Lösung und 0.530 mg (2.0 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ in 10 mL THF, gegeben. Die Reaktionslösung wird 20 h bei 20°C gerührt, danach $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ in Vakuum entfert, der grüne Rückstand in je 0.5 mL Toluol/Hexan aufgenommen und über Al_2O_3 mit Hexan chromatographiert. Die grüne Fraktion enthält **3a**, **7** und wenig $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Fe}]$. **7** kristallisiert nach Einengen bei -30°C .

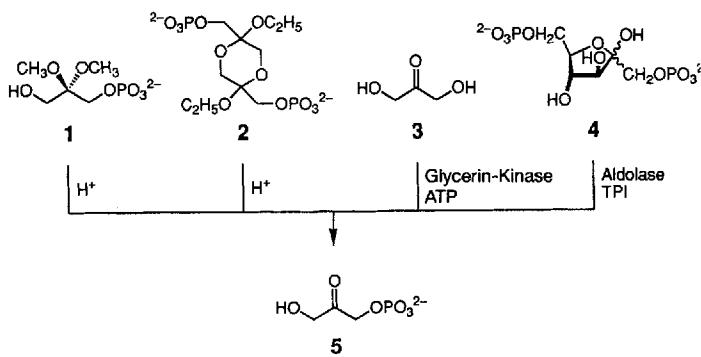
7: Ausb. 170 mg (42%); Schmp. 216–218 °C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.42$ (m, br, 4 H; BCH_2CH_3), 0.53 (t, br, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6 \text{ Hz}$; BCH_2CH_3), 1.26 (d, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$; CHCH_3), 1.45 (s, 15 H; C_5CH_3), 1.91 (d, 6 H, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$; CHCH_3), 2.77 (s, 3 H; CCH_3), 4.21 (sept, 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; ¹¹B-NMR (29 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.4$; ¹³C-NMR (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 6$ (br; BCH_2), 10.0 (BCH_2CH_3), 10.5 (C_5CH_3), 20.2 (CCH_3), 23.7, 24.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.6 (CHCH_3), 80.3 (C_5CH_3), 133 (br; C_4S), 24.2 (CCH_3 , nicht beob.); EI-MS: m/z (%) = 408 (M^+ , 100), 393 ($M^+ - \text{CH}_3$, 4), 379 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 5), 365 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 10).

3a: Ausb. 45 mg (10%) grünes, luftempfindliches Öl (aus Mutterlauge von **7** isoliert); ¹H-NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.62$ (m, br; BCH_2CH_3), 0.91 (m; BCH_2CH_3), 1.2–1.5 (mehrere nicht vollständig aufgelöste Signale), 1.63 (s; C_5Me), 1.82 (s; CCH_3), 2.12 (sept; CHCH_3); ¹¹B-NMR (29 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.8$ (1B), 6.6 (2B); EI-MS: m/z (%) = 448 (M^+ , 34), 433 ($M^+ - \text{CH}_3$, 24), 420 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100).

Ein eingegangen am 18. August 1993 [Z 6294]

- [1] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1818.
[2] K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 97; D. M. Schubert, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 869.
[3] R. N. Grimes in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 459; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 251.
[4] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3987.
[5] M. Stephan, J. H. Davis, Jr., X. Meng, K. J. Chase, J. Hauss, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5214.
[6] T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 965.
[7] M. Enders, B. Gangnus, R. Hettrich, J. Magos-Martin, M. Stephan, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2197.
[8] A. Feßnbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2205.
[9] Kristallstrukturanalyse von 7: orthorhombisch, *Pbnm*, $a = 10.752(5)$, $b = 14.481(7)$, $c = 15.565(8)$ Å, $V = 2423$ Å 3 , $Z = 4$; 2885 gemessene Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, ω -scan), davon 1705 beobachtet ($I > 2\sigma_i$), Verfeinerung gegen F^2 mit allen Reflexen [13] (Fe, C, B anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen mit gemeinsamen isotropen Temperatursfaktoren), $R_w = 0.20$, $R = 0.064$ (nur beobachtete Reflexe). Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte Spiegelebene, der C₅Me₄-Ring ist stark fehlgeordnet und wurde als starrer Ring in zwei Lagen verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400452 angefordert werden.
[10] W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1410; U. Fenner, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**
[11] H. Wadebold, H. Römic, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2103.
[12] a) W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 953; b) H. Wadebold, Dissertation, Universität Marburg, **1982**.
[13] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, Universität Göttingen, **1993**.

