

- [15] a) M. A. McKerver, E. M. Seward, G. Ferguson, B. L. Ruhl, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3581; b) P. Soncini, S. Bonsignore, E. Dalcanele, F. Uguzzoli, *ibid.* **1992**, 57, 4608; c) G. D. Andreotti, O. Ori, F. Uguzzoli, C. Alfieri, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, 6, 523; d) R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreotti, P. Domiano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 197.
- [16] Erstes Beispiel zweier π -Aren \cdots H-Wechselwirkungen in einem Einschlußkomplex mit CH_2Cl_2 als Gast: J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1349.
- [17] A. Irving, H. M. N. H. Irving, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1993**, 23, 725.
- [18] F. Vögtle, H. G. Löhr, J. Franke, D. Worsch, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 727.
- [19] F. H. Allen, S. Bellards, M. D. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 2331.
- [20] M. A. Viswamitra, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4868.

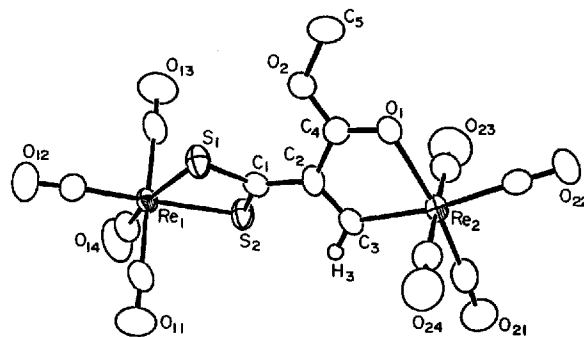
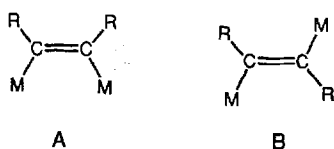


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Re1-S1 2.496(2), Re1-S2 2.495(2), Re2-C3 2.125(9), Re2-O1 2.201(5), C1-C2 1.47(1), C2-C3 1.35(1), C1-S1 1.686(8), C1-S2 1.696(9), C2-C4 1.45(1).

Reaktionen an beiden Enden eines dimetallierten Olefins: CS_2 -Insertion in und Atom-Transfer-Reaktionen von $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{-}\{\text{trans-}\mu\text{-HC}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\}\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NCMe})]$ **

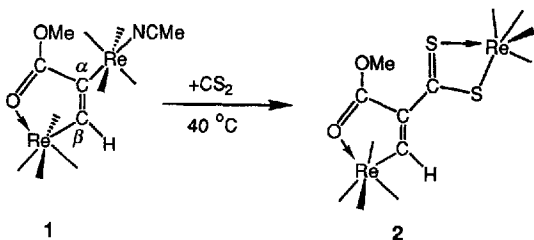
Richard D. Adams*, Linfeng Chen und Wengan Wu

Vielkernige Metallkomplexe mit Alkinbrücken sind in der organischen Synthesechemie von großem Interesse^[1–3]. Die



Organische Chemie der dimetallierten Olefine **A** und **B**, die als zweifach σ -koordinierte Alkinkomplexe betrachtet werden können, ist bislang nicht ausgiebig untersucht worden^[4, 5].

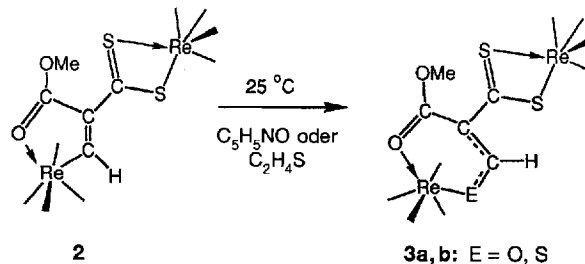
Wir fanden nun eine interessante Möglichkeit, um dimetallierte Olefine an beiden Enden zu funktionalisieren. Der Komplex **1**^[5a] reagiert spontan mit Kohlenstoffdisulfid unter Bildung des neuartigen Komplexes **2** (78% Ausbeute), wobei das CS_2 -Molekül ausschließlich in die Re-C_α -Bindung von **1** inseriert.



