

*Journal of Organometallic Chemistry*, 424 (1992) 273–280  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22250

## Zur Stereochemie der mikrobiellen Reduktion von *rac*-Acetyl(*t*-butyl)methylphenylsilan mit *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) und *Corynebacterium dioxydans* (ATCC 21766): Aufklärung der absoluten Konfiguration der Biotransformationsprodukte (Si*R*,*CR*)- und (Si*S*,*CR*)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan

Reinhold Tacke \*, Frank Wuttke und Henning Henke

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. 30.45, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 18. Juli 1991)

### Abstract

The stereochemistry of the microbial reduction of *rac*-acetyl(*t*-butyl)methylphenylsilane (*rac*-**1**) with cells of *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) and *Corynebacterium dioxydans* (ATCC 21766) has been studied. The absolute configuration of the diastereomeric biotransformation products (Si*R*,*CR*)- and (Si*S*,*CR*)-*t*-butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilane ((Si*R*,*CR*)-**2** and (Si*S*,*CR*)-**3**) has been determined on the basis of a single-crystal X-ray diffraction study of (Si*S*,*CS*,*C'R*)-*t*-butylmethyl-1-[*N*-(1-(1-naphthyl)ethyl)carbamoyloxy]ethyl]phenylsilane ((Si*S*,*CS*,*C'R*)-**5**).

### Zusammenfassung

Die Stereochemie der mikrobiellen Reduktion von *rac*-Acetyl(*t*-butyl)methylphenylsilan (*rac*-**1**) mit Zellen von *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) und *Corynebacterium dioxydans* (ATCC 21766) wurde untersucht. Die absolute Konfiguration der diastereomeren Biotransformationsprodukte (Si*R*,*CR*)- und (Si*S*,*CR*)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan ((Si*R*,*CR*)-**2** und (Si*S*,*CR*)-**3**) wurde auf der Grundlage einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von (Si*S*,*CS*,*C'R*)-*t*-Butylmethyl-1-[*N*-(1-(1-naphthyl)ethyl)carbamoyloxy]ethyl]phenylsilan ((Si*S*,*CS*,*C'R*)-**5**) bestimmt.

### Einleitung

Kürzlich haben wir über die mikrobielle Reduktion von racemischem Acetyl(*t*-butyl)methylphenylsilan (*rac*-**1**) mit der Hefe *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) und dem Bakterium *Corynebacterium dioxydans* (ATCC 21766) berichtet [1]. Beide Biotransformationen führen zu einem Gemisch der diastereomeren Reduktionsprodukte (Si*R*,*CR*)- und (Si*S*,*CR*)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan



Tabelle 1

Ortskoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome von (Si,S,C,S,C'R)-5 sowie die nach Hamilton [7] ermittelten äquivalenten Temperaturfaktoren  $B$  (Standardabweichungen in Klammern)

