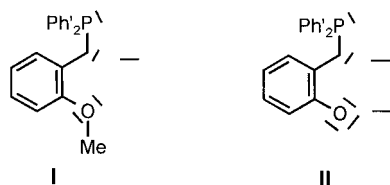


Cyclopentadienylfreie Calciumalkyle mit Heteroelement-substituierten anionischen Phosphanliganden: Synthese und Struktur eines Trialkylcalcats(II) und eines Organocalcium-Heterocubans**

Volker Knapp und Gerhard Müller*

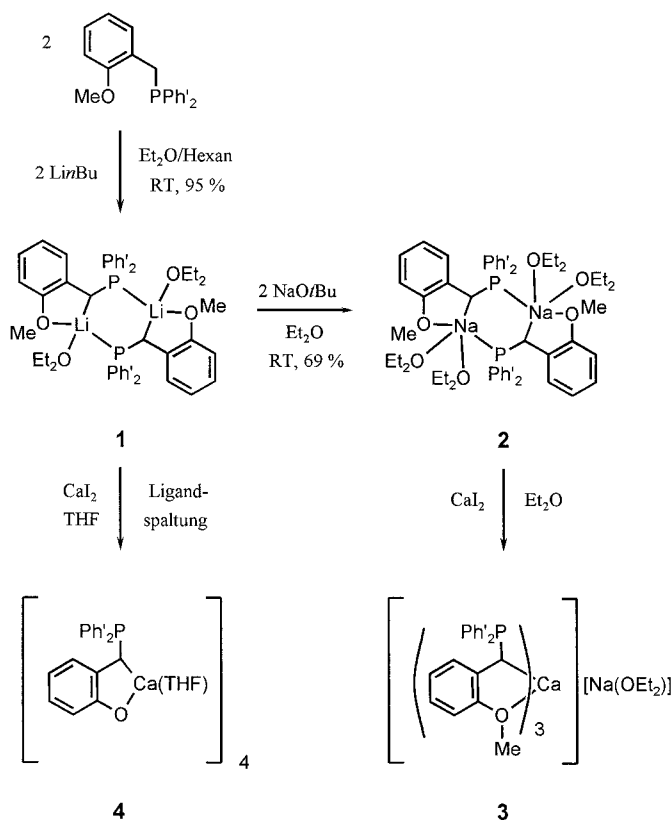
Charakteristisch für die Organocalciumchemie ist die überwiegende Verwendung von Cyclopentadienyl-^[1] und verwandten Liganden.^[2] Ihr sterischer Anspruch und ihre elektronischen Eigenschaften sind ideal geeignet, die hochpolaren Calciumorganyle in organischen Lösungsmitteln löslich zu machen, ihren Assoziationsgrad zu kontrollieren und die oft hochreaktiven Organocalciumverbindungen kinetisch zu stabilisieren. Es verwundert daher nicht, dass nur wenige cyclopentadienylfreie Calciumorganyle bekannt sind.^[3] Ein besonders prominenter Vertreter ist sicherlich $[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$.^[4] Wegen des extremen sterischen Anspruchs und der elektronenschiebenden Eigenschaften des Tris(trimethylsilyl)methyl-Liganden liegt diese Verbindung monomer mit gewinkelter Geometrie am zweifach koordinierten Calciumzentrum vor.^[4]

Mit den sterisch nicht übermäßig anspruchsvollen, mehrzähligen, Sauerstoff-substituierten, anionischen Phosphanen **I** und **II** konnten wir nun ein Natriumtrialkylcalcat(II) (mit dem monoanionischen Liganden **I**) und ein Calciumorganyl



mit Heterocubanstruktur (mit dem dianionischen Liganden **II**) synthetisieren und strukturell charakterisieren. Weiche Liganden, wie Phosphate, haben sich dann als besonders geeignet für eine Komplexierung der harten Alkali- und Erdalkalimetalle erwiesen, wenn sie als Anionen vorliegen.^[5]

Als Ausgangsverbindungen für die neuartigen Calciumorganyle dienen der Lithium- sowie der Natriumkomplex von **I**. Sie lassen sich leicht und in guten Ausbeuten durch Lithiierung von 2-MeOC₆H₄CH₂PPh'₂ (Ph' = *p*-Tolyl) mit *Li*nBu herstellen, wobei zunächst **1** entsteht (Schema 1). Aus **1** lässt sich durch Metathese mit NaOtBu die Natriumverbindung **2** erhalten (siehe *Experimentelles*). Konstitution und strukturelle Details von **1** und **2** basieren auf Kristallstrukturuntersuchungen.^[6] Das Trialkylcalcat(II) **3** kann nicht nur aus isoliertem **2** mit CaI₂ (Schema 1), sondern auch in einer Eintopfsynthese ausgehend von 2-MeOC₆H₄CH₂PPh'₂ herge-



Schema 1. Synthese der Komplexe **1**–**4**. Ph' = *p*-Tolyl.

stellt werden. Die Gesamtausbeute an isoliertem **3** ist dabei immer noch 40%.

