

schen Solvens und Neutralkomplex als auch zwischen Solvens und protonierter Spezies berücksichtigen. Am wichtigsten ist jedoch der Effekt der durch den anellierten Benzolring hervorgerufenen Polarisierbarkeit^[29]. Er verschwindet in Wasser wegen der „Dispersion“ der positiven Ladung durch Wasserstoffbrücken. INDO-Rechnungen (Geometrie-optimiert) ergaben Energien und Ladungsverteilungen, die in Einklang mit den experimentellen Befunden sind.

Eingegangen am 22. November 1982,
in veränderter Fassung am 8. Februar 1983 [Z 206]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 411–418

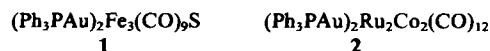
- [15] M. Meot-Ner (Mautner), *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2396.
[16] D. H. Aue, persönliche Mitteilung bei der EUCHEM Conf. Ionic Chem.: Gaseous vs. Solvated Ions, Lido di Ostia (Rom), September 1982.
[20] J. Catalan, A. Macias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1979) 1632; W. J. Hehre, M. Taagepera, R. W. Taft, R. D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1344; zit. Lit.
[21] J. Catalan, O. Mo, P. Perez, M. Yañez, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6520.
[23] S. A. McLuckey, D. Cameron, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1313.
[29] J. J. Brauman, J. M. Riveros, L. K. Blair, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3914; J. F. Wolf, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3316; zit. Lit.

Überdachung von Metallatomdreiecken in Clustern durch R₃PAu-Einheiten**

Von Eckehart Roland, Klaus Fischer und Heinrich Vahrenkamp*

Das Wachstum metallischer Mikrokristallite oder metallreicher Cluster verlangt die Anlagerung der Monometallspezies an energetisch günstigen Oberflächenpositionen. Sporadische Beispiele legen nahe, daß die hinzukommende Spezies bevorzugt über Dreiecken oder Vierecken von Metallatomen gebunden wird^[1]. Mit dem kürzlich^[2] gefundenen Austausch von Hydridliganden an Clustern gegen R₃PAu-Gruppen gibt es eine Methode, derartige Wachstumsreaktionen systematisch zu untersuchen. Eine R₃PAu-Einheit konnte bisher μ_2 -verbrückend über zwei Metallatomen^[3] oder μ_3 -verbrückend über drei Metallatomen^[2,4] eingebaut werden. Wir fanden nun, daß sich beim Einbau von zwei R₃PAu-Einheiten das Prinzip der μ_3 -Verbrückung wiederholt.

Die Deprotonierung von H₂Fe₃(CO)₉S und H₂Ru₂Co₂(CO)₁₂ mit KH in Tetrahydrofuran (THF) führt zu Dianionen, die mit Ph₃PAuCl glatt zum Fünfkerncluster 1 (47%, schwarze Kristalle, Fp = 150 °C) bzw. zum Sechskerncluster 2 (38%, schwarze Kristalle, Fp = 133 °C) reagieren. 1 und 2 wurden durch Kristallstrukturanalyse (siehe Fig. 1 und 2 sowie Tabelle 1) identifiziert.



Aus den Strukturen ist das schrittweise Wachstum der Cluster ersichtlich. Eines der beiden Goldatome befindet sich über einer Dreiecksfläche des Ausgangsclusters, das

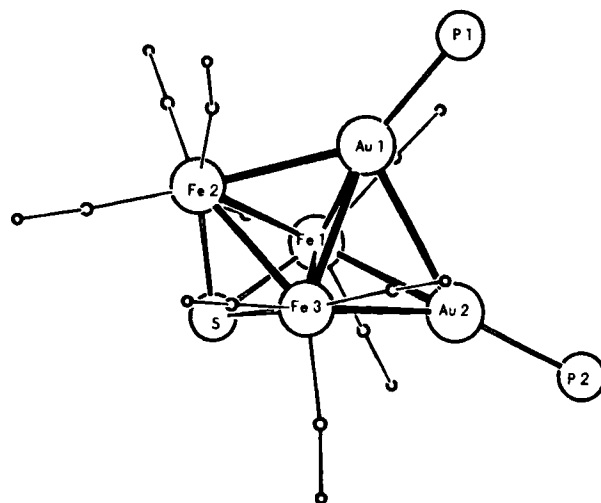


Fig. 1. Molekülgerüst von 1 im Kristall. Kleine Kreise repräsentieren CO-Liganden; Phenylgruppen sind nicht gezeichnet.

