

Schema 2.

Interessanterweise entsteht beim Zusatz einer katalytischen Menge von Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)^[16] zu einer Dichlormethanolösung von **2** bei Raumtemperatur tatsächlich das 1,2λ⁵-Azaphosphet **5** in einer Ausbeute von 95%! Der viergliedrige Heterocyclus **5** mit vier π-Elektronen wurde vollständig charakterisiert^[7]; die NMR-Daten ähneln denen des vor kurzem beschriebenen 1,2λ⁵-Azaphosphets **6**^[17] ($\delta^{31}\text{P} = +52.3$ (**5**), +52.6 (**6**); $\delta^{13}\text{C}\alpha$ und $\beta = +84.9$ und +192.4 (**5**), +92.4 und 181.7 (**6**)).

Insgesamt lassen diese Ergebnisse darauf schließen, daß das Azirin **2** entweder durch eine konzertierte [1 + 2]-Cycloaddition gebildet wird oder das kinetisch kontrollierte Produkt der schrittweisen Reaktion des stabilen Carbens **1** mit Benzonitril ist, während das thermodynamisch kontrollierte Produkt das 1,2λ⁵-Azaphosphet **5** ist. Unabhängig vom Mechanismus sollten diese Ergebnisse einen neuen Weg für die Synthese einer Vielzahl von 2*H*-Azirinen aus kurzlebigen nucleophilen Carbenen eröffnen^[18]. Allgemeiner ausgedrückt: Nachdem bisher bekannte Reaktionen von kurzlebigen Spezies zum Nachweis der Existenz ihrer stabilisierten Versionen herangezogen worden sind, ist es nun wohl an der Zeit, die stabilisierten Derivate zur Entdeckung von neuen Reaktionen zu nutzen, die sich auf die kurzlebigen Spezies anwenden lassen.

Eingegangen am 9. Januar 1995 [Z 7613]

Stichworte: Carbene · Cycloadditionen · Heterocyclen · Phosphorverbindungen

- [1] a) A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; b) A. Igau, A. Baceiredo, G. Trinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621; c) G. Gillette, A. Igau, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, *102*, 1486 bzw. **1990**, *29*, 1429; d) M. Soleilhavoup, A. Baceiredo, O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Nieger, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10959; e) G. Alcaraz, R. Reed, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1354.
- [2] a) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361; b) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *ibid.* **1992**, *114*, 4430; c) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, *ibid.* **1994**, *116*, 6812; d) A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *ibid.* **1994**, *116*, 6361; e) A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, *ibid.* **1994**, *116*, 6641.
- [3] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F. R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1485.
- [4] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.
- [5] a) R. Dagani, *Chem. Eng. News* **1994**, *72* (18), 20; b) *ibid.* **1991**, *69* (4), 19; c) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 674.
- [6] a) D. A. Dixon, K. D. Dobbs, A. J. Arduengo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8782; b) M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2185; c) O. Treutler, R. Ahlrichs, M. Soleilhavoup, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8788.

