

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

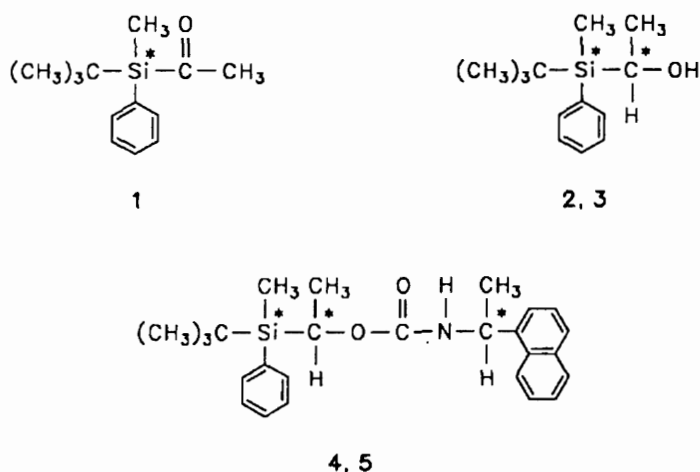
The stereochemistry of the microbial reduction of *rac*-acetyl(*t*-butyl)methylphenylsilane (*rac*-1) with cells of *Trigonopsis variabilis* (DSM 70714) and *Corynebacterium dioxydans* (ATCC 21766) has been studied. The absolute configuration of the diastereomeric biotransformation products (Si*R*,*CR*)- 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]ethylphenylsilane ((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]ethylphenylsilan ((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



Schema 1.

((*SiR,CR*)-2 und (*SiS,CR*)-3), die sich mittels Chromatographie an Kieselgel voneinander trennen lassen (Konstitutionsformeln von 1–3 siehe Schema 1). Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen der Biotransformationsprodukte (*SiR,CR*)-2 und (*SiS,CR*)-3 wurde auf der Grundlage einer Röntgenstrukturanalyse des 3,5-Dinitrobenzoats von *rac*-(*SiR,CS/SiS,CR*)-3 (Aufklärung der relativen Konfigurationsverhältnisse) und auf der Grundlage einer in Lit. 2 beschriebenen ¹H-NMR-spektroskopischen Korrelationsmethode vorgenommen [1]. Letztere basierte auf der ¹H-NMR-Analyse der α -Methoxy- α -trifluormethyl-phenylacetate der beiden Biotransformationsprodukte und lieferte die absoluten Konfigurationen der Kohlenstoff-Atome der SiCH(OH)Me-Einheiten. Unter Berücksichtigung der relativen Konfigurationsverhältnisse (Röntgenstrukturanalyse des 3,5-Dinitrobenzoats von *rac*-(*SiR,CS/SiS,CR*)-3) ergaben sich damit auch die absoluten Konfigurationen der Silicium-Atome der Biotransformationsprodukte. Da die oben erwähnte ¹H-NMR-spektroskopische Korrelationsmethode [2] empirischer Natur ist und die hiermit getroffenen Konfigurationszuordnungen somit nicht als streng bewiesen gelten können, haben wir uns bemüht, die absoluten Konfigurationen der beiden Biotransformationsprodukte zusätzlich noch auf einem anderen Weg festzulegen. Wir berichten hier über die Ergebnisse der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des von (*SiS,CS*)-2 abzuleitenden 1-(1-Naphthyl)ethylcarbamats (*SiS,CS,C'R*)-5 (*C'*: asymmetrisch substituiertes C-Atom des 1-(1-Naphthyl)ethylcarbamats), das — zusammen mit (*SiR,CR,C'R*)-4 — durch Umsetzung von *rac*-(*SiR,CR/SiS,CS*)-2 mit (*R*)-1-(1-Naphthyl)ethylisocyanat erhalten wurde (Konstitutionsformeln von 4 und 5 siehe Schema 1). Durch Vergleich mit den entsprechenden Carbamaten der beiden Biotransformationsprodukte konnten die in Lit. 1 getroffenen Konfigurationszuordnungen ((*SiR,CR*)-2, (*SiS,CR*)-3) bestätigt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Umsetzung des Acetylsilans *rac*-1 (Darstellung gemäß Lit. 3) mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether und nachfolgende Aufarbeitung mit Salzsäure erhielt man gemäß Schema 2 die entsprechenden (1-Hydroxyethyl)silane *rac*-(*SiR,CR/SiS,CS*)-2 und *rac*-(*SiR,CS/SiS,CR*)-3, die sich chro-

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 ²)
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)