Obwohl die gute Löslichkeit von **3** in aromatischen Lösungsmitteln die Aufnahme von NMR-Spektren erlaubt (siehe *Experimentelles*), können seine genaue Zusammensetzung und Struktur wieder nur über eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.^[7, 12] Wie Abbildung 1 zeigt, ist das Calciumzentrum durch die carbanionoiden Kohlenstoffatome und die Ether-Sauerstoffatome dreier Liganden **I** koordiniert, woraus die Koordinationszahl sechs resultiert. Die Koordinationsgeometrie ist fast genau zwischen oktaedrisch und trigonal-prismatisch. Dabei werden die Dreiecksflächen des Polyeders jeweils durch die drei koordinierten Kohlenstoffatome (C1, C2, C3) und die drei Sauerstoffatome (O1, O2, O3) gebildet. Sie sind annähernd parallel zueinander (Ebenenwinkel 4.5°) und um den Winkel $\tau = 31.3^\circ$ gegeneinander verdreht.^[13] Besonders bemerkenswert an der Molekülstruktur ist, dass sich das Calciumatom nicht direkt über den koordinierenden Kohlenstoffatomen C1 bis C3 befindet, sondern seitlich zu den Wasserstoffatomen versetzt (H-Atome verfeinert). Zusammen mit den daraus resultierenden kurzen Ca-H-Abständen (Mittelwert: 2.41 Å) ergibt sich so eine Bindungssituation, die den aus der Übergangsmetallchemie bekannten agostischen Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen ähnelt (Abbildung 1). Sie dürfte auch ursächlich für die deutliche Pyramidalisierung von C1 bis C3 (Winkelsumme an C1, C2, C3 ohne Calcium: 345.2, 347.0 bzw. 349.0°) sein. Die Ca-O-Bindungen sind im Mittel 2.43 Å lang und damit deutlich kürzer als die Ca-C-Bindungen (Mittelwert: 2.55 Å). Wegen der Koordinationszahl sechs am Metall und

[*] Prof. Dr. G. Müller, Dipl.-Chem. V. Knapp
Fachbereich Chemie der Universität
Universitätsstraße 10, 78464 Konstanz (Deutschland)
Fax: (+49) 7531-88-3140
E-mail: gerhard.mueller@chemie.uni-konstanz.de

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

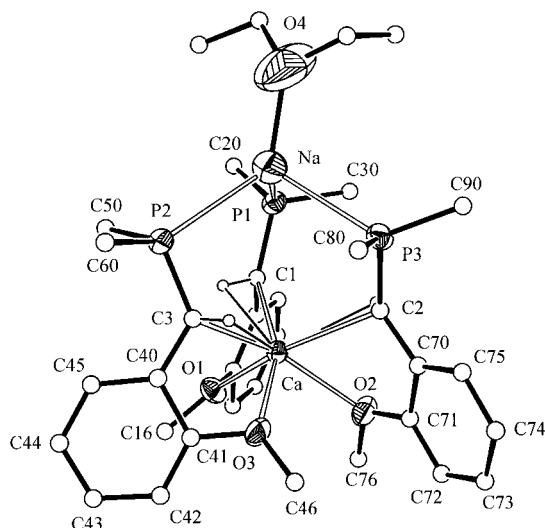


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall und verwendete Atomnummerierung (ORTEP-III; Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, C-Atome mit willkürlichen Radien; der Übersichtlichkeit halber wurden nur die C_{ipso} -Atome der *p*-Tolylsubstituenten und die H-Atome an den carbanioniden C-Atomen gezeichnet; nur eine Alternative der fehlgeordneten Ether-C-Atome ist gezeigt). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ca–C1 2.573(4), Ca–C2 2.554(4), Ca–C3 2.532(4), Ca–H11 2.41(4), Ca–H21 2.40(3), Ca–H31 2.43(3), Ca–O1 2.438(3), Ca–O2 2.441(3), Ca–O3 2.423(3), Na–P1 2.851(2), Na–P2 2.934(2), Na–P3 2.871(2), Na–O4 2.150(7), P1–C1 1.761(4), C1–C10 1.457(5), C1–H11 0.90(4), P2–C2 1.764(4), C2–C40 1.455(5), C2–H21 0.85(3), P3–C3 1.774(4), C3–C70 1.458(5), C3–H31 1.04(3); C1–Ca–O1 66.4(1), C2–Ca–O2 66.7(1), C3–Ca–O3 66.2(1), C1–Ca–O2 159.7(1), C2–Ca–O3 152.1(1), C3–Ca–O1 153.5(1); O4–Na–P1 109.5(3), O4–Na–P2 128.1(3), O4–Na–P3 111.2(2), P1–Na–P2 102.5(1), P1–Na–P3 96.6(1), P2–Na–P3 104.2(1), Na–P1–C1 105.3(1), P1–C1–Ca 122.6(2), C10–C1–Ca 103.6(2), H11–C1–Ca 69(3), P2–C2–Ca 127.8(2), C40–C2–Ca 98.3(2), H21–C2–Ca 70(2), P3–C3–Ca 117.2(2), C70–C3–Ca 105.0(2), H31–C3–Ca 73(2).