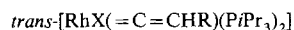
- [7] **2**: Schmp. 105 °C; ^{31}P -NMR (CDCl₃): $\delta = 69.3$; ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 165.5$ (s, C=N); ^{29}Si -NMR (CDCl₃): $\delta = 4.3$ (d, $^2J(\text{P},\text{Si}) = 51.7$ Hz); IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu} = 2019, 1726$ cm⁻¹; MS: m/z 580 [M^+]. **5**: gelbes Öl; ^{31}P -NMR (CDCl₃): $\delta = 52.3$; ^{13}C -NMR (CDCl₃): $\delta = 192.4$ (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 46.7$ Hz, C=N), 139.0 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 55.7$ Hz, C-i), 130.7, 128.8, 128.7 (s, C-o, m, p), 84.9 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 42.9$ Hz, PC), 58.3 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 4.9$ Hz, CH), 34.3, 34.1, 27.8, 27.7, 26.4 (s, CH₂), 3.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 3.9$ Hz, CH₃Si); MS: m/z 580 [M^+].
- [8] Kristallstrukturdaten für **2**: C₃₃H₅₆N₂SiP, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9) mit $a = 19.308(1)$, $b = 10.429(1)$, $c = 18.028(2)$ Å, $\beta = 106.93(1)^\circ$, $V = 3472.8$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.909$ g cm⁻³, $Z = 4$. Datensammlung auf Enraf-Nonius CAD4 bei 293 K (ω -2 θ -Scans, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Insgesamt 6072 Reflexe gesammelt bis $2\theta = 50^\circ$, davon 4258 beobachtet [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$]. Strukturlösung und -verfeinerung, basierend auf F_o^2 mit SHELXL-93 ergab $R(\text{beob.}) = 0.034$, $R(\text{alle}) = 0.082$ und $R_w(\text{beob.}) = 0.082$ [$R_w(\text{alle}) = 0.090$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58847 angefordert werden.
- [9] N. Kanehisa, N. Yasuoka, N. Kasai, K. Isomura, H. Taniguchi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 98.
- [10] a) A. Linden, T. S. Cameron, M. T. H. Liu, S. M. Anand, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1085; b) S. Cameron, P. K. Bakshi, B. Borecka, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1889.
- [11] A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263.
- [12] E. P. Janulis, Jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 405.
- [13] D. Griller, L. Hadel, A. S. Nazran, M. S. Platz, P. C. Wong, T. G. Savino, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2227.
- [14] a) M. Sakurai, K. Noguchi, K. Isomura, R. Tanaka, H. Taniguchi, *Heterocycles* **1992**, *33*, 519; b) G. L'abbé, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 775; c) A. Hassner in *Azides and Nitrenes* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, New York, **1984**, S. 35–95.
- [15] a) A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 543; b) T. Nishiwaki, A. Nakano, H. Matsuoka, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 1825; c) T. Nishiwaki, F. Fujiyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1456.
- [16] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233.
- [17] a) J. Tejeda, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7880; b) K. Bieger, J. Tejeda, R. Réau, F. Dahan, G. Bertrand, *ibid.* **1994**, *116*, 8087.
- [18] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 58.

C-C-Verknüpfungsreaktionen als neue Syntheseroute für π-Allyl- und π-Butadienylrhodium-Komplexe**

Ralf Wiedemann, Justin Wolf und Helmut Werner*

Professor Manfred Hesse zum 60. Geburtstag gewidmet

Übergangsmetallkomplexe mit Vinylidenliganden werden sowohl als wichtige Zwischenstufen bei homogen- und heterogenkatalytischen Prozessen diskutiert^[1], als auch als nützliche Ausgangssubstanzen in der organischen und metallorganischen Synthese verwendet^[2]. Unser Interesse an der Chemie der schon recht gut untersuchten Verbindungen vom Typ **A** (vgl. **1–3**)^[3, 4]



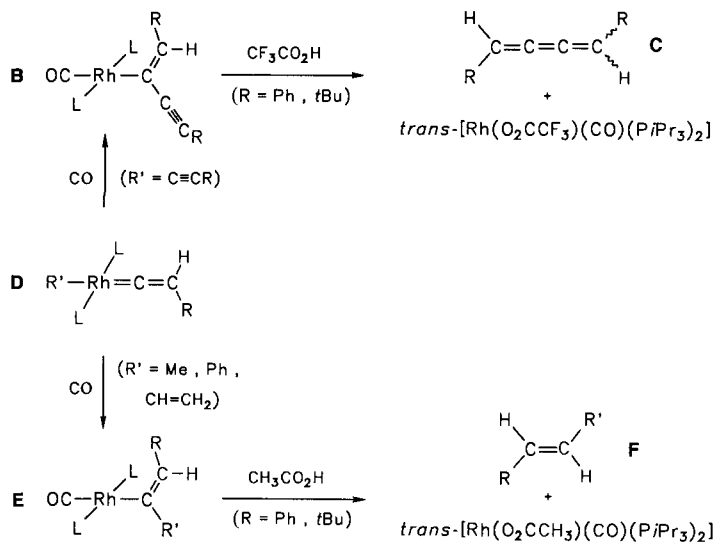
A, X = Cl, OAc; R = H, Alkyl, Aryl

hat sich in jüngster Zeit auf die Frage konzentriert, ob durch nucleophilen Austausch des Chloro- oder Acetato-Liganden gegen organische Gruppen entsprechende Derivate **D** (vgl. **4–6** und **10, 11**) zugänglich sind und diese sich für Metall-assistierte C-C-Verknüpfungsreaktionen eignen. Einen ersten Erfolg konn-

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Wiedemann, Dr. J. Wolf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/888-4605

