

Bei den bisher von uns verwendeten Verfahren^[1,3] führt Enoat-Reduktase zu Produkten vom Typ **2a** und **2b** mit einem Enantiomerenüberschuß (*ee*) > 96–98%. (*ee* > 96% bedeutet, daß *ee* praktisch 100% sein kann.) Die Versuche 1–5 zeigen, daß der Enantiomerenüberschuß der chiralen Säuren sehr hoch ist. Dabei ist es unerheblich, ob modifiziertes Pd, Pt oder Raney-Nickel verwendet werden.

Die mit Zonyl®-FSC vorbehandelten Katalysatoren reduzieren Methylviologen mit ähnlicher Geschwindigkeit wie nicht vorbehandelte. Jedoch ist Methylviologen, z. B. in Gegenwart von vorbehandeltem Palladium, mehr als 500mal stabiler als in Gegenwart von unmodifiziertem Palladium. Das modifizierte Palladium greift auch das Pyridinnucleotidsystem nicht an. Nicht modifizierte Katalysatoren zerstören NAD(P) in einer Wasserstoffatmosphäre in ca. einer Stunde. Dies ist sehr wichtig, falls mit Methylviologen enzymatisch NAD(P)H gebildet wird, das dann durch eine entsprechende Reduktase verbraucht wird. Versuch 6 zeigt, daß es möglich ist, Hefe für Bioreduktionen über die modifizierten Katalysatoren und Methylviologen an Wasserstoffgas zu koppeln.

Bei den Versuchen in Tabelle 1 wurde zum Teil absichtlich relativ wenig Biokatalysator verwendet, um zu zeigen, daß die Systeme befriedigende Langzeitstabilitäten haben und daß die chiralen Produkte nicht racemisieren.

Wir sehen für die modifizierten Metallkatalysatoren folgende Anwendungsmöglichkeiten: 1) Ein-Enzym-Systeme mit einfacher Regenerierung billiger Mediatoren. 2) Ankoppeln vieler Mikroorganismen, die keine Hydrogenase haben, an Wasserstoffgas. Dies ist möglich, da viele Organismen enzymatisch NAD und/oder NADP mit MV²⁺ reduzieren können^[1,7]. 3) Beschleunigung der Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung von Substraten mit Hydrogenase-haltigen Organismen, wenn die Hydrogenaseaktivität limitierend ist.

Es ist von Vorteil, daß man den Verlauf der Reduktion durch den leicht beobachtbaren Wasserstoffverbrauch kontinuierlich verfolgen kann. Schließlich ist die Herstellung von reduziertem Methylviologen mit Wasserstoff und modifiziertem Palladium oder Platin bei präparativen enzymatischen Arbeiten den Verfahren mit Dithionit^[8], Zink^[9] oder nicht modifiziertem Platin mit Wasserstoff als Reduktionsmittel weit überlegen. Bei der präparativen Anwendung dieser Verfahren würden Sulfid- bzw. Zink-Ionen in hohen Konzentrationen in die Systeme eingebracht werden; sowohl das Viologen als auch das Pyridinnucleotid sind in Gegenwart von unmodifiziertem Metall nur kurze Zeit stabil.

Eingegangen am 30. Dezember 1985 [Z 1607]

[1] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, I. Thanos, *Angew. Chem.* 97 (1985) 541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 539.

[2] H. Simon, H. Günther, J. Bader, S. Neumann, *Ciba Found. Symp.* 111 (1985) 97.

[3] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, I. Thanos in A. I. Laskin et al. (Hrsg.): „Enzyme Engineering 7“, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 434 (1984) 171.

[4] **Arbeitsvorschrift:** In 20 mL 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7) werden 60 mg Palladium auf Kohle (10% Palladium) oder 100 mg Platin oder 100 mg Raney-Nickel mit 120 µL Zonyl®-FSC [5] versetzt, nachdem vorher die Lösung von gelöstem Sauerstoff durch Begasen mit Wasserstoff befreit worden war. Unter Wasserstoff wird 15 h bei 35°C geschüttelt. Danach werden 2 mL 1 M Tris/HCl-Lösung (pH 7) zugesetzt. – Vor der Anwendung kann der Katalysator abzentrifugiert und in feuchtem Zustand im Arbeitspuffer, der ca. 30 ppm Zonyl®-FSC enthält, aufgenommen werden.

