

- [15] a) M. A. McKervey, E. M. Seward, G. Ferguson, B. L. Ruhl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3581; b) P. Soncini, S. Bonsignore, E. Dalcanale, F. Ugozzi, *ibid.* **1992**, *57*, 4608; c) G. D. Andreetti, O. Ori, F. Ugozzi, C. Alfieri, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Inclusion Phenom.* **1988**, *6*, 523; d) R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreetti, P. Domiano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 197.
  - [16] Erstes Beispiel zweier  $\pi$ -Arenen-H-Wechselwirkungen in einem Einschlüßkomplex mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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. Viswanatha, R. Radhakrishnan, J. Bandekar, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4868.

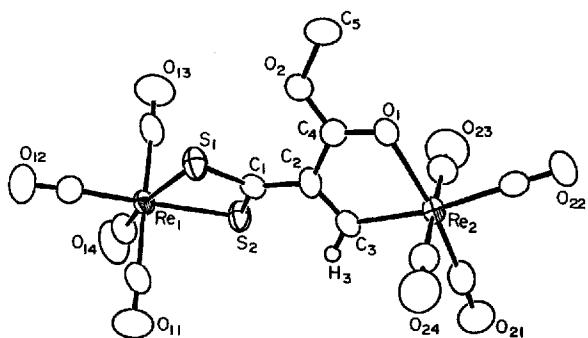


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von 2 im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Re1-S1 2.496(2), Re1-S2 2.495(2), Re2-C3 2.125(9), Re2-O1 2.201(5), C1-C2 1.47(1), C2-C3 1.35(1), C1-S1 1.686(8), C1-S2 1.696(9), C2-C4 1.45(1).

# Reaktionen an beiden Enden eines dimetallierten Olefins: CS<sub>2</sub>-Insertion in und Atom-Transfer-Reaktionen von [Re(CO)<sub>4</sub>- *{trans*- $\mu$ -HC=C(CO<sub>2</sub>Me)}Re(CO)<sub>4</sub>(NCMe)]\*\*

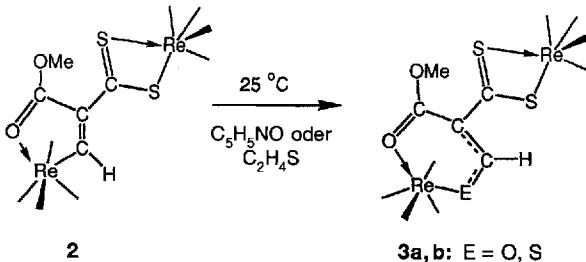
Richard D. Adams\*, Linfeng Chen und Wengan Wu

Vielkernige Metallkomplexe mit Alkinbrücken sind in der organischen Synthesechemie von großem Interesse<sup>[1-3]</sup>. Die Organische Chemie der dimetallierten Olefinen A und B, die als zweifach  $\sigma$ -koordinierte Alkinkomplexe betrachtet werden können, ist bislang nicht ausgiebig untersucht worden<sup>[4, 5]</sup>.

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

sind durch eine (*E*)-Methoxycarbonyl-substituierte Vinylidithiocarboxylateinheit 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-Reagenzien wie Pyridin-*N*-oxid oder Ethylensulfid, wobei das Heteroatom in die Re-C<sub>*p*</sub>-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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert. Kristalle von **3b** konnten mit einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 2)<sup>[6]</sup>. Die Strukturen von **2** und **3b** haben

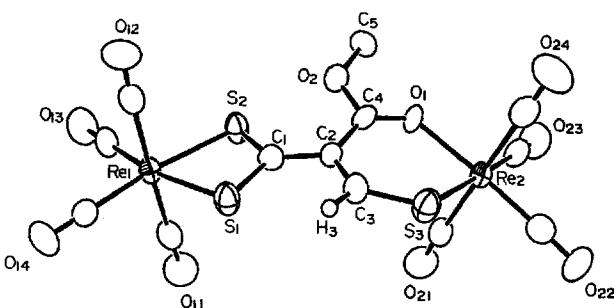
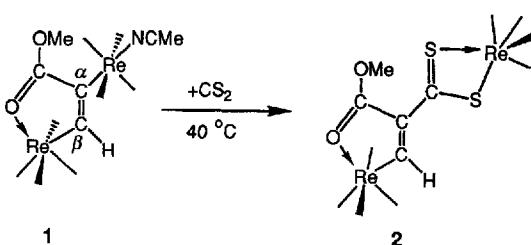


Abb. 2, ORTEP-Darstellung der Struktur von **3b** im Kristall (thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å]: Re1-S1 2.495(2), Re1-S2 2.481(2), Re2-S3 2.452(2), Re2-O1 2.163(5), C1-C2 1.46(1), C2-C3 1.38(1), C1-S1 1.713(7), C1-S2 1.702(7), C3-S3 1.676(8), C2-C4 1.47(1).