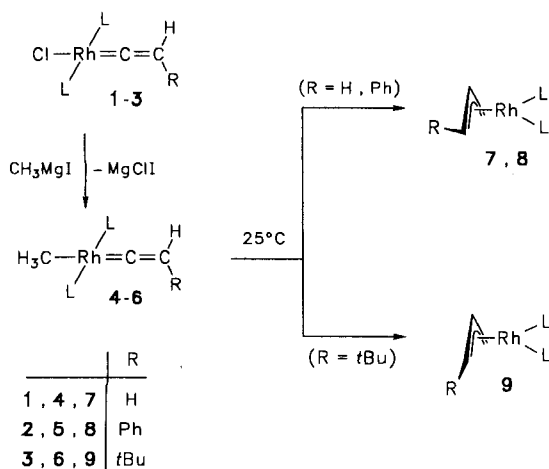
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und der Degussa AG gefördert.

ten wir bei Umsetzungen der Verbindungen **D** mit CO erzielen. Hierbei bilden sich durch Übertragung des organischen Restes R' auf das α -C-Atom des Vinylidenliganden σ -Vinyl-Komplexe **B** und **E** (Schema 1), aus denen man durch Folgereaktion mit Trifluoressig- bzw. Essigsäure Butatriene **C** (oder Enine) bzw. die (*E*)-Isomere disubstituierter Ethene **F** erhält^[5, 6]. Wir haben jetzt gefunden, daß eine Verknüpfung der C-gebundenen Liganden auch ohne Einwirkung eines Substrats auf die Alkyl- und Vinyl(vinyliden)rhodium-Verbindungen **D** möglich ist und sich damit ein neuartiger Weg zu π -Allyl- und π -Butadienylmetall-Komplexen eröffnet^[7].



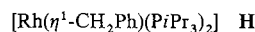
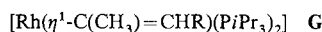
Schema 1. L = PiPr₃.

Die Methyl(vinyliden)-Komplexe **4**, **5**^[6] und **6** bilden sich aus den bekannten Vorstufen **1–3**^[3] durch Umsetzung mit Grignard-Reagenzien (CH₃MgI) in Benzol/Ether bei 10 °C (Schema 2). Die mit 80% Ausbeute isolierten tiefblauen oder dunkelvioletten Verbindungen **4–6** reagieren in Benzol bei Raumtemperatur langsam (12 h) zu den π -Allyl-Komplexen **7–9** (gelbe oder orangefarbene luftempfindliche Feststoffe, siehe Tabelle 1), von denen der unsubstituierte Komplex **7** auch auf anderem Wege erhältlich ist^[8]. Es fällt auf, daß aus **5** der Allylligand in der *syn*-(**8**) und aus **6** in der *anti*-Konfiguration (**9**) entsteht^[9] und die

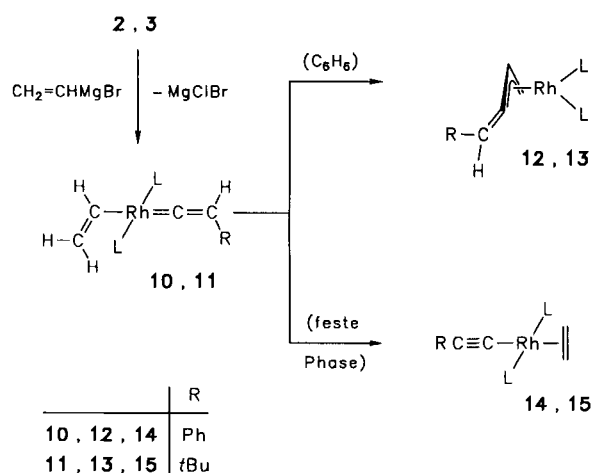


Schema 2. L = PiPr₃.

Verbindung **9** sich auch bei längerem Rühren in Benzol (24 h) nicht in das thermodynamisch stabilere *syn*-Isomer umlagert. Unter Bezugnahme auf frühere Studien^[10] nehmen wir an, daß als Zwischenstufe der Umlagerungsreaktion zuerst ein 14-Elektronen-Teilchen der Zusammensetzung **G** (analog zu **H**)^[8] auftritt, das unter β -H-Verschiebung zu einem vierfach koordinierten (η^2 -Allen)hydrido-Komplex reagiert, und daß sich aus diesem unter Hydridübertragung auf das zentrale C-Atom des Allens die π -Allylverbindung bildet.