Verbindung **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)^[6]. Die Strukturen von **2** und dem Komplex $[\text{Re}(\text{CO})_4\{(\text{E})\text{-HC}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Me})\text{S}\}\text{Re}(\text{CO})_4]$, der bei der Umsetzung von *p*-Tolylisothiocyanat mit **1** gebildet wird^[5b], sind sehr ähnlich. Die beiden $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen in **2**

sind durch eine (*E*)-Methoxycarbonyl-substituierte Vinylthiocarboxylateinheit verknüpft, wobei die Dithiocarboxylat-Gruppe als Chelatligand an das Re1-Zentrum gebunden ist (Re1-S1 2.496(2) und Re1-S2 2.495(2) Å). Die C-C-Abstände weisen die C2-C3-Bindung als Doppelbindung (1.35(1) Å) und die C1-C2-Bindung als Einfachbindung aus (1.47(1) Å). Die Methoxycarbonyl-Gruppe ist wie in **1** über das Sauerstoffatom der Ketonfunktion koordiniert (Re2-O1 2.201(5) Å).

Komplex **2** reagiert interessanterweise mit Atom-Transfer-Reagenten wie Pyridin-*N*-oxid oder Ethylensulfid, wobei das Heteroatom in die Re-C_β -Bindung inseriert. Die Umsetzung von **2** mit Pyridin-*N*-oxid bei 25 °C ergab den neuen Komplex **3a** in 97% Ausbeute, die Reaktion mit Ethylensulfid bei 25 °C die Analogverbindung **3b** in 50% Ausbeute. Beide Verbindungen



wurden durch ihre sich ähnelnden IR- und ¹H-NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Kristalle von **3b** konnten mit einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 2)^[6]. Die Strukturen von **2** und **3b** haben

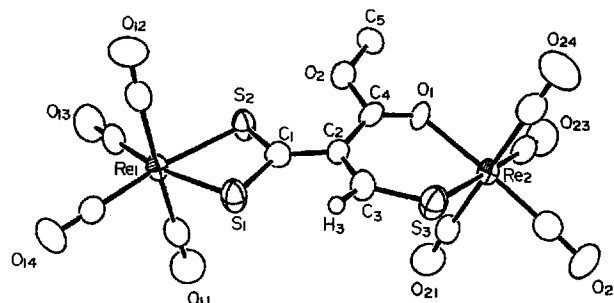


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Re1-S1 2.495(2), Re1-S2 2.481(2), Re2-S3 2.452(2), Re2-O1 2.163(5), C1-C2 1.46(1), C2-C3 1.38(1), C1-S1 1.713(7), C1-S2 1.702(7), C3-S3 1.676(8), C2-C4 1.47(1).

[*] Prof. R. D. Adams, L. Chen, W. Wu
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina, Columbia, SC 29208 (USA)
Telefax: Int. + 803/777-6781

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences des U.S. Department of Energy gefördert.

viele gemeinsame Strukturmerkmale; der augenfälligste Unterschied ist das in die Re2-C3-Bindung inserierte Schwefelatom S3 (Re2-S3 2.452(2) Å). Auch die C2-C3-Bindung von **3b** ist kurz (1.38(1) Å), jedoch ebenfalls der C3-S3-Abstand (1.676(8) Å). Dieser ist damit sogar noch kleiner als die C-S-Abstände in der Dithiocarboxylat-Gruppe (1.713(7) Å und 1.702(7) Å) und hat somit einen gewissen Doppelbindungscharakter.

In zunehmendem Maße beschäftigen sich Untersuchungen mit der Oxygenierung von organischen Liganden in Metallkomplexen durch Atom-Transfer-Reaktionen^[7]. Uns sind allerdings keine Untersuchungen bekannt, in denen sowohl Sauerstoff- als auch Schwefelatome in denselben Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungstyp inseriert werden konnten.