[5] Zonyl®-FSC ist ein Tensid der Zusammensetzung $R_4(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{CH}_3\text{SO}_3^-$ mit $R_1 = \text{F}(\text{CF}_2)_{6-16}$.

[6] G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem.* 91 (1979) 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 63.

[7] J. Bader, H. Günther, S. Nagata, H. J. Schuetz, M. L. Link, H. Simon, *J. Biotechnol.* 1 (1984) 95.

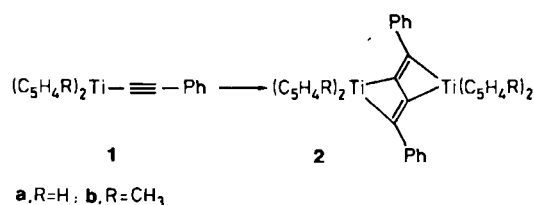
[8] K. Tsukahara, R. G. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2632. (In dieser Arbeit werden keine Enzyme verwendet, doch werden Kinetik und Literatur der Reduktion von Viologen durch Dithionit ausführlich behandelt.)

[9] P. A. Trudinger, *Anal. Biochem.* 36 (1970) 222.

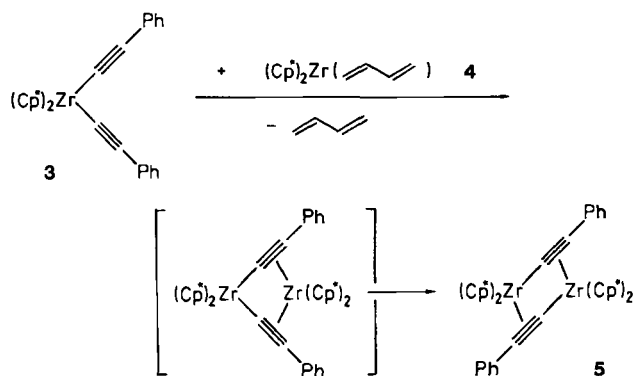
Ungewöhnliche Verbrückung der Metallzentren im dimeren Bis(η-methylcyclopentadienyl)-phenylethynylzirconium**

Von Gerhard Erker*, Wolfgang Frömberg, Richard Mynott, Barbara Gabor und Carl Krüger

Die besonderen Bindungsverhältnisse gewinkelter Metallocene $[\text{Cp}_2\text{M}]$ führen bei der Wechselwirkung mit organischen π -Systemen oft zu sehr ungewöhnlichen Komplexgeometrien^[1]. Teuben und de Liefde Meijer beobachteten, daß (Phenylethynyl)titanocen **1a** noch unter den Herstellungsbedingungen spontan dimerisiert^[2]. Am Methylcyclopentadienyl-Analogon **1b** klärten Stucky et al. röntgeno-



graphisch die ungewöhnliche CC-verknüpfte Struktur des stabilen zweikernigen Reaktionsproduktes **2b** auf^[3]. Wir haben versucht, den entsprechenden Zirconiumkomplex auf einem ähnlichen Weg herzustellen. Dabei stellten wir überraschenderweise fest, daß in diesem System der Austausch des 3d-Elementes Titan gegen das 4d-Element Zirkonium den neuartigen Strukturtyp **5** begünstigt ($\text{Cp}^* = \eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$).



Bei der Umsetzung der Zirconocen-Derivate **3**^[4] und **4**^[5] bei Raumtemperatur bildete sich unter Abspaltung von Butadien langsam die schwerlösliche Verbindung **5**. Schon das IR-Spektrum zeigt, daß es sich bei **5** und **2** um ver-

* Prof. Dr. G. Erker [*], Dipl.-Chem. W. Frömberg, Dr. R. Mynott, Ing. grad. B. Gabor, Prof. Dr. C. Krüger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[*] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

schiedene Komplextypen handelt. Während die Titanverbindung **2** keine IR-Absorption im $\text{C}\equiv\text{C}$ -Stretschwingungsbereich aufweist^[2,3], deutet bei **5** eine starke Bande bei 1780 cm^{-1} auf das Vorliegen eines π -komplexierten Alkynylliganden hin^[6]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint das Signal eines der Alkynyl-C-Atome bei ungewöhnlich tiefem Feld ($\delta = 228.9$, C2; 154.7, C1).