der besonderen Ligandenkoordination in **3** lassen sich nur schwer geeignete Vergleichswerte finden. Im zweifach koordinierten $[Ca\{C(SiMe_3)_2\}_2]$ betragen die Ca–C-Bindungslängen 2.459(9) Å,^[4] im vierfach koordinierten Calciumkomplex $[Ca\{CH(SiMe_3)_2\}_2(1,4\text{-dioxan})_2]$ 2.483(5) Å.^[3e] Im 2,3-Dimethyl-1,4-diphenylbutadien-Komplex $[Ca(PhCH=CMe-CMe=CHPh)(thf)_4]$ ^[3d] ähneln sowohl die Ca–C- (2.574(7)/2.588(7) Å; terminale Butadien-C-Atome) als auch die Ca–O-Bindungen (2.397–2.445 Å) denen in **3**.

Die Phosphanylgruppen in **3** koordinieren nicht das Calciumzentrum, sondern das Natriumatom. Diese Verbindung ist somit ein Heterodimetallkomplex mit einem relativ kurzen, nichtbindenden $Ca \cdots Na$ -Abstand von 4.11 Å. Eine verzerrt-tetraedrische Koordinationsgeometrie am Natriumzentrum wird durch das zusätzlich koordinierte Molekül Et_2O vervollständigt. Die Na–P-Bindungen sind mit einem Mittelwert von 2.885 Å eher kurz für Natrium-Phosphankomplexe, die Zahl der Vergleichsverbindungen ist aber auch hier gering.^[5, 14, 15] Unseres Wissens ist in **3** erstmals eine Natriumkoordination durch drei Phosphan- und einen Etherdonor verwirklicht. Das Calcat(II) **3** ist der erste strukturell charakterisierte Trialkyl-at-Komplex^[16] des Calciums.^[17, 18]

Der Komplex **4** bildete sich bei Versuchen, **3** ausgehend von der Lithiumverbindung **1** in THF herzustellen (Schema 1). Dabei entstand jedoch durch Abspaltung der Methoxy-

Methylgruppe von **1** der Alkoxo-Phosphanligand **II**. Aus diesen Gründen ist auch die Ausbeute an **4** bisher nur gering. Da die Ausgangsverbindung **1** NMR-spektroskopisch rein war, muss sich **II** durch Etherspaltung während der längeren Reaktionszeiten der Umsetzung von **1** mit CaI_2 in THF gebildet haben. Im Unterschied zur Synthese von **3**, die in Et_2O heterogen abläuft, ist die von **4** in THF homogen. Außerdem waren die Reaktions- und Kristallisationszeiten von **4** deutlich länger als die von **3**. Es erscheint daher plausibel, dass die Ligandenspaltung von **I** durch nucleophilen Angriff des Iodidions an das Kohlenstoffatom der Calciumkoordinierten Methoxygruppe unter Bildung von CH_3I erfolgt.^[19]

Im festen Zustand ist **4** tetramere mit einem Ca_4O_4 -Kubus als zentraler Struktureinheit,^[12, 20] wobei die Sauerstoffatome zu den μ_3 -Aryloxidresten gehören (Abbildung 2). Obwohl Heterocubanstrukturen mit den Metall- und Sauerstoffatomen an alternierenden Ecken in der Calciumchemie bekannt sind,^[21] wurden sie unseres Wissens bisher nicht in Calciumorganen beobachtet.