Atom	$x$	$y$	$z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
Si(1)	-0.08276(3)	0.76780	0.15144(3)	2.52(3)
O(1)	0.05804(7)	0.8690(2)	0.26850(8)	2.40(8)
O(2)	0.14574(8)	0.9834(2)	0.22074(8)	3.1(1)
N(1)	0.1877(1)	0.8643(3)	0.3424(1)	2.4(1)
C(1)	-0.1715(2)	0.8770(4)	0.0800(2)	4.0(2)
C(2)	-0.0408(1)	0.6193(3)	0.0965(1)	3.3(1)
C(3)	0.0352(2)	0.5357(5)	0.1502(2)	5.3(2)
C(4)	-0.0244(2)	0.7128(5)	0.0302(2)	6.2(3)
C(5)	-0.1040(2)	0.4870(5)	0.0580(2)	5.6(2)
C(6)	-0.1132(1)	0.6484(3)	0.2241(1)	2.4(1)
C(7)	-0.1942(1)	0.6258(4)	0.2104(2)	3.7(2)
C(8)	-0.2181(2)	0.5253(4)	0.2587(2)	4.4(2)
C(9)	-0.1635(2)	0.4462(4)	0.3221(2)	3.7(2)
C(10)	-0.0835(1)	0.4675(3)	0.3383(1)	3.0(1)
C(11)	-0.0589(1)	0.5672(3)	0.2896(1)	2.6(1)
C(12)	-0.0092(1)	0.9384(3)	0.2016(1)	2.6(1)
C(13)	-0.0437(2)	1.0794(4)	0.2336(2)	4.0(2)
C(14)	0.1320(1)	0.9106(3)	0.2735(1)	2.3(1)
C(15)	0.1747(1)	0.7936(3)	0.4103(1)	2.1(1)
C(16)	0.2464(2)	0.8408(3)	0.4849(1)	2.9(1)
C(17)	0.1636(1)	0.6080(3)	0.4047(1)	2.1(1)
C(18)	0.1849(1)	0.5146(3)	0.3534(1)	2.7(1)
C(19)	0.1762(2)	0.3409(3)	0.3503(2)	3.4(2)
C(20)	0.1480(2)	0.2627(3)	0.4004(2)	3.2(1)
C(21)	0.1265(1)	0.3514(3)	0.4559(1)	2.6(1)
C(22)	0.1323(1)	0.5273(3)	0.4577(1)	2.1(1)
C(23)	0.1060(1)	0.6138(3)	0.5110(1)	2.6(1)
C(24)	0.0787(2)	0.5328(4)	0.5618(2)	3.3(2)
C(25)	0.0761(2)	0.3594(4)	0.5622(2)	3.7(2)
C(26)	0.0988(2)	0.2716(3)	0.5101(2)	3.4(2)
Si(2)	0.42834(4)	0.3523(1)	0.63783(4)	2.81(4)
O(3)	0.56333(8)	0.5522(2)	0.68328(8)	2.63(9)
O(4)	0.65313(8)	0.4433(3)	0.63732(9)	3.8(1)
N(2)	0.6933(1)	0.5951(3)	0.7503(1)	3.2(1)
C(27)	0.3477(2)	0.2984(4)	0.5413(2)	4.2(2)
C(28)	0.4817(2)	0.1582(3)	0.6880(2)	3.7(2)
C(29)	0.5456(3)	0.1948(5)	0.7689(2)	6.4(3)
C(30)	0.5216(2)	0.0744(4)	0.6360(3)	5.7(3)
C(31)	0.4211(2)	0.0363(5)	0.6977(2)	6.0(3)
C(32)	0.3847(1)	0.4628(3)	0.7033(1)	3.0(1)
C(33)	0.3032(1)	0.4528(4)	0.6878(2)	3.9(2)
C(34)	0.2709(2)	0.5299(5)	0.7374(2)	4.9(2)
C(35)	0.3172(2)	0.6189(4)	0.8008(2)	4.7(2)
C(36)	0.3985(2)	0.6315(4)	0.8182(2)	4.6(2)
C(37)	0.4314(2)	0.5544(4)	0.7695(2)	3.7(2)
C(38)	0.4979(1)	0.4948(3)	0.6112(1)	2.5(1)
C(39)	0.4580(2)	0.6465(4)	0.5651(2)	3.9(2)
C(40)	0.6381(1)	0.5248(3)	0.6869(1)	2.8(1)
C(41)	0.6797(1)	0.6895(3)	0.8126(1)	2.8(1)
C(42)	0.7472(2)	0.8170(4)	0.8431(2)	3.8(2)

Tabelle 1 (Fortgesetzt)

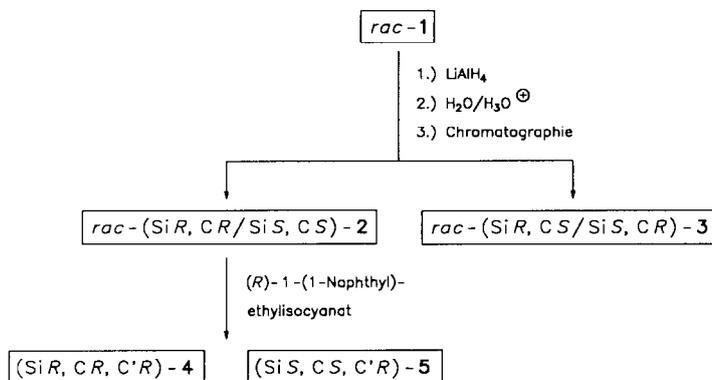
Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
C(43)	0.6748(1)	0.5818(3)	0.8792(1)	2.7(1)
C(44)	0.7037(2)	0.4238(4)	0.8901(2)	4.0(2)
C(45)	0.6990(2)	0.3237(4)	0.9510(2)	5.8(2)
C(46)	0.6651(2)	0.3809(5)	1.0010(2)	5.9(2)
C(47)	0.6357(2)	0.5429(5)	0.9942(2)	4.5(2)
C(48)	0.6399(1)	0.6466(4)	0.9325(1)	3.1(1)
C(49)	0.6107(1)	0.8096(4)	0.9275(2)	3.7(2)
C(50)	0.5802(2)	0.8677(6)	0.9817(2)	5.5(2)
C(51)	0.5768(2)	0.7670(8)	1.0421(2)	7.1(3)
C(52)	0.6027(2)	0.6098(7)	1.0480(2)	6.5(3)