Experimentelles

2: 100.0 mg (0.139 mmol) **1** und 100.0 µL (1.660 mmol) CS₂ wurden in 200 mL Dichlormethan gelöst und unter Rückfluß für 4 h erhitzt. Das Produkt wurde dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel) isoliert. 82.8 mg **2** (orange, 78%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 2098$ (w), 2008 (s), 1995 (m), 1959 (s), 1582 (w); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 11.65$ (s, 1 H, CH), 4.09 (s, 3 H, OMe); MS: $m/z = 758$ (M^+ , ¹⁸⁷Re), Ionen, die der Abspaltung der acht Carbonylliganden entsprechen; korrekte Elementaranalyse.

3a: 20.0 mg (0.026 mmol) **2** ließ man mit 3.0 mg (0.032 mmol) Pyridin-*N*-oxid in 30 mL Dichlormethan bei 25 °C 20 min lang reagieren. Das Produkt wurde dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel) isoliert. 19.8 mg **3a** (gelb, 97% Ausbeute). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 2120$ (vw), 2101 (w), 2018 (s), 2002 (s), 1991 (s), 1958 (s), 1605 (m); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.64$ (s, 1 H, CH), 3.92 (s, 3 H, OMe); MS: $m/z = 774$ (M^+ , ¹⁸⁷Re), Ionen, die der Abspaltung von sechs Carbonylliganden entsprechen; korrekte Elementaranalyse.

3b: 20.0 mg (0.026 mmol) **2** ließ man mit 20.0 µL (0.336 mmol) C₂H₄S in 20 mL Hexan bei 25 °C über 3 h reagieren. Das Produkt wurde dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel) isoliert. 10.2 mg **3b** (orange, 50% Ausbeute). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})[\text{cm}^{-1}] = 2114$ (vw), 2101 (w), 2019 (s), 2004 (s), 1993 (m), 1963 (s), 1958 (m), 1585 (w); ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 10.17$ (s, 1 H, CH), 2.82 (s, 3 H, OMe); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 21. August 1993 [Z 6309]

[1] N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081.

[2] G. Palyi, G. Vardi, L. Markó in *Stereochemistry of Organometallic and Inorganic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: I. Bernal), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 358.

[3] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 203.

[4] F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466.

[5] a) R. D. Adams, L. Chen, W. Wu, *Organometallics* **1993**, *12*, 1623; b) *ibid.* **1993**, *12*, 2404.

[6] **2**: Orange Kristalle, Re₂S₂O₁₀C₁₃H₄, $M_r = 756.70$, monoklin, 20 °C, Raumgruppe C₂/c, $a = 1865.1(3)$, $b = 1151.3(3)$, $c = 1795.2(2)$ pm, $\beta = 97.54(1)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.63 \text{ g cm}^{-3}$, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 46^\circ$, 2320 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, 248 Variablen, empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), $R = 0.028$, $R_w = 0.032$. - **3b**: Orange Kristalle, Re₂S₂O₁₀C₁₃H₄, $M_r = 788.76$, triklin, 20 °C, Raumgruppe P $\bar{1}$, $a = 1236.3(2)$, $b = 1388.0(3)$, $c = 597.3(1)$ pm, $\alpha = 93.09(2)$, $\beta = 101.06(1)$, $\gamma = 77.81(1)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.66 \text{ g cm}^{-3}$, MoK α -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, 2126 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, 269 Variablen, empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans), $R = 0.020$, $R_w = 0.022$. TEXSAN-Programmbibliothek zur Strukturlösung (V 5.0) der Molecular Structure Corp., The Woodlands, TX. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