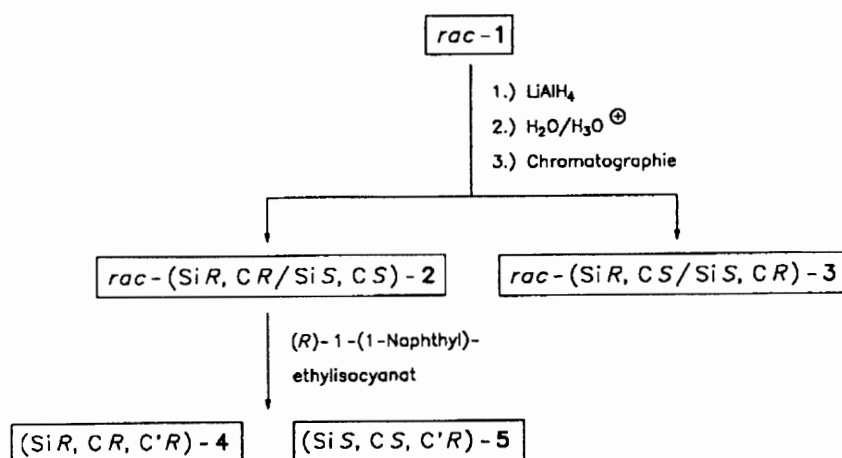
Atom	x	y	z	B (Å ²)
C(43)	0.6748(1)	0.5818(3)	0.8792(1)	2.7(1)
C(44)	0.7037(2)	0.4238(4)	0.8901(2)	4.0(2)
C(45)	0.6990(2)	0.3237(4)	0.9510(2)	5.8(2)
C(46)	0.6651(2)	0.3809(5)	1.0010(2)	5.9(2)
C(47)	0.6357(2)	0.5429(5)	0.9942(2)	4.5(2)
C(48)	0.6399(1)	0.6466(4)	0.9325(1)	3.1(1)
C(49)	0.6107(1)	0.8096(4)	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 erhältliche $\text{rac}-(\text{Si}R, \text{CR}/\text{Si}S, \text{CS})-2$ wurde mit authentischem (*R*)-1-(1-Naphthyl)-ethylisocyanat in die beiden diastereomeren Carbamate (*SiR, CR, C'R*)-4 und (*SiS, 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 (*SiS, 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 (*SiS, 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.

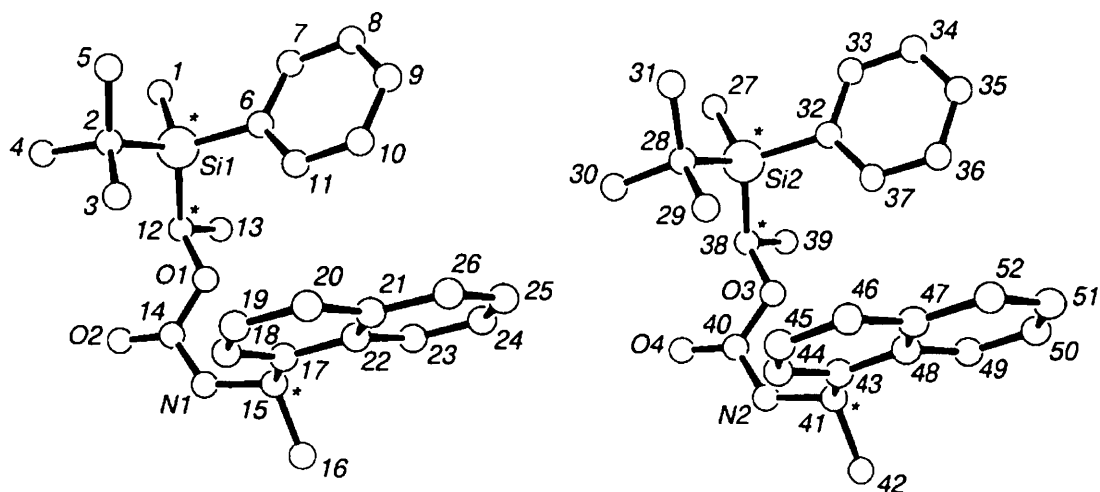
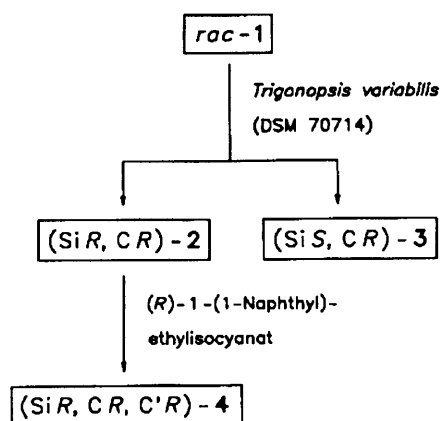