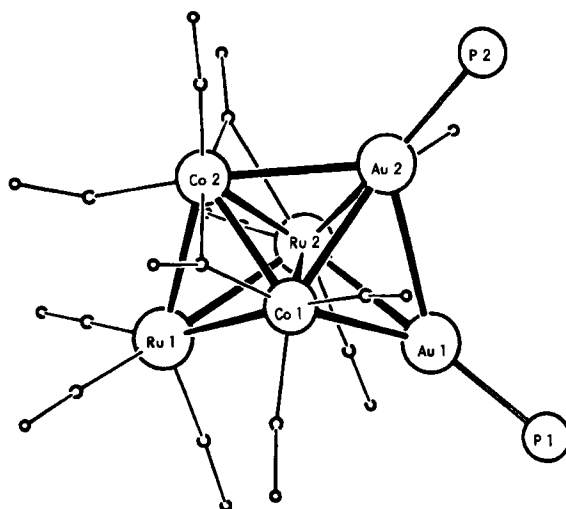


Fig. 2. Molekülgerüst von 2 im Kristall. Kleine Kreise repräsentieren CO-Liganden; Phenylgruppen sind nicht gezeichnet.

Tabelle 1. Abstände zwischen Schweratomen in 1 und 2 [Å].

Positionen 1	Abstand [pm]	Positionen 2	Abstand [pm]
Fe1-Fe2	264.2(5)	Ru1-Co1	269.0(3)
Fe1-Fe3	286.4(4)	Ru1-Co2	267.5(3)
Fe2-Fe3	275.0(4)	Ru1-Ru2	278.5(2)
Fe1-Au1	272.2(3)	Co1-Co2	249.2(4)
Fe2-Au1	269.8(4)	Co1-Ru2	295.4(3)
Fe3-Au1	274.6(3)	Co2-Ru2	272.3(3)
Fe1-Au2	267.1(3)	Co1-Au2	265.1(3)
Fe3-Au2	275.0(4)	Co2-Au2	286.6(3)
Au1-Au2	302.0(1)	Ru2-Au2	288.7(2)
Fe1-S	221.1(8)	Co1-Au1	261.3(3)
Fe2-S	219.4(5)	Ru2-Au1	287.2(2)
Fe3-S	219.8(6)	Au2-Au1	289.0(1)
Au1-P1	230.5(6)	Au1-P1	229.5(5)
Au2-P2	230.1(6)	Au2-P2	229.9(5)

[a] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

andere über einer Dreiecksfläche, die durch das Hinzukommen des ersten Goldatoms gebildet worden ist. Von den Metall-Metall-Bindungen sind die inneren (Fe1-Fe3

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, E. Roland, K. Fischer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Elementare Cluster-Reaktionen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Firma Heraeus GmbH (Hanau) und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. - 3. Mitteilung: E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 2 (1983) 183.

bzw. Co1-Ru2) ungewöhnlich lang. Damit deutet sich eine Tendenz zur Brechung dieser Bindungen an; die gleichzeitige Knüpfung der Au2-S- bzw. Ru1-Au1-Bindung würde zu einem oktaedrischen Clustergerüst führen. In Analogie dazu läßt sich das Wachstum von Polymetallspezies als eine Folge von μ_3 -Überdachungen und Reorganisationen verstehen. Kürzlich beschriebene dreifach goldverbrückte Rutheniumcluster^[11] zeigen das gleiche Aufbauprinzip, während der auf unübersichtliche Weise aus $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ entstehende Carbidocluster $[\text{CFe}_4(\text{CO})_{12}(\text{AuPR}_3)_2]^{12}$ die Goldatome in μ_4 -Positionen als Bestandteile eines Oktaedergerüsts enthält. 2 ist der erste Sechskerncluster, der schrittweise aus einfachen Bausteinen ($\text{KCo}(\text{CO})_4$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, Ph_3PAuCl) zusammengesetzt wurde; er ist damit ein Paradebeispiel für die gezielte Synthese von Clustern.

Eingegangen am 18. November,
ergänzt am 17. Dezember 1982 [Z 203]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 419–426

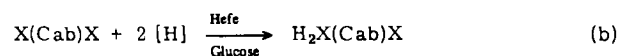
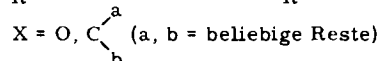
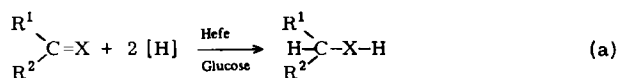
- [1] W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207; M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203.
[2] J. W. Lauher, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7648.
[3] M. Green, K. A. Mead, R. M. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 51; B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Taylor, *ibid.* 1982, 314.
[4] M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, K. Henrick, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) C45; P. Braunstein, J. Rose, Y. Dusaosoy, J. P. Mangeot, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* 294 (1982) 967.
[11] L. W. Batemann, M. Green, J. A. K. Howard, K. A. Mead, R. M. Mills, I. D. Salter, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 773; M. I. Bruce, B. K. Nicholson, *ibid.* 1982, 1141.
[12] B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C59.

Elektromikrobielle Reduktion mit Hefen**

Von Helmut Günther, Cornelia Frank,
Hans-Jürgen Schuetz, Johann Bader und Helmut Simon*

Seit Jahrzehnten werden aerobe und fakultativ aerobe Mikroorganismen, insbesondere Hefen, zur Gewinnung chiraler Verbindungen durch stereospezifische Reduktion substituierter ungesättigter Verbindungen verwendet^[1]. Dabei werden zwei Reaktionstypen unterschieden [Gl. (a) und (b)].