Die Vinyl(vinyliden)-Komplexe **10**^[6] und **11** (violette, kristalline Feststoffe), die auf analoge Weise (Schema 3) wie die Verbindungen **4–6** zugänglich sind, gehen ebenfalls Isomerisie-



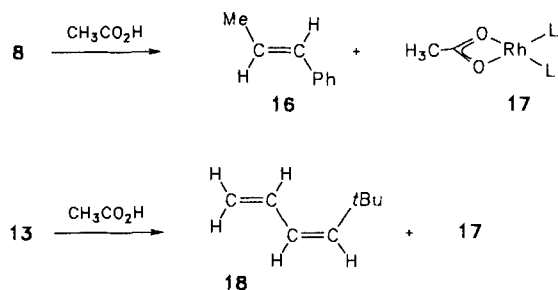
Schema 3. L = PiPr₃.

rungsreaktionen ein. Äußerst bemerkenswert ist, daß dabei in *Lösung* und in *fester Phase* unterschiedliche Produkte entstehen. Während sich in Benzol (3 h, 45–50 °C) aus **10** und **11** ausschließlich die η^3 -2,3,4-*trans*-Butadienyl-Komplexe **12** bzw. **13** bilden (Tabelle 1), erhält man bei Lagern der Feststoffe unter Argon (10–14 Tage, 25 °C) die Alkynyl(ethen)-Derivate **14** bzw. **15**, die bereits aus [Rh(η^3 -CH₂Ph)(PiPr₃)₂] und HC≡CR (R = Ph, tBu) unter Ethenatmosphäre synthetisiert worden waren^[4c]. Als Beleg für die Struktur von **12** und **13** (orangefarbene, kristalline Feststoffe) dienen vor allem die ¹³C-NMR-Daten, die mit denen anderer η^3 -2,3,4-Butadienyl-Komplexe^[11] sehr gut übereinstimmen.

Bei der Umsetzung von **5** mit CO entsteht die η^1 -Vinylrhodium(t)-Verbindung **E**, R = Ph, R' = Me, die mit Essigsäure zu **16** reagiert^[6]. **16** erhält man ebenfalls nahezu quantitativ bei der Protolyse von **8** mit Essigsäure (Schema 4). Die Reaktion von **13** mit Essigsäure (Benzol, 10 °C, 30 min) liefert regioselektiv das Butadienderivat **18**^[12]. Die ausschließliche Bildung des (*Z*)-Isomers spricht dafür, daß in **13** (und wahrscheinlich auch in **12**) die Substituenten an der nichtkoordinierten CC-Doppelbindung *cis*-ständig sind. Als rhodiumhaltiges Produkt wird bei der Umsetzung von **8** und **13** mit Essigsäure der Chelatkomplex **17**^[8] erhalten, der in zwei Schritten [a] Umsetzung mit HC≡CR zu **I**^[4b], b) „Chromatographie“ des Komplexes **I** an saurem (chloridhaltigem) Al₂O₃^[13] wieder in die Ausgangsverbindungen **2** und **3** umgewandelt werden kann. Somit ist also ein Kreisprozeß möglich, bei dem unter Mithilfe des Metalls aus

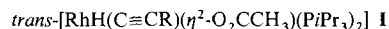
Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Allyl- und Butadienyl-Komplexe **8**, **9**, **12** und **13** (ohne ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für Phosphanliganden und Phenylgruppen; zur Bezeichnung: C^1 – dort H^1 – ist stets das substituierte C-Atom des Allyl- oder Butadienylliganden; C^2 , C^3 , C^4 dann fortlaufend; H^3 in *syn*- und H^4 in *anti*-Stellung zu H^2).