Verbindung **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1)<sup>[16]</sup>. Die Strukturen von **2** und dem Komplex  $[\text{Re}(\text{CO})_4(E)-\text{HC}=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})\text{C}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Me})\text{S}]\text{Re}(\text{CO})_4$ , der bei der Umsetzung von *p*-Tolylisothiocyanat mit **1** gebildet wird<sup>[15b]</sup>, sind sehr ähnlich. Die beiden  $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Gruppen in **2**

[\*] Prof. R. D. Adams, L. Chen, W. Wu  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of South Carolina, Columbia, SC 29208 (USA)  
Telefax: Int. + 803/775-6781

[\*\*] 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<sup>[7]</sup>. 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) CS<sub>2</sub> 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): ν(C=O) [cm<sup>-1</sup>] = 2098 (w), 2008 (s), 1995 (m), 1959 (s), 1582 (w); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.65 (s, 1 H, CH), 4.09 (s, 3 H, OMe); MS: m/z = 758 (M<sup>+</sup>, <sup>187</sup>Re), 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): ν(C=O) [cm<sup>-1</sup>] = 2120 (vw), 2101 (w), 2018 (s), 2002 (s), 1991 (s), 1958 (s), 1605 (m); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.64 (s, 1 H, CH), 3.92 (s, 3 H, OMe); MS: m/z = 774 (M<sup>+</sup>, <sup>187</sup>Re), 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) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S 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): ν(C=O) [cm<sup>-1</sup>] = 2114 (vw), 2101 (w), 2019 (s), 2004 (s), 1993 (m), 1963 (s), 1958 (m), 1585 (w); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 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, Re<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>10</sub>C<sub>13</sub>H<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 756.70, monoklin, 20 °C, Raumgruppe C2/c, a = 1865.1(3), b = 1151.3(3), c = 1795.2(2) pm, β = 97.54(1)°, Z = 8, ρ<sub>ber.</sub> = 2.63 g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, 2θ<sub>max</sub> = 46°, 2320 Reflexe mit I > 3σ(I), 248 Variablen, empirische Absorptionskorrektur (Ψ-Scans), R = 0.028, R<sub>w</sub> = 0.032. - **3b:** Orange Kristalle, Re<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>10</sub>C<sub>13</sub>H<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 788.76, triklin, 20 °C, Raumgruppe P1, a = 1236.3(2), b = 1388.0(3), c = 597.3(1) pm, α = 93.09(2), β = 101.06(1), γ = 77.81(1)°, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 2.66 g cm<sup>-3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, 2θ<sub>max</sub> = 45°, 2126 Reflexe mit I > 3σ(I), 269 Variablen, empirische Absorptionskorrektur (Ψ-Scans), R = 0.020, R<sub>w</sub> = 0.022. TEXSAN-Pro grammmbibliothek 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, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

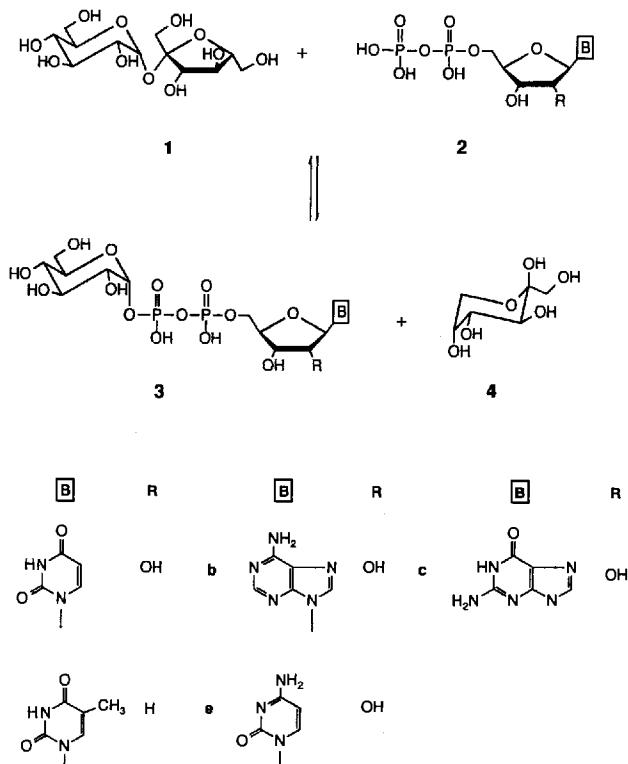
[7] a) J. Muzart, A. Riahi, *Organometallics* **1992**, *11*, 3478; b) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 424; c) P. L. Alsters, J. Boersma, G. van Koten, *Organometallics* **1993**, *12*, 1629; d) C. Sinha, D. Bandyopadhyay, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1988**, *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 glycosierten Verbindungen von Leloir 1950 erkannt wurde<sup>[1]</sup>. In der Grundlagenforschung wird heute intensiv die Rolle komplexer Glycokonjugate bei der interzellulären und immunologischen Erkennung in biologischen Systemen untersucht<sup>[2]</sup>. Im Zuge dieser Entwicklung gewinnt die enzymatische Synthese von Oligosaccharidstrukturen mit Glycosyltransferasen<sup>[3]</sup> und Glycosidasen<sup>[4]</sup> im Vergleich zur arbeitsintensiven, durch aufwendigen Einsatz von Schutzgruppen gekennzeichneten chemischen Synthese immer mehr an Bedeutung<sup>[5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>.

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-5240 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.