matographisch voneinander trennen lassen [ $R_f(\text{rac}-(\text{Si}R, \text{CR}/\text{Si}S, \text{CS})-2) > R_f(\text{rac}-(\text{Si}R, \text{CS}/\text{Si}S, \text{CR})-3)$ ] [1]. Das auf diese Weise diastereomerenrein erhaltliche *rac*-(*Si**R*, *CR*/*Si**S*, *CS*)-**2** wurde mit authentischem (*R*)-1-(1-Naphthyl)-ethylisocyanat in die beiden diastereomeren Carbamate (*Si**R*, *CR*, *C'R*)-**4** und (*Si**S*, *CS*, *C'R*)-**5** überführt, die sich mittels präparativer Schichtchromatographie an Kieselgel trennen [ $R_f((\text{Si}R, \text{CR}, \text{C}'R)-4) < R_f((\text{Si}S, \text{CS}, \text{C}'R)-5)$ ] und in kristalliner Form rein isolieren ließen (Schema 2).

Von (*Si**S*, *CS*, *C'R*)-**5** wurde eine Röntgenstrukturanalyse am Einkristall durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengefaßt sind. Hieraus leiten sich für die einzelnen Verbindungen die in Schema 2 aufgeführten Konfigurationen ab.

Verbindung (*Si**S*, *CS*, *C'R*)-**5** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Bezüglich ihrer Bindungsgeometrie unterscheiden sich die beiden Moleküle nur unwesentlich. Die beobachteten Bindungsabstände und -winkel lassen keine Besonderheiten erkennen; sie bedürfen deshalb keiner weiteren Diskussion.

Mit den aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleiteten Konfigurationsbeziehungen konnten die absoluten Konfigurationen der aus *rac*-**1** durch mikrobielle Reduktion erhaltenen Biotransformationsprodukte überprüft werden, denen wir



Schema 2.

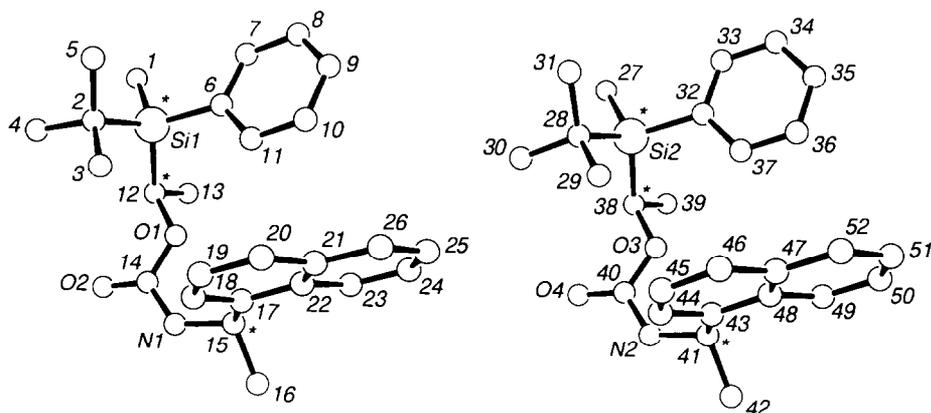
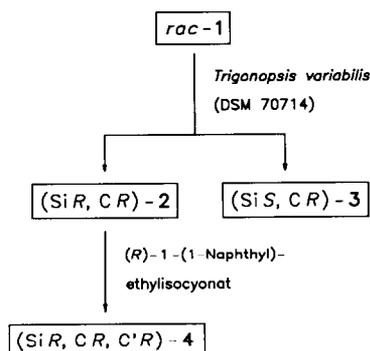