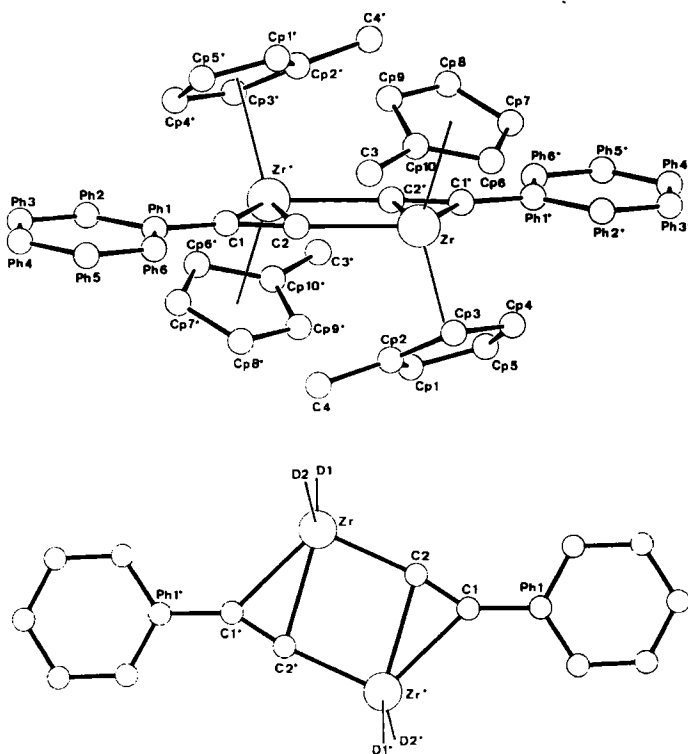
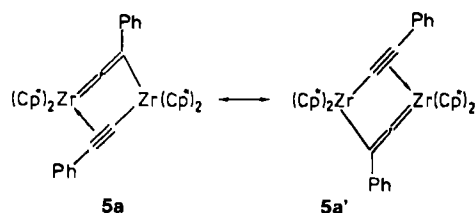


Abb. 1. Zwei Ansichten der Struktur von **5** im Kristall (D1, D2: Mittelpunkte der Methylcyclopentadienylliganden). – Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel [°]: C1–C2 1.261(2), C1–Ph1 1.467(2), Zr–C2 2.188(2), Zr–C2* 2.431(2), Zr–C1* 2.407(2); D1–Zr–C2 128.0, Zr–C2–Zr* 98.6(1), C2–Zr–C2* 81.4(1).

Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[7] zeigt, daß bei der Reaktion einer der beiden σ -Alkynylliganden von **3** auf das Bruchstück $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Zr}$ von **4** übertragen worden ist. **5** kann als zentrosymmetrisches Dimer von formal d^1 -konfigurierten Mono(alkynyl)zirconocen-Fragmenten aufgefaßt werden. Anders als beim Titansystem **2** hat hier jedoch keine CC-Kupplung der Alkynylgruppen stattgefunden. Die beiden Zr-Zentren im diamagnetischen Komplex **5** sind weder durch eine CC-Bindung noch direkt miteinander verbunden, sondern allein über das völlig planare Alkynylligandensystem verknüpft. Dieses kann in erster Näherung als ein Paar verbrückender σ, π -Alkynyleinheiten aufgefaßt werden. Allerdings ist einerseits die Zr–C2-Bindung auffallend kurz^[8], andererseits zeigen die Abstände



Zr–C2* und Zr–C1* an, daß auch die seitliche Koordination der Metallzentren in **5** an die Alkynylliganden zu Bindungen mit erheblichem σ -Anteil geführt hat^[1,8].

Diese Befunde weisen darauf hin, daß bei **5** eine neuartige Verbrückung zweier Metallzentren durch Alkynylliganden vorliegt^[9]. Es handelt sich bei **5** um ein delokalisiertes metallacyclisches System. Die Bindungsverhältnisse können durch gleichwertige Beteiligung der Resonanzstrukturen **5a** und **5a'** beschrieben werden^[10].

Eingegangen am 8. Januar,
veränderte Fassung am 20. Februar 1986 [Z 1612]

CAS-Registry-Nummern:

3: 72951-38-3 / 4: 101518-70-1 / 5: 101518-71-2.