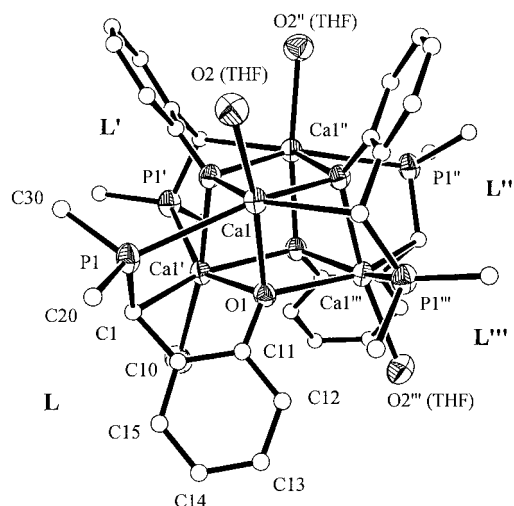


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ORTEP-III; Auslenkungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit, C-Atome mit willkürlichen Radien; der Übersichtlichkeit halber wurden nur die C_{ipso} -Atome der *p*-Tolylsubstituenten und die O-Atome der THF-Moleküle gezeichnet; ohne H-Atome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Ca–O1 2.346(4), Ca–O1' 2.430(3), Ca–O1'' 2.360(3), Ca–O2 2.387(4), Ca–C1'' 2.591(5), Ca–P1 2.985(2), P1–C1 1.772(6), C1–C10 1.484(7), C1–H11 0.96(4); O1'–Ca–O1'' 76.8(1), Ca'–O1–Ca'' 103.2(1); Ca–P1–C1 99.7(2), P1–C1–C10 113.0(4), P1–C1–H11 114(2), C10–C1–H11 106(3), P1–C1–Ca' 111.6(3), C10–C1–Ca' 88.7(3), H11–C1–Ca' 121(2). Symmetrioperationen: L': $\frac{1}{4} - y, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4} - z$; L'': $-x, \frac{1}{2} - y, z$; L''': $-\frac{1}{4} + y, \frac{1}{4} - x, \frac{1}{4} - z$.

In **4** ist jedes Calciumatom (vergleiche Ca1 in Abbildung 2) durch die Sauerstoff- und Phosphanyl-Phosphoratoome eines Liganden (L), das Sauerstoff- und das carbanionide Kohlenstoffatom eines zweiten Liganden (L'') und schließlich noch durch das Sauerstoffatom eines dritten Liganden (L') koordiniert. Die Koordinationszahl sechs wird durch das Sauerstoffatom eines ebenfalls koordinierten Moleküls THF vervollständigt. Das gesamte Molekül hat die kristallographische Symmetrie $\bar{4}$ (S_4). Verglichen mit **3** sind in **4** die Ca–O- (Ligand)-Bindungen etwas kürzer, die Ca–C-Bindungen etwas länger. Die Ca–P-Bindungslänge von 2.986(3) Å in **4** kann nur

mit denen im Calcium-Diphosphanylmethanidkomplex $[\text{Ca}\{(\text{PMe}_2)_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{thf})_3\}]$ ($d(\text{Ca-P}) = 3.043 \text{ \AA}$, Mittelwert) verglichen werden, dem einzigen anderen Fall einer kristallographisch charakterisierten Verbindung mit Ca-PR₃-Bindungen.^[22, 23] Mit einer Winkelsumme von 333.0° (ohne Calcium) ist auch das carbanionide Kohlenstoffatom C1 in **4** pyramidalisiert. Anders als in **3** besteht aber in **4** keine agostische Wechselwirkung zwischen dem Calciumzentrum und dem C1-ständigen H-Atom.

Liganden des Typs **I** und **II** sind offenbar besonders gut geeignet für die Komplexierung von Calcium und vermutlich auch von anderen harten und großen Metallzentren, da sie über zwei weiche (P, C) und ein hartes Donorzentrum (O) verfügen, die zudem günstig für eine Chelatbildung angeordnet sind. Damit vermögen sie die Ca^{II}-Zentren effektiv koordinativ abzusättigen und wirkungsvoll nach außen abzuschirmen.

