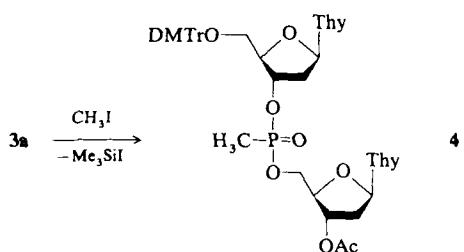
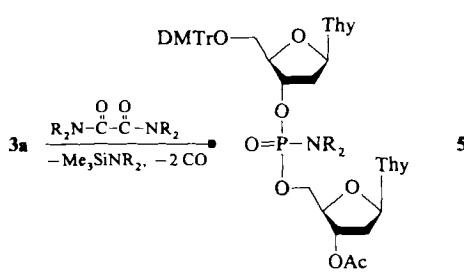


und enzymatischen Eigenschaften von **4** entsprechen denen anderer Dinucleosidmethylphosphonate<sup>[4, 5]</sup>.



Schema 3. Synthese von **4** (2h, 20 °C) [8 b].  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.);  $\delta = 32.7, 32.5$ .

Einzigartig für Reagentien vom Typ **3** ist die Umsetzung mit Oxalylazoliden und -aniliden zu den in guten Ausbeuten erhältlichen Dinucleotidazoliden **5a,b** und -aniliden **5c** (Schema 4).

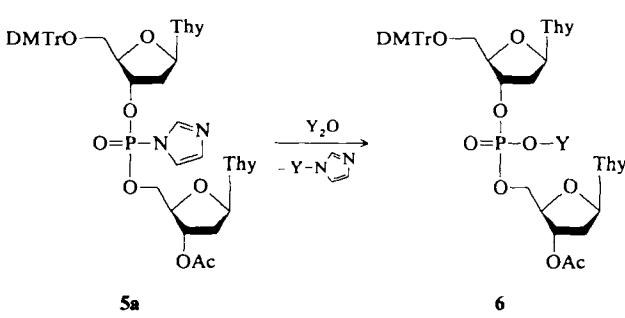


**5a**, R<sub>2</sub>NH = Imidazol; **5b**, R<sub>2</sub>NH = Triazol; **5c**, R<sub>2</sub>NH = Anilin

Schema 4. Synthese von **5** aus **3a** und  $(R_2N-CO)_2$  (1/1); 3h, 20°C. Ausb. ( $^{31}P$ -NMR-spektroskopisch bestimmt) 90–94 %.  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ , 85proz.  $H_3PO_4$  ext.):  $\delta = -12.0, -11.5$  (**5a**);  $-10.6, -10.3$  (**5b**);  $+2.0, +1.6$  (**5c**).

Dieses Verfahren eröffnet erstmals einen einfachen Zugang zu den Aniliden des Typs 5c. Nucleotidanilide sind für die stereospezifische Synthese von Nucleosidphosphorothioaten von Interesse<sup>[1,3]</sup>.

Als Beispiel für Reaktionen von **5** sei die Umsetzung von **5a** zu den gemischten Anhydriden **6a** und **6b** angeführt (Schema 5). Alle Verbindungen **3–6** liegen als Diastereome-



**6a**, Y =  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ; **6b**, Y =  $\text{CF}_3\text{CO}$

Schema 5. Synthese von **6** (15 min, 20 °C, CH<sub>3</sub>CN). Ausb. (<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch bestimmt) 95–97%. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.): δ = -15.6, -15.3 (**6a**); -9.8, -9.