- [1] G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 1; siehe z. B.: G. Erker, W. Frömberg, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Angew. Chem.* **96** (1984) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 68; W. Frömberg, G. Erker, *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 343.
- [2] J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **17** (1969) 87.
- [3] D. G. Sekutowski, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1376.
- [4] A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 165; R. Jimenez, M. C. Barral, V. Moreno, A. Santos, *ibid.* **182** (1979) 353.
- [5] 60/40-Gemisch aus (*s-cis*- und *s-trans*-Butadien)zirconocen-Isomeren, hergestellt durch Umsetzung von $(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{ZrCl}_2$ mit Butadien-magnesium; G. Erker, W. Frömberg, unveröffentlicht.
- [6] Umsetzung von 1.5 g (3.3 mmol) **3** [4] mit 1.0 g (3.3 mmol) **4** [5] in Benzol bei Raumtemperatur (20 h) liefert **5** in 60% Ausbeute; kristallin aus CH_2Cl_2 bei 5°C. Fp = 257°C; korrekte Elementaranalyse: ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.09$ (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$), 4.98 (m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$), 5.34 (m, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$), 7.3 (m, Ph), 7.8 (m, Ph); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 223 K, $^1\text{J}(\text{CH})$ [Hz] in Klammern): $\delta = 15.5$ (q, 127, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3$), 97.6 (d, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-Me}$), 103.9 (d, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-Me}$), 104.3 (d, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-Me}$), 105.8 (d, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-Me}$), 116.6 (s, $\text{C}_5\text{H}_4\text{-Me}$), 126.5 (d, Ph), 128.4 (d, Ph), 131.9 (d, Ph), 133.8 (s, Ph), 154.7 (s, C-1), 228.9 (s, C-2); IR (KBr): $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1780\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z 698 (M^+), 349.
- [7] **5**: $a = 10.696(1)$, $b = 8.224(1)$, $c = 17.909(1)$ Å, $\beta = 99.08(1)^\circ$, $V = 1555.6$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.50\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 6.85\text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, Raumgruppe $P2_1/n$, unabhängige Reflexe: 4502, davon beobachtet: 3514, verfeinerte Parameter: 266, $R = 0.021$, $R_w = 0.027$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51745, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Vgl. a) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{-CH=CHPh})\text{ZrCp}_2$: 2.196(7) Å; G. Erker, K. Kropp, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 1555; b) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3)_2$: 2.249(3) Å; G. Erker, W. Frömberg, C. Krüger, unveröffentlicht; c) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}(\text{CO})_2$: 2.145(9) Å; D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1265; d) $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$: 2.187(4) Å; J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, C. Floriani, G. Fachinetti, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3812.
- [9] Die Alkynylüberbrückung in **5** ist strukturell anders als bei den dimeren Alkynylverbindungen von Al, In oder Be, aber auch deutlich verschieden von der in den dimeren Alkynylverbindungen von Cp_2Er und Cp_2Sm mit d^0 -Konfiguration; G. D. Stucky, A. Mootz McPherson, W. E. Rhine, J. J. Eisch, J. L. Considine, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1941; W. Fries, W. Schwarz, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **159** (1978) 373; N. A. Bell, I. W. Nowell, G. E. Coates, H. M. M. Shearer, *ibid.* **273** (1984) 179; B. Morosin, J. Howatson, *ibid.* **29** (1971) 7; J. L. Atwood, W. E. Hunter, A. L. Wayda, W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4115; W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* **2** (1983) 709.
- [10] Die d^1 -konfigurierte $\text{Cp}_2\text{Zr-C}\equiv\text{C-R}$ -Untereinheit ist in der hier angeführten Bindungsweise isolobal zu einem Allylradikal. Daher besteht eine formale Analogie zwischen **5** und delokalisierten („single-minimum“) Cope-Systemen; a) W. von E. Doering, C. A. Troise, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5739, zit. Lit.; b) R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *ibid.* **93** (1971) 6941; M. J. S. Dewar, Z. Náhlovská, B. D. Náhlovský, *Chem. Commun.* **1971**, 1377; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7201; c) Versuche zur experimentellen Realisierung bei rein organischen Systemen siehe z. B.: C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1353; Y. Kobayashi, A. Ando, K. Kawada, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 3958; H. Quast, Y. Görlach, J. Stawitz, *Angew. Chem.* **93** (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 93; d) siehe auch: D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3800; D. B. Brown: *Mixed-Valence Compounds*, D. Reidel, Dordrecht 1980.