8 : ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 5.28 [ddd, $J(\text{H}^2\text{H}^4)$ = 12.2, $J(\text{H}^1\text{H}^2)$ = 10.7, $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ = 6.7 Hz, H^2], 3.40 [dd, $J(\text{H}^1\text{H}^2)$ = 10.7, $J(\text{PH})$ = 7.7 Hz, H^1], 3.12 [ddd, $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ = 6.7, $J(\text{PH})$ = 3.8 und 2.2 Hz, H^3], 2.09 [dd, $J(\text{H}^2\text{H}^4)$ = 12.2, $J(\text{PH})$ = 5.6 Hz, H^4]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 99.90 (m, C^2), 65.03 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 27.6, $J(\text{PC})$ = 6.9 und 2.7 Hz, C^1], 46.24 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 21.0, $J(\text{PC})$ = 9.4 und 5.2 Hz, C^3]; ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 56.51 [dd, $J(\text{RhP})$ = 198.0, $J(\text{PP})$ = 22.0 Hz], 46.20 [dd, $J(\text{RhP})$ = 189.5, $J(\text{PP})$ = 22.0 Hz]
9 : ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.86 [dddd, $J(\text{RhH})$ = 2.1, $J(\text{H}^2\text{H}^4)$ = 12.6, $J(\text{H}^1\text{H}^2)$ = 8.2, $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ = 8.0 Hz, H^2], 3.86 [m, im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ ddd, $J(\text{H}^1\text{H}^2)$ = 8.2, $J(\text{PH})$ = 3.6 und 3.6 Hz, H^1], 2.74 [m, im $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ d, br., $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ = 8.0 Hz, H^3], 2.05 [dd, br., $J(\text{H}^2\text{H}^4)$ = 12.6, $J(\text{PH})$ = 8.2 Hz, H^4]; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 95.06 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 5.7, $J(\text{PC})$ = 1.2 und 1.2 Hz, C^2], 76.62 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 25.9, $J(\text{PC})$ = 10.6 und 4.4 Hz, C^1], 45.04 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 29.9, $J(\text{PC})$ = 8.3 und 5.2 Hz, C^3], 35.18 [dd, $J(\text{RhC})$ = 0.9, $J(\text{PC})$ = 3.3 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 34.40 [d, $J(\text{PC})$ = 1.9 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]; ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 49.02 [dd, $J(\text{RhP})$ = 206.7, $J(\text{PP})$ = 19.1 Hz], 47.85 [dd, $J(\text{RhP})$ = 211.8, $J(\text{PP})$ = 19.1 Hz]
12 : ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 6.34 (m, H^1), 4.71 (m, H^2), 3.13 [ddd, $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ = 7.4, $J(\text{PH})$ = 2.5 und 2.5 Hz, H^3], Signal von H^4 von PCH-Signal verdeckt; ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 171.23 (m, C^2), 111.81 (s, C^1), 78.74 [d, $J(\text{RhC})$ = 3.9 Hz, C^3], 47.94 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 25.1, $J(\text{PC})$ = 5.9 und 4.9 Hz, C^4]; ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 52.80 [dd, $J(\text{RhP})$ = 197.0, $J(\text{PP})$ = 21.9 Hz], 46.80 [dd, $J(\text{RhP})$ = 160.5, $J(\text{PP})$ = 21.9 Hz]
13 : ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 5.14 (m, H^1), 4.50 (m, H^2), 2.98 [ddd, $J(\text{H}^2\text{H}^3)$ = 8.0, $J(\text{PH})$ = 2.6 und 2.6 Hz, H^3], 1.93 [dd, $J(\text{H}^2\text{H}^4)$ = 11.7, $J(\text{PH})$ = 6.7 Hz, H^4], 1.30 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 160.96 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 43.8, $J(\text{PC})$ = 18.3 und 9.2 Hz, C^2], 120.26 (s, C^1), 76.99 [d, $J(\text{RhC})$ = 4.0 Hz, C^3], 47.55 [ddd, $J(\text{RhC})$ = 26.4, $J(\text{PC})$ = 6.9 und 5.7 Hz, C^4], 34.19 [d, $J(\text{PC})$ = 5.6 Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 31.24 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); ^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 52.24 [dd, $J(\text{RhP})$ = 196.8, $J(\text{PP})$ = 20.9 Hz], 48.03 [dd, $J(\text{RhP})$ = 164.6, $J(\text{PP})$ = 20.9 Hz]

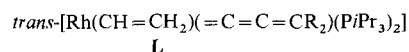
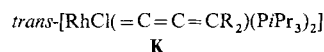


Schema 4. L = $\text{P}(\text{tPr})_3$.

$\text{HC}\equiv\text{CR}$, $\text{R}'\text{MgX}$ und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ regio- und stereoselektiv ein Olefin $\text{RCH}=\text{CHR}'$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $t\text{Bu}$; $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{CH}=\text{CH}_2$) entsteht.



Vorversuche weisen darauf hin, daß sich die „Metallabutarene“ $\text{K}^{[14]}$ gegenüber Grignard-Reagentien ähnlich wie die Vinylidenkomplexe **1–3** verhalten und die Vinyl-Derivate **L** ebenfalls Umlagerungsreaktionen eingehen. Es ist damit zu erwarten, daß durch Rhodium-assistierte C-C-Verknüpfung noch höher ungesättigte Kohlenwasserstoffe als **18** erhältlich sind.