Experimentelles

Synthese von 1: Zu einer Lösung von 2.32 g (6.93 mmol) 2-MeOC₆H₄CH₂PPh₂ in 40 mL Et₂O werden unter Rühren 2.78 mL einer 2.5 M LinBu-Lösung in Hexan getropft, worauf die zunächst gelbe Reaktionsmischung dunkelorange wird. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen und der verbleibende Niederschlag zweimal mit 20 mL Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.74 g (6.6 mmol, 95 %). Schmp. 192°C (geschlossene Kapillare, Zersetzung); Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₂₂LiOP · C₄H₁₀O: C 75.7, H 7.3; gef.: C 74.2, H 7.0; ¹H-NMR (400 MHz, [D₈]Toluol/[D₈]THF (9/1), 25°C , TMS): $\delta = 7.49$ (dd, ³J(H-H) = 6.2, ³J(H-P) = 6.2 Hz; o-H, *p*-Tol), 6.89 (d, ³J(H-H) = 7.7 Hz; *m*-H, *p*-Tol), 7.25 (m; o-H, Benzyl), 6.69 (t, ³J(H-H) = 7.4 Hz; *m*-H, Benzyl), 6.45 (d, ³J(H-H) = 7.8 Hz; *m*-HCCOMe), 6.22 (t, ³J(H-H) = 5.9 Hz; *p*-H, Benzyl), 3.49 (s; OMe), 3.24 (q; CH₂, OEt₂), 2.55 (d, ³J(H-P) = 5.5 Hz; PCH), 2.12 (s; Me, *p*-Tol), 1.05 (t; Me, OEt₂); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, [D₈]Toluol/[D₈]THF (9/1), 25°C , TMS): $\delta = 151.18$ (d, ³J(C-P) = 7.3 Hz; COMe), 145.45 (d, ¹J(C-P) = 9.6 Hz; *ipso*-C, *p*-Tol), 144.89 (d, ²J(C-P) = 20.3 Hz; *ipso*-C, Benzyl), 134.81 (s; *p*-C, *p*-Tol), 132.83 (d, ²J(C-P) = 11.9 Hz; o-C, *p*-Tol), 128.40 (d, ³J(C-P) = 3.6 Hz; *m*-C, *p*-Tol), 123.83 (s; *m*-C, Benzyl), 120.05 (d, ³J(C-P) = 17.8 Hz; o-C, Benzyl), 110.63 (s; *p*-C, Benzyl), 110.24 (s; *m*-CCOMe), 55.54 (s; OMe), 36.52 (s; PCH), 21.08 (s; Me, *p*-Tol); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, [D₈]Toluol/[D₈]THF (9/1), 25°C , ext. 85-proz. H₃PO₄): $\delta = -15.97$ (br.s.); ⁷Li{¹H}-NMR (155 MHz, [D₈]Toluol/[D₈]THF (9/1), 25°C , ext. 1 M LiBr in [D₈]THF): $\delta = 0.07$ (s).

Synthese von 2: Zu einer Lösung von 2.97 g (7.21 mmol) **1** in 60 mL Et₂O werden 1.03 g (9.35 mmol) NaOtBu gegeben. Die Lösung wird tiefrot und nach 30 min beginnt ein gelber Niederschlag auszufallen. Zentrifugieren, Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit und anschließendes Waschen des Niederschlags mit zweimal 10 mL Et₂O gibt 2.51 g (4.97 mmol, 69 %) **2** als gelbes Pulver. Schmp. 202°C (geschlossene Kapillare, Zersetzung); Elementaranalyse (%): ber. für C₂₂H₂₂NaOP · C₈H₂₀O₂: C 71.4, H 8.4; gef.: C 69.8, H 6.7; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆/[D₈]THF (9/1), 25°C , TMS): $\delta = 7.72$ (dd, ³J(H-H) = 6.6, ³J(H-P) = 6.6 Hz; o-H, *p*-Tol), 7.38 (m; o-H, Benzyl), 6.97 (d, ³J(H-H) = 7.6 Hz; *m*-H, *p*-Tol), 6.74 (t, ³J(H-H) = 7.1 Hz; *m*-H, Benzyl), 6.54 (d, ³J(H-H) = 7.7 Hz; *m*-HCCOMe), 6.19 (t, ³J(H-H) = 7.2 Hz; *p*-H, Benzyl), 3.56 (s; OMe), 3.25 (q; CH₂, OEt₂), 3.03 (d, ²J(H-P) = 7.3 Hz; PCH), 2.15 (s; Me, *p*-Tol), 1.08 (t, Me, OEt₂); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆/[D₈]THF (9/1), 25°C , TMS): $\delta = 149.94$ (d, ³J(C-P) = 10.0 Hz; COMe), 144.46 (d, ²J(C-P) = 17.68 Hz; *ipso*-C, Benzyl), 144.19 (d, ¹J(C-P) = 11.5 Hz; *ipso*-C, *p*-Tol), 135.13 (s; *p*-C, *p*-Tol), 133.41 (d, ²J(C-P) = 19.2 Hz; o-C, *p*-Tol), 128.63 (d, ³J(C-P) = 6.2 Hz; *m*-C, *p*-Tol), 123.68 (s; *m*-C, Benzyl), 117.14 (d, ³J(C-P) = 23.1 Hz; o-C, Benzyl), 110.70 (s; *m*-CCOMe), 107.90 (s; *p*-C, Benzyl), 56.14 (s; OMe), 37.22 (br. s; PCH), 21.13 (s; Me, *p*-Tol); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆/[D₈]THF (9/1), 25°C , ext. 85-proz. H₃PO₄): $\delta = -18.87$ (br.s.).