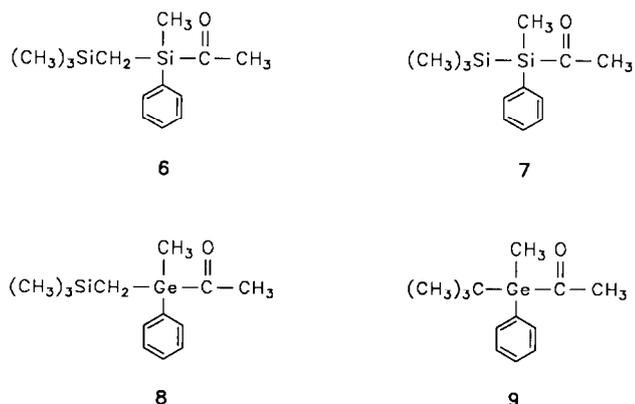
Fig. 1. Konfiguration und Konformation der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von  $(SiS,C,S,C'R)$ -5. Im Nummerierungsschema wurden die Elementsymbole für die C-Atome fortgelassen.

gemäß Lit. 1 die  $(SiR,CR)$ - bzw.  $(SiS,CR)$ -Konfiguration zugeordnet hatten (Schema 3). Zu diesem Zweck wurden die beiden diastereomeren Biotransformationsprodukte gemäß Lit. 1 durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt, und die Verbindung mit dem größeren  $R_f$ -Wert wurde sodann mit authentischem  $(R)$ -1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat in das entsprechende Carbamat überführt (Schema 3). Da sich dessen Eigenschaften (Schmelzpunkt, relativer  $R_f$ -Wert,  $^1H$ -NMR-Daten) als identisch mit denen der authentischen Verbindung  $(SiR,CR,C'R)$ -4 (siehe oben) erwiesen, ergab sich für die Biotransformationsprodukte die  $(SiR,CR)$ - bzw.  $(SiS,CR)$ -Konfiguration ( $(SiR,CR)$ -2 bzw.  $(SiS,CR)$ -3).

Mit diesen Untersuchungen können somit die in Lit. 1 auf der Grundlage einer empirischen Korrelationsmethode [2] getroffenen Konfigurationszuordnungen zweifelsfrei bestätigt werden. Das Ergebnis unterstreicht die Leistungsfähigkeit der verwendeten NMR-spektroskopischen Korrelationsmethode und bestätigt uns in der Auffassung, daß dieses Verfahren in gleicher Weise herangezogen werden kann, um auch die Stereochemie analoger mikrobieller Reduktionen der mit *rac*-1 strukturverwandten Verbindungen *rac*-6–*rac*-9 (Schema 4) aufzuklären. Danach



Schema 3.



Schema 4.

werden auch das Acetylsilan *rac*-**6** [4], das Acetyldisilan *rac*-**7** [4] sowie die Acetylgermane *rac*-**8** [4] und *rac*-**9** [5] von *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) (*R*)-selektiv reduziert. Hierdurch werden die entsprechenden (1-Hydroxyethyl)silane, (1-Hydroxyethyl)disilane und (1-Hydroxyethyl)germane mit der (*SiR*, *CR*)- und (*SiS*, *CR*)-Konfiguration bzw. (*GeR*, *CR*)- und (*GeS*, *CR*)-Konfiguration erhalten [4,5].

## Experimentelles

### (a) Synthesen

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei. Schmelzpunkte: Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Fa. Büchi, Typ 530. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>; int. Standard TMS, δ 0): WM-400-Gerät der Fa. Bruker (400.13 MHz). EI-Massenspektren (70 eV): Gerät 8430 der Fa. Finnigan MAT.

*rac*-(*SiR*, *CR* / *SiS*, *CS*)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan (*rac*-(*SiR*, *CR* / *SiS*, *CS*)-**2**). Darstellung gemäß Lit. 1 durch Umsetzung von *rac*-**1** [3] mit Lithiumaluminiumhydrid und nachfolgende wäßrige Aufarbeitung; Isolierung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Reduktionsprodukt mit dem größeren *R<sub>f</sub>*-Wert).

(*SiR*, *CR*)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan ((*SiR*, *CR*)-**2**). Darstellung gemäß Lit. 1 durch mikrobielle Reduktion von *rac*-**1** [3] mit *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714); Isolierung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Biotransformationsprodukt mit dem größeren *R<sub>f</sub>*-Wert).