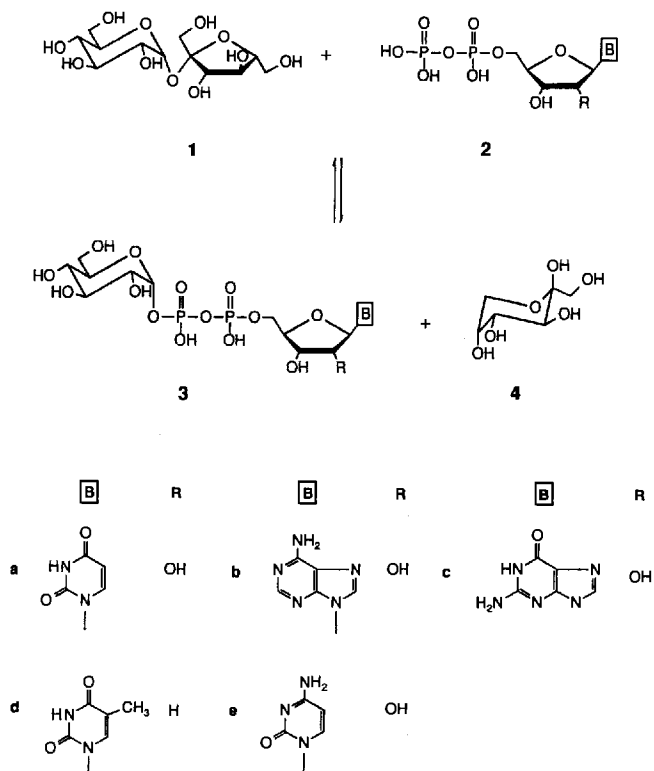
[7] a) J. Muzart, A. Riahi, *Organometallics* **1992**, *11*, 3478; b) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 424; c) P. L. Alsters, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, *12*, 1629; d) C. Sinha, D. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1173; e) A. K. Mahapatra, D. Bandyopadhyay, P. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2214; f) C. Sinha, D. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 468; g) A. K. Mahapatra, D. Bandyopadhyay, P. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *ibid.* **1984**, 999; h) P. T. Matsunaga, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2075.

Kontinuierliche enzymatische Synthese von 2'-Desoxythymidin-5'-(α -D-glucopyranosyl)-diphosphat**

Astrid Zervosen, Lothar Elling und Maria-Regina Kula*

2' - Desoxythymidin - 5' - (α - D - glucopyranosyl)diphosphat (dTDP-Glucose) **3d** gehört zu den primären Nucleotidzuckern, deren Existenz und Bedeutung in der Biosynthese von glycosylierten Verbindungen von Leloir 1950 erkannt wurde^[1]. In der Grundlagenforschung wird heute intensiv die Rolle komplexer Glykokonjugate bei der interzellulären und immunologischen Erkennung in biologischen Systemen untersucht^[2]. Im Zuge dieser Entwicklung gewinnt die enzymatische Synthese von Oligosaccharidstrukturen mit Glycosyltransferasen^[3] und Glycosidasen^[4] im Vergleich zur arbeitsintensiven, durch aufwendigen Einsatz von Schutzgruppen gekennzeichneten chemischen Synthese immer mehr an Bedeutung^[5]. Der Gebrauch einer Glycosyltransferase setzt die Verfügbarkeit eines geeigneten Nucleosiddiphosphatzuckers voraus. In den letzten Jahren wurden mehrere aktivierte Zucker unter Verwendung unterschiedlicher Pyrophosphorylasen im präparativen Maßstab hergestellt^[6].

Wir haben erstmalig Saccharose-Synthase (EC 2.4.1.13), die einzige bisher bekannte Glycosyltransferase, die sowohl die Spaltung als auch die Synthese eines Disaccharids katalysiert,



Schema 1. Synthese von Nucleosiddiphosphatzuckern mit Saccharose-Synthase aus Reis.

[*] Prof. Dr. M.-R. Kula, Dipl.-Chem. A. Zervosen, Dr. L. Elling
Institut für Enzymtechnologie der
Universität Düsseldorf im Forschungszentrum Jülich
Postfach 2050, D-52404 Jülich
Telefax: Int. + 2461/61-2490

[**] Wir danken Dr. W. Klaffke (Universität Hamburg) für die Aufnahme der NMR-Spektren und seine Unterstützung bei ihrer Auswertung sowie Dr. U. Kragl (Institut für Biotechnologie, Forschungszentrum Jülich) für die Bereitstellung eines Enzym-Membran-Reaktors.