Synthese von 3: Zu einer Lösung von 2.12 g (6.34 mmol) 2-MeOC₆H₄CH₂PPh₂ in 30 mL Et₂O werden unter Rühren 2.5 mL einer

2.5 M LinBu-Lösung in Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden 0.69 g (6.34 mmol) NaOtBu zugefügt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, der durch Zentrifugieren und Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit isoliert wird. Er wird zweimal mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Suspendieren in 40 mL Et₂O werden 0.72 g (2.46 mmol) wasserfreies CaI₂ hinzugefügt und die Reaktionsmischung 3 d gerührt. NaI fällt aus und wird durch Zentrifugieren abgetrennt. Die verbleibende klare, rote Lösung wird mit 3 mL Hexan vorsichtig überschichtet und auf 4°C abgekühlt, wobei sich gelbe Kristalle bilden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 2.88 g (40 %). Schmp. 131°C (geschlossene Kapillare); Elementaranalyse (%): ber. für C₇₀H₇₆CaNaO₄P₃: C 73.9, H 6.7; gef.: C 73.6, H 6.5; ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C , TMS): $\delta = 7.78/7.03$ (br.s; o-H, *p*-Tol), 7.10/6.89 (br.s; *m*-H, *p*-Tol), 6.94 (d, ³J(H-H) = 7.0 Hz; o-H, Benzyl), 6.60 (m; *m*-H, Benzyl), 6.36 (t, ³J(H-H) = 6.9 Hz; *p*-H, Benzyl), 3.26 (q; CH₂, OEt₂), 2.40 (m; PCH), 2.23/2.13 (s; Me, *p*-Tol), 1.08 (t; Me, OEt₂); ¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆, 25°C , TMS): $\delta = 152.29$ (s; COMe), 139.61 (s; *ipso*-C, Benzyl), 136.67 (s; *p*-C, *p*-Tol), 135.28 (s; *ipso*-C, *p*-Tol), 133.83 (s; o-C, *p*-Tol), 131.79 (s; *m*-C, *p*-Tol), 124.21 (s; *m*-C, Benzyl), 115.45 (s; *p*-C, Benzyl), 112.38 (s; *m*-CCOMe), 57.68 (s; OMe), 34.6 (s; PCH), 21.21 (s; Me, *p*-Tol); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆, 25°C , ext. 85-proz. H₃PO₄): $\delta = -22.34$ (br.s.).

Synthese von 4: Zu einer Lösung von 1.16 g (3.47 mmol) 2-MeOC₆H₄CH₂PPh₂ in 20 mL THF werden unter Rühren 1.4 mL einer 2.5 M LinBu-Lösung in Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend werden 0.34 g (1.17 mmol) CaI₂ hinzugefügt. Es wird weitere 2 d gerührt und die Lösung anschließend auf 4°C gekühlt. Im Verlauf von 4 Wochen bildeten sich gelbe Kristalle von **4**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Ausbeute: 0.06 g (0.035 mmol, 12 % bezogen auf CaI₂). Die geringe Menge an isolierter Substanz erlaubte bisher nur die Aufnahme der folgenden vorläufigen NMR-Daten: ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C , TMS): $\delta = 7.64$ (m; o-H, *p*-Tol), 7.29 (t, ³J(H-H) = 7.9 Hz; *m*-H, Benzyl), 6.98 (m; *m*-H, *p*-Tol), 6.86 (t, ³J(H-H) = 6.6 Hz; *p*-H, Benzyl), 6.76 (d, ³J(H-H) = 7.6 Hz; o-H, Benzyl), 6.45 (d, ³J(H-H) = 8.1 Hz; *m*-HCCO⁻, Benzyl), 3.23 (s; PCH), 2.06/1.93 (s; Me, *p*-Tol); ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆, 25°C , ext. 85-proz. H₃PO₄): $\delta = 1.64$ (s).