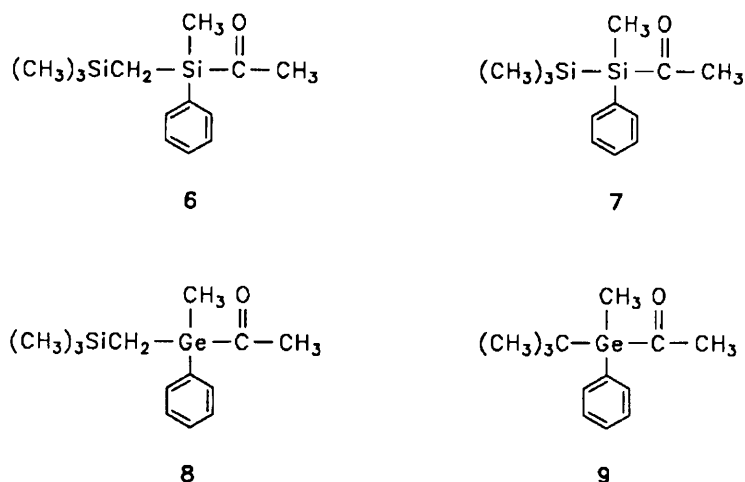
Fig. 1. Konfiguration und Konformation der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von (Si,S,CS,C'R)-5. Im Numerierungsschema wurden die Elementsymbole für die C-Atome fortgelassen.

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, $^1\text{H-NMR}$ -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 (Si*R*, CR)- und (Si*S*, CR)-Konfiguration bzw. (Ge*R*, CR)- und (Ge*S*, 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. ¹H-NMR-Spektren (Lösungsmittel CDCl₃; 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-(Si*R*, CR / Si*S*, CS)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan (*rac*-(Si*R*, CR / Si*S*, 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_f*-Wert).

(Si*R*, CR)-*t*-Butyl(1-hydroxyethyl)methylphenylsilan ((Si*R*, 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_f*-Wert).

(Si*R*, CR, C'*R*)- und (Si*S*, CS, C'*R*)-*t*-Butylmethyl{1-[*N*-(1-(1-naphthyl)ethyl)carbamoyloxy]ethyl}phenylsilan ((Si*R*, CR, C'*R*)-4 und (Si*S*, CS, C'*R*)-5; Darstellung aus *rac*-(Si*R*, CR / Si*S*, CS)-2). Eine Mischung aus 200 mg (0.90 mmol) *rac*-(Si*R*, CR / Si*S*, 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*-(Si*R*, CR / Si*S*, 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*,*CR*,*C'R*)-4): Ausb. 78.0 mg weiße Kristalle (41%, bezogen auf (Si*R*,*CR*)-2), Schmp. 123°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.28 (s, 3H, SiCH₃); 0.88 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.30 (d, $^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz, 3H, SiCH(R)CH₃); 1.62 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 3H, NCH(R)CH₃); 4.92 (q, $^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz, 1H, SiCH(R)CH₃); 5.17 (q, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 1H, NCH(R)CH₃); 5.65 ("s", 1H, NH); 7.3–8.1 (m, 12H, SiC₆H₅, CC₁₀H₇). MS: m/z 419 (<1%, M^+), 362 (38%, $M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 155 (100%, C₁₂H₁₁⁺), und weitere Fragmente. Gef.: C, 73.7; H, 7.9. C₂₆H₃₃NO₂Si (419.6) ber.: C, 74.42; H, 7.93%.

Produkt mit dem größeren R_f -Wert ((Si*S*,*CS*,*C'R*)-5): Ausb. 72.0 mg weiße Kristalle (38%, bezogen auf (Si*S*,*CS*)-2), Schmp. 125°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.29 (s, 3H, SiCH₃); 0.95 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.27 (d, $^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz, 3H, SiCH(R)CH₃); 1.60 (d, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 3H, NCH(R)CH₃); 4.86 (q, $^3J(\text{HH})$ 6.5 Hz, 1H, SiCH(R)CH₃); 5.18 (q, $^3J(\text{HH})$ 7 Hz, 1H, NCH(R)CH₃); 5.68 ("s", 1H, NH); 7.3–8.2 (m, 12H, SiC₆H₅, CC₁₀H₇). MS: m/z 419 (<1%, M^+), 362 (72%, $M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$), 155 (100%, C₁₂H₁₁⁺), und weitere Fragmente. Ein Kristall dieser Verbindung wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht.

(Si*R*,*CR*,*C'R*)-*t*-Butylmethyl{1-[*N*-(1-(1-naphthyl)ethyl)carbamoyloxy]ethyl}phenylsilan ((Si*R*,*CR*,*C'R*)-4; Darstellung aus dem Biotransformationsprodukt (Si*R*,*CR*)-2). Eine Mischung aus 100 mg (0.45 mmol), (Si*R*,*CR*)-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*,*CR*)-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*,*CR*,*C'R*)-4 erwiesen, das aus *rac*-(Si*R*, *CR*/Si*S*,*CS*)-2 hergestellt worden war (siehe oben).

(b) Röntgenstrukturanalyse von (Si*S*,*CS*,*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_α -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. C₂₆H₃₃NO₂Si; M 419.6; monoklin; Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4); a 18.064(9), b 8.085(4), c 18.117(9) Å; β 111.82(3)°; V 2456.4 Å³; Z 4 (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle); $D_{\text{ber.}}$ 1.135 mg mm⁻³.

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 α_1/α_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. Klivanov (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.