(*SiR*, *CR*, *C'R*)- und (*SiS*, *CS*, *C'R*)-*t*-Butylmethyl{1-[*N*-(1-(1-naphthyl)ethyl)carbamoyloxy]ethyl}phenylsilan ((*SiR*, *CR*, *C'R*)-**4** und (*SiS*, *CS*, *C'R*)-**5**; Darstellung aus *rac*-(*SiR*, *CR* / *SiS*, *CS*)-**2**). Eine Mischung aus 200 mg (0.90 mmol) *rac*-(*SiR*, *CR* / *SiS*, *CS*)-**2** und 180 mg (0.91 mmol) (*R*)-1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat (Darstellung gemäß Lit. 6) wurde 1 h unter Rühren auf ca. 80°C erhitzt (vollständiger Umsatz von *rac*-(*SiR*, *CR* / *SiS*, *CS*)-**2**; DC-Kontrolle). Anschließend löste man das Reaktionsgemisch in 2 ml Trichlormethan, trennte die beiden diastereomeren Produkte

durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel 60 (Laufmittel Diethylether/n-Hexan (1/1.8, v/v)) und brachte diese dann in diastereomerenreiner Form ( $^1\text{H-NMR}$ - sowie DC-Kontrolle) zur Kristallisation, indem man die Substanzen in nur wenigen Tropfen Tetrachlormethan löste und sodann in diese Lösungen über die Gasphase n-Heptan diffundieren ließ (Raumtemperatur).

Produkt mit dem kleineren  $R_f$ -Wert ((Si*R*,C*R*,C'*R*)-4): Ausb. 78.0 mg weiße Kristalle (41%, bezogen auf (Si*R*,C*R*)-2), Schmp. 123°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.28 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.88 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.30 (d,  $^3J(\text{HH})$  6.5 Hz, 3H, SiCH(R)CH<sub>3</sub>); 1.62 (d,  $^3J(\text{HH})$  7 Hz, 3H, NCH(R)CH<sub>3</sub>); 4.92 (q,  $^3J(\text{HH})$  6.5 Hz, 1H, SiCH(R)CH<sub>3</sub>); 5.17 (q,  $^3J(\text{HH})$  7 Hz, 1H, NCH(R)CH<sub>3</sub>); 5.65 ("s", 1H, NH); 7.3–8.1 (m, 12H, SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). MS:  $m/z$  419 (<1%,  $M^+$ ), 362 (38%,  $M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 155 (100%, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), und weitere Fragmente. Gef.: C, 73.7; H, 7.9. C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>Si (419.6) ber.: C, 74.42; H, 7.93%.

Produkt mit dem größeren  $R_f$ -Wert ((Si*S*,C*S*,C'*R*)-5): Ausb. 72.0 mg weiße Kristalle (38%, bezogen auf (Si*S*,C*S*)-2), Schmp. 125°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.29 (s, 3H, SiCH<sub>3</sub>); 0.95 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.27 (d,  $^3J(\text{HH})$  6.5 Hz, 3H, SiCH(R)CH<sub>3</sub>); 1.60 (d,  $^3J(\text{HH})$  7 Hz, 3H, NCH(R)CH<sub>3</sub>); 4.86 (q,  $^3J(\text{HH})$  6.5 Hz, 1H, SiCH(R)CH<sub>3</sub>); 5.18 (q,  $^3J(\text{HH})$  7 Hz, 1H, NCH(R)CH<sub>3</sub>); 5.68 ("s", 1H, NH); 7.3–8.2 (m, 12H, SiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>). MS:  $m/z$  419 (<1%,  $M^+$ ), 362 (72%,  $M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 155 (100%, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>), und weitere Fragmente. Ein Kristall dieser Verbindung wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht.

(Si*R*,C*R*,C'*R*)-*t*-Butylmethyl{1-[N-(1-(1-naphthyl)ethyl)carbamoyloxy]ethyl}phenylsilan ((Si*R*,C*R*,C'*R*)-4; Darstellung aus dem Biotransformationsprodukt (Si*R*,C*R*)-2). Eine Mischung aus 100 mg (0.45 mmol), (Si*R*,C*R*)-2 und 90.0 mg (0.46 mmol) (*R*)-1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat (Darstellung gemäß Lit. 6) wurde 1 h unter Rühren auf ca. 80°C erhitzt (vollständiger Umsatz von (Si*R*,C*R*)-2; DC-Kontrolle). Durch Kristallisation des Rohproduktes aus n-Heptan wurden 74.0 mg weiße Kristalle (Ausb. 39%) erhalten, deren Eigenschaften (Schmelzpunkt, relativer  $R_f$ -Wert,  $^1\text{H-NMR}$ -Daten) sich als identisch mit denen von authentischem (Si*R*,C*R*,C'*R*)-4 erwiesen, das aus *rac*-(Si*R*, C*R*/Si*S*,C*S*)-2 hergestellt worden war (siehe oben).