Eingegangen am 11. August 2000 [Z15622]

- [1] Übersichtsartikel: P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 969–990; D. J. Burkey, T. P. Hanusa, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, 17, 41–77; G.-J. M. Gruter, G. P. M. van Klink, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2405–2456; T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036.
- [2] J. S. Overby, T. P. Hanusa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2300–2302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2191–2193.
- [3] a) M. J. Harvey, T. P. Hanusa, V. G. Young, Jr., *Angew. Chem.* **1999**, 111, 241–242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 220–222; b) D. C. Green, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 365–367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 354–357; c) A. D. Frankland, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4151–4152; d) K. Mashima, H. Sugiyama, N. Kanehisa, Y. Kai, H. Yasuda, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6977–6978; e) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 724–726.
- [4] C. Eaborn, S. A. Hawkes, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1961–1962.
- [5] Übersichtsartikel: K. Izod, *Adv. Inorg. Chem.* **2000**, 50, 33–104.
- [6] V. Knapp, unveröffentlichte Ergebnisse. Der Natriumkomplex wurde als tmeda-Addukt charakterisiert (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin).
- [7] Kristallstrukturdaten von **3** · 2 Hexan: C₇₀H₇₆CaNaO₄P₃ · C₁₂H₂₈, *M*_r = 1309.71, monoklin, Raumgruppe *C*2/*c* (Nr. 15), *a* = 31.462(3), *b* = 15.958(1), *c* = 33.396(4) Å, $\beta = 117.395(5)^\circ$, *V* = 14887(3) Å³, *Z* = 8, $\rho_{\text{ber.}} = 1.169 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.203 \text{ cm}^{-1}$, *F*(000) = 5632, *T* = 183(2) K. Enraf-Nonius-CAD4, graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, ω -Scans, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.59 \text{ \AA}^{-1}$, *hkl*-Bereich: +37, +18, –39 – +35. Von 13 282 gemessenen Reflexen waren 13 008 unabhängig (*R*_{int} = 0.027) und 7920 beobachtet mit *I* > 2σ(*I*). Die Verfeinerung von 797 Parametern gegen *F*² von

- allen unabhängigen Reflexen konvergierte bei $R(F)/wR(F^2) = 0.064/0.190$, $GOF = 1.06$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1086P)^2]$, $P = [\max(F_o^2/0) + 2F_c^2]/3$. max./min. Restelektronendichte $0.62/-0.69 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Dabei wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, mit Ausnahme der C-Atome des koordinierten Moleküls Et_2O , die als Fehlordnungsmo-
dell in zwei Alternativen behandelt wurden. H11, H21 und H31 wurden mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert. Eines der beiden interstitiellen Hexanmoleküle konnte befriedigend verfeinert werden, das zweite verhinderte durch massive Fehlordnung eine sinnvolle Verfeinerung. Es wurde daher von der Strukturfaktorenberechnung ausgeschlossen (Routine SQUEEZE^[8] in PLATON^[9]). Restraints wurden für die Bindungen zwischen den fehlgeordneten Ether- und Hexanatomen angewendet. Verwendete Programme: SHELXS-97 (Strukturlösung),^[10] SHELXL-97 (Strukturverfeinerung),^[10] ORTEP-III (Moleküldarstellungen).^[11]
- [8] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 194–201.
- [9] A. L. Spek, *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University (Niederlande), **2000**. Siehe auch: A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, *SHELXL-97*; Programs for the Determination of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [11] C. K. Johnson, M. N. Burnett, *ORTEP-III* (Version 1.0.2), Rep. ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN (USA), **1996**. Windows-Version: L. J. Farrugia, University of Glasgow, Glasgow, Schottland, **1999**.
- [12] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-148258 (**3**) und -148259 (**4**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Für ein reguläres Oktaeder gilt $\tau = 60^\circ$, für ein trigonales Prisma $\tau = 0^\circ$: K. R. Dymock, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1220–1222.
- [14] M. N. S. Hill, W. Clegg, K. Izod, P. O'Shaughnessy, *Organometallics* **2000**, *19*, 4531–4535; F. Paul, D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1204–1206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1125–1127; M. D. Fryzuk, X. Gao, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1175–1180; G. Lin, W.-T. Wong, *Polyhedron* **1994**, *13*, 3027–3030; P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. MacKinnon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1015–1017; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 902–911.
- [15] Im tmeda-Analogon von **2** ist die Na-P-Bindung $2.945(4) \text{ \AA}$ lang.^[6]
- [16] J. Cioslowski, P. Piskorz, M. Schimeczek, G. Boche, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2612–2615.
- [17] Die Synthese von Alkylcalcaten(ii) mit $[\text{CaO}_2\text{C}]^-$ und $[\text{CaC}_3]^-$ -Kern wurde beschrieben.^[3c]
- [18] Das bisher einzige strukturell charakterisierte Diorganocalcat(ii) ist der π -Komplex $[\text{Ca}(\text{cod})_2]^{2-}$ (cod = Cyclooctadien-Dianion): S. A. Kinsley, A. Streitwieser, Jr., A. Zalkin, *Organometallics* **1985**, *4*, 52–57.
- [19] Eine ähnliche Ligandenspaltung wurde für den Phosphidliganden $[2\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{PR}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) bei Reaktion mit CaI_2 und YbI_2 beobachtet und auf eine C-O-Bindungsaktivierung infolge der Koordination an die Metallzentren und anschließenden nucleophilen Angriff des Phosphido-P-Atoms am Methoxy-C-Atom unter Bildung des Methylphosphans zurückgeführt: K. Izod, W. Clegg, S. T. Liddle, *Organometallics* **2000**, *19*, 3540–3643; W. Clegg, K. Izod, S. T. Liddle, P. O'Shaughnessy, J. M. Sheffield, *Organometallics* **2000**, *19*, 2090–2096. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass das Phosphan-P-Atom in **1** weniger nucleophil als ein Phosphido-P-Atom ist und dass in dem genannten Beispiel die Ligandenspaltung auch durch das Iodidion unter Bildung von MeI erfolgen könnte, das dann die Phosphidgruppe methylieren könnte.
- [20] Kristallstrukturdaten von **4**: $\text{C}_{100}\text{H}_{108}\text{Ca}_4\text{O}_8\text{P}_4$, $M_r = 1722.06$, tetragonal, Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88), $a = b = 25.091(9)$, $c = 14.050(9) \text{ \AA}$, $V = 8845(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.293 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.74 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3648$, $T = 183(2) \text{ K}$. Enraf-Nonius-CAD4, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, ω -Scans, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, $((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.50 \text{ \AA}^{-1}$, hkl -Bereich: ± 25 , ± 25 , $+14$. Von 10451 gemessenen Reflexen waren 2369 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.122$) und 1380 beobachtet mit $I > 2\sigma(I)$. Die Verfeinerung von 302 Parametern gegen F^2 von allen unabhängigen Reflexen konvergierte bei $R(F)/wR(F^2) = 0.046/0.104$, $GOF = 1.01$, $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0456P)^2 + 10.2187P]$, $P = [\max(F_o^2/0) + 2F_c^2]/3$. max./min. Restelektronendichte $0.22/-0.26 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Dabei wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Einige der H-Atome, einschließlich dem an C1, wurden mit isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert.
- [21] K. M. Fromm, *Chem. Commun.* **1999**, 1659–1660; V. C. Arunasalam, I. Baxter, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, D. J. Otway, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5295–5306; A. I. Yanovsky, N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, Y. T. Struchkov, *Zh. Neorg. Khim.* **1993**, *38*, 779–783; N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 21–23.
- [22] H. H. Karsch, M. Reisky, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 905–911.
- [23] Auch Calciumphosphide weisen ähnliche Ca-P-Bindungslängen auf: M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157–210, zit. Lit.; M. Westerhausen, M. H. Digeser, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 521–527.