daß die essentielle Donorkomponente DHAP **5** kommerziell für präparative Synthesen zu teuer^[14] und in Lösung relativ instabil ist. Die bekannten Verfahren zur chemischen Synthese (saure Hydrolyse des Dimethylacetals **1**, acht Stufen aus 3-Chlor-1,2-propandiol^[15], Gesamtausbeute 17%; Hydrolyse des dimeren Diethylacetals **2**, drei bis fünf Stufen aus Dihydroxyaceton, Phosphorylierung mit Phosphorsäurechlorid-diphenylester^[6a], Phosphoroxychlorid^[16b] oder *O,O'*-Dibenzyl-*N,N*-diethylphosphoramidit^[6c], bis 50% Gesamtausbeute) oder zur enzymatischen Synthese (Phosphorylierung von Dihydroxyaceton **3** durch Glycerin-Kinase/ATP, 83%^[7]; Spaltung von Fructose-1,6-bisphosphat **4** durch FruA/TPI (= Triosephosphat-Isomerase), ca. 100%^[8]) weisen im Hinblick auf Aufwand (vielstufig, teure Reagentien) oder Produktreinheit gravierende Nachteile auf. Wir beschreiben hier ein neues enzymatisches Verfahren, nach dem **5** nahezu verlustfrei aus billigen Ausgangsstoffen in hoher chemischer Reinheit hergestellt und in situ in einer gekoppelten Reaktion in Gegenwart mehrerer DHAP-Aldolasen mit Aldehyden umgesetzt werden kann. Dieses Verfahren erwies sich außerdem zur Synthese von DHAP-Analoga adaptierbar, die in der Phosphatgruppe modifiziert sind und ebenfalls von den Aldolasen als Substrate akzeptiert werden.



Synthese von Dihydroxyacetophosphat (und isosteren Analoga) durch enzymatische Oxidation: Zucker aus Glycerin**

Wolf-Dieter Fessner* und Gudrun Sinerius

Enzymkatalysierte Aldoladditionen sind in der asymmetrischen Synthese breit anwendbar^[11]. Insbesondere die Dihydroxyacetophosphat(DHAP)-Aldolasen, die als kompletter stereochemischer Satz zur Herstellung der jeweils vier möglichen diastereomeren DHAP-Aldehyd-Addukte verfügbar sind (D-Fructose-1,6-bisphosphat-Aldolase = FruA, [EC 4.1.2.13]; D-Tagatose-1,6-bisphosphat-Aldolase = TagA, [EC 4.1.2.-]; L-Fuculose-1-phosphat-Aldolase = FucA, [EC 4.1.2.17]; L-Rhamnulose-1-phosphat-Aldolase = RhuA, [EC 4.1.2.19])^[22], zeichnen sich durch präparative Effizienz, hohe chirale Induktion für zwei Stereozentren und breite Substrattoleranz für die Aldolacceptorkomponente aus. Die Enzyme FucA und RhuA können zudem racemische 2-Hydroxyaldehyde nahezu vollständig kinetisch differenzieren^[3]. Problematisch ist der Umstand,

im Stoffwechsel mancher Bakterien wird L-Glycerin-3-phosphat L-6 durch eine flavinabhängige Glycerinphosphat-Oxidase (GPO, [EC 1.1.3.21]) zu DHAP oxidiert^[19]. Anders als bei der Oxidation durch die Glycerinphosphat-Dehydrogenase [EC 1.1.1.8] ist hier keine zusätzliche Cofaktorregenerierung nötig^[10], da der reduzierte Cofaktor FAD(H₂) fest am Enzym gebunden bleibt und rasch durch elementaren Sauerstoff unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid reoxidiert wird. Letzteres wird zur indirekten Quantifizierung von Glycerin in optischen Tests genutzt, weshalb die GPO ein gängiges und preiswertes Enzym ist. Die naheliegende Anwendung zur präparativen Herstellung von **5** war unseres Wissens jedoch noch nicht verwirklicht. Wir haben nun gefunden, daß die Oxidation von L-6 in der Tat dann ergiebig und nahezu konkurrenzfrei verläuft, wenn durch Zusatz von Katalase (Cat, [EC 1.11.1.6]) der Aufbau nennenswerter Stationärkonzentrationen des enzymdesaktivierenden Begleitprodukts H₂O₂ verhindert wird (Schema 1). Die GPO oxidiert ausschließlich das L-Enantiomer^[11], das präparativ am besten durch enzymatische Phosphorylierung von Glycerin erhalten wird^[17]. Die Sauerstoffempfindlichkeit der Glycerin-Kinase verhindert allerdings, daß die Phosphorylierung und die Oxidation durch GPO gekoppelt werden können.

In höheren Konzentrationen wirkt **5** als kompetitiver Inhibitor der GPO. Von den sieben kommerziellen Präparationen aus mindestens drei Organismen^[12], die wir näher untersucht haben, zeigten diejenigen aus *Streptococcus*-Spezies die geringste

* Prof. Dr. W.-D. Fessner^[14], Dipl.-Chem. G. Sinerius
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

** Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-127

[[*]] Enzyme in der Organischen Synthese, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Fa 244/2-2), den Fonds der Chemischen Industrie und die Wissenschaftliche Gesellschaft Freiburg gefördert. Wir danken den Herren Dr. P. Rasor, Boehringer Mannheim GmbH, für die Bereitstellung diverser Enzyme und Dr. W. Deck für ³¹P-NMR-Spektren. – 6. Mitteilung: [3 b].