#### (b) Röntgenstrukturanalyse von (Si*S*,C*S*,C'*R*)-5

Ein großer Quader des aus Tetrachlormethan/n-Heptan kristallisierten Materials (vgl. hierzu Abschnitt a: *Synthesen*) wurde mit der Rasierklinge auf eine Kristallgröße von 0.75 × 0.60 × 0.40 mm zurechtgeschnitten und in einer Glaskapillare eingeschlossen. Die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte mit monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) auf einem Einkristalldiffraktometer der Fa. STOE bei  $-100 \pm 3^\circ\text{C}$ . Auch die Gitterkonstanten beziehen sich auf diese Temperatur.

*Kristalldaten.* C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub>Si;  $M$  419.6; monoklin; Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4);  $a$  18.064(9),  $b$  8.085(4),  $c$  18.117(9) Å;  $\beta$  111.82(3)°;  $V$  2456.4 Å<sup>3</sup>;  $Z$  4 (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle);  $D_{\text{ber.}}$  1.135 mg mm<sup>-3</sup>.

*Weitere Angaben zur Datensammlung.* Erfassung von 4662 Reflexen,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ; Reflexabtastung nach der 'Learnt Profile'-Methode [8] in 34 Schritten mit  $\Delta\omega = \Delta 2\theta = 0.027^\circ$ , zusätzlich Berücksichtigung der Reflexverbreiterung durch  $\alpha_1/\alpha_2$ -Aufspaltung; Meßzeit 0.5–1.0 s pro Schritt; Korrektur bezüglich Untergrundintensität sowie LP-Faktor.

**Strukturlösung und Verfeinerung.** Die Struktur wurde mit dem Programm SHELXS-86 [9] gelöst und in zwei großen Blöcken (abwechselnd ein Block je Molekül) mit dem Programm SHELX-76 [10] verfeinert. Zur Fixierung des Ursprungs wurde die  $y$ -Koordinate von Si(1) festgehalten (Ortskoordinaten siehe Tabelle 1). Anisotrope Temperaturfaktoren sind hinterlegt; das gleiche gilt für die Lagen der Wasserstoff-Atome, die sämtlich einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden konnten. Auch die Koordinaten der Wasserstoff-Atome wurden verfeinert; lediglich ihr Schwingungsparameter wurde auf den  $B$ -Wert des jeweiligen Nachbaratoms (C oder N) festgelegt.  $R = \sum ||F_o| - |F_c|| \cdot (\sum |F_c|)^{-1} = 0.0305$ ; 4575 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; insgesamt 741 Strukturparameter einschließlich eines Parameters für isotrope Extinktion;  $R_w = 0.0288$ , Gewichte  $w$  aus der Zählstatistik. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden ( $\mu = 0.082 \text{ mm}^{-1}$ ). Die Festlegung der sterischen Verhältnisse orientiert sich am ( $R$ )-1-(1-Naphthyl)ethylcarbamoyl-Rest der Verbindung, dessen absolute Konfiguration als gesichert vorausgesetzt werden darf (siehe Abschnitt a: *Synthesen*). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55568, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert sowie durch Chemikalienspenden der Bayer AG (Leverkusen und Wuppertal-Elberfeld) unterstützt.

## Literatur

- 1 R. Tacke, S. Brakmann, F. Wuttke, J. Fooladi, C. Sylatk und D. Schomburg, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 29.
- 2 J.A. Dale und H.S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 512.
- 3 R. Tacke, K. Fritsche, A. Tafel und F. Wuttke, *J. Organomet. Chem.*, 388 (1990) 47.
- 4 C. Sylatk, A. Stoffregen, A. Brans, K. Fritsche, H. Andree, F. Wagner, H. Hengelsberg, A. Tafel, F. Wuttke, H. Zilch und R. Tacke, in H.W. Blanch und A.M. Klibanov (Hrsg.), *Enzyme Engineering* 9, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, Vol. 542, The New York Academy of Sciences, New York, 1988, S. 330-338.
- 5 R. Tacke und S. Brakmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6 W.H. Pirkle und M.S. Hoekstra, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3904.
- 7 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 8 W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 37 (1981) 22.
- 9 G.M. Sheldrick, in G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Hrsg.), *Crystallographic Computing* 3, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175-189.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, 1976; in der Version von D. Rabinovich und K. Reich, Weizmann Institut, Rehovot, Israel, 1979.