Erste synthetische Anwendung einer Monooxygenase unter indirekter elektrochemischer NADH-Regenerierung**

Frank Hollmann, Andreas Schmid* und Eberhard Steckhan†

In memoriam Eberhard Steckhan

Eine der großen Herausforderungen bei der Einbindung von Monooxygenasen in In-vitro-Produktionsverfahren ist die effektive Regenerierung der benötigten Coenzyme (NAD(P)H). Die etablierten In-vitro-Verfahren zur Regenerierung von Nicotinamid-Coenzymen für den Einsatz von Monooxygenasen als Produktionsenzyme beruhen fast ausschließlich auf der enzymgekoppelten Coenzymregenerierung unter Verwendung der Formiat-Dehydrogenase^[1, 4c] (für NADH bzw. NADPH) sowie der Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase^[2] (für NADPH). Darüber hinaus wurden proteinfreie Redoxmediatoren entwickelt und erfolgreich mit NAD(P)H-abhängigen Dehydrogenasen^[3] in sauerstofffreien Medien angewandt. Der Vorteil besteht darin, dass lediglich das Produktionsenzym und ein Mediator benötigt werden, während die Elektrode als reagensfreier Lieferant von Redoxäquivalenten dient.

Wir berichten hier erstmalig über die Anwendung einer isolierten Monooxygenase, gekoppelt mit dem von uns entwickelten enzymfreien, selektiven und effektiven Verfahren der indirekten elektrochemischen NAD(P)H-Regenerie-

[*] Dr. A. Schmid, Dipl.-Chem. F. Hollmann

Institut für Biotechnologie

ETH Hönggerberg

8093 Zürich (Schweiz)

Fax: (+41) 1-633-1051

E-mail: andreas.schmid@biotech.biol.ethz.ch

Prof. Dr. E. Steckhan†

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG gefördert. Wir danken der DEGUSSA AG für Chemikalienspenden.