Eingegangen am 19. Januar 1995 [Z 7642]

Stichworte: Allylkomplexe · Isomerisierungen · Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen · Vinylidenkomplexe

- [1] a) R. Mahé, Y. Sasaki, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1518–1523; b) V. C. Gibson, G. Parkin, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1991**, *10*, 220–231; c) B. M. Trost, J. A. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5476–5477.
- [2] a) A. G. M. Barrett, J. Mortier, M. Sabat, M. A. Sturgess, *Organometallics* **1988**, *7*, 2553–2561; b) S. Feracin, H.-U. Hund, H. W. Bosch, E. Lippmann, W. Beck, H. Berke, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1305–1312; c) B. M. Trost, J. A. Martinez, R. J. Kulawiec, A. F. Indolese, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10402–10403; d) C. Bianchini, L. Glendenning, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanolini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2219–2220.
- [3] Chloro-Komplexe: a) H. Werner, F. J. Garcia Alonso, H. Otto, J. Wolf, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 722–726; b) H. Werner, U. Brekau, *ibid.* **1989**, *44*, 1438–1446; c) T. Rappert, O. Nürnberg, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1992**, *11*, 4156–4164; d) T. Rappert, O. Nürnberg, H. Werner, *ibid.* **1993**, *12*, 1359–1364; e) H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *ibid.* **1994**, *13*, 1089–1097.
- [4] Acetato-Komplexe: a) M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341–1343; b) *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 85–100; c) M. Schäfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [5] M. Schäfer, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1377–1379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1315–1317.
- [6] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864–9865.
- [7] Über die Übertragung einer brückenbildenden Methylgruppe auf einen an Iridium gebundenen Vinylidenliganden unter Bildung einer Allyleinheit wurde schon früher berichtet: M. D. Fryzuk, L. Huang, N. T. McManus, P. Paglia, S. J. Rettig, G. S. White, *Organometallics* **1992**, *11*, 2979–2990.
- [8] H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 27–38.
- [9] Zur Nomenklatur und thermodynamischen Stabilität der *syn/anti*-Isomere siehe: a) G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrück, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 151–166; b) K. Vrieze, H. C. Volger, P. W. N. M. van Leeuwen, *Inorg. Chim. Acta, Rev.* **1969**, 109–129; c) R. P. Hughes in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), 1. Aufl., Pergamon, Oxford, **1982**, S. 492–540.
- [10] J. Wolf, H. Werner, *Organometallics* **1987**, *6*, 1164–1169.
- [11] S. A. Benyunes, R. J. Deeth, A. Fries, M. Green, M. McPartlin, C. B. M. Nation, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3453–3465, zit. Lit.
- [12] Charakterisierung durch Vergleich der NMR-Daten: A. L. Segre, L. Zetta, A. Di Corato, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *32*, 296–308.
- [13] H. Werner, M. Schäfer, J. Wolf, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 213–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 191–194.
- [14] a) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435–444; b) H. Werner, T. Rappert, R. Wiedemann, J. Wolf, N. Mahr, *Organometallics* **1994**, *13*, 2721–2727.

Chemoenzymatische Synthese eines zweifach modifizierten Pentasaccharids als Substrat für einen α -Amylase-Assay durch Fluoreszenzlösung**

Nathalie Payre, Sylvain Cottaz und Hugues Driguez*

Die meisten Lebewesen, z.B. Mikroorganismen, höhere Pflanzen und Tiere, gewinnen Energie durch Metabolisierung von Stärke. An diesem Abbau sind Endoglucanasen, wie α -Amylase (1,4- α -D-Glucanglucanohydrolase, [EC 3.2.1.1]), sowie Exoglucanasen, wie Gluco-Amylase [EC 3.2.1.3] und β -Amylase [EC 3.2.1.2], maßgeblich beteiligt^[1].

Der Nachweis und die Bestimmung der α -Amylase-Aktivität sind nicht nur für katalytische Studien von Bedeutung, sondern

[*] Dr. H. Driguez, N. Payre, Dr. S. Cottaz
Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS)
BP 53 X, F-38041 Grenoble cedex 9 (Frankreich)
Telefax: Int. + 76 54 72 03
E-mail: hdriguez@cermav.grenet.fr

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (Frankreich) und vom European Biotech Program (1994–1996) gefördert. Wir danken Prof. P. Jardon (U.J.F. Grenoble) für seine Hilfe bei der Aufnahme der Fluoreszenzspektren.