Wir haben bereits auf die prinzipiellen Nachteile solcher Verfahren hingewiesen^[4,5]. Anaerob entsteht mit Hefe bei Glucose als Elektronendonator pro mol NADH auch 1 mol Acetaldehyd, der dann unter NADH-Verbrauch bevorzugt reduziert wird; aerob wird vermutlich ein erheblicher Teil



[*] Prof. Dr. H. Simon, Dr. H. Günther, C. Frank, Dr. H.-J. Schuetz, J. Bader

Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 145) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

vom intermediär gebildeten NADH in der Atmungskette reoxidiert. Die gewünschte Reaktion ist also immer eine Nebenreaktion.

Wir berichten hier über die Möglichkeit, mit Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*, *Candida utilis*, *Kluyveromyces fragilis* und andere), denen durch kontinuierlich elektrochemisch reduziertes Methylviologen (MV^+) Elektronen zugeführt werden, Verbindungen stereospezifisch zu reduzieren. Ein Beispiel ist die Bildung von (R)-1,2-Propandiol aus Hydroxyaceton mit *S. cerevisiae* in Gegenwart und in Abwesenheit von NAD.

Ohne NAD wird das Propandiol nur langsam gebildet; mit Glucose als Elektronendonator wird das Propandiol mit und ohne NAD ebenso langsam erzeugt. Bei Zugabe katalytischer Mengen NAD wird relativ rasch das Propandiol erhalten. Auf zweierlei Weise konnten wir zeigen, daß durch die Hefe tatsächlich NADH gebildet wird. 1) Die durch Hefe-Rohlysate katalysierte NADH-Bildung aus NAD und die entsprechende Abnahme der MV^+ -Konzentration lassen sich photometrisch beobachten. 2) Figur 3 zeigt, daß in einer elektrochemischen Zelle, die ganze Hefezellen und MV^+ enthält, ein Strom fließt, wenn NAD zugegeben wird. Nachdem die Zelle eine der NAD-Menge entsprechende Ladung aufgenommen hat, läßt sich in der Lösung nur noch NADH und kein NAD mehr nachweisen. Nach Zusatz von Hydroxyaceton steigt die Stromstärke wieder auf eine Höhe, die etwas über der bei der NADH-Bildung liegt. Diese Befunde sprechen für den Ablauf der Reaktionen (c)–(e) in der elektrochemischen Zelle in Anwesenheit von Hefe.

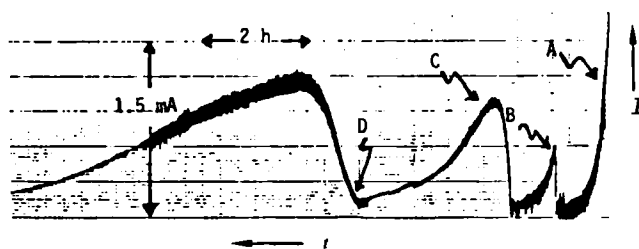
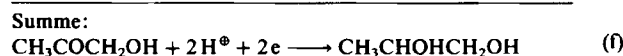
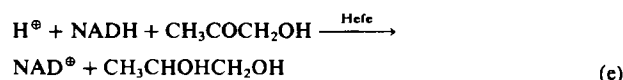
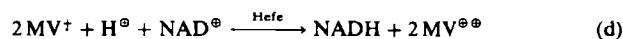


Fig. 3. Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit bei der elektromikrobiellen Reduktion von Hydroxyaceton in einer elektrochemischen Zelle. A: Reduktion von $\text{MV}^{\oplus\oplus}$ (4 mM); B: Zusatz von *S. cerevisiae*; C: Zusatz von NAD (1.5 mM); D: Zusatz von Hydroxyaceton (5 mM). Der Anstieg der Stromstärke nach Zusatz von Hefe beruht vermutlich auf der Reduktion von Spuren von Sauerstoff und endogenen Elektronenacceptoren der Hefe.

Bisher haben wir Bildungsgeschwindigkeiten von ca. 0.4 μmol NADH pro min und 20 mg Hefe (Trockengewicht) erhalten. Dies entspricht einer Stromstärke von 1.3 mA. Bei der Hydroxyaceton-Reduktion bestimmt die NADH-Bildung die Reaktionsgeschwindigkeit; daher ist nach Zusatz von Hydroxyaceton die Stromstärke nicht größer als in Gegenwart von NAD allein (Fig. 3). Das so erhaltene (R)-1,2-Propandiol ist relativ enantiomerenrein ($[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 20.1^\circ$ (H_2O ; $c = 8$)^[6]).

Im Vergleich zur Cofermentation hat die elektromikrobielle Reduktion durch Hefe folgende Vorteile: 1) Nach Zusatz katalytischer Mengen NAD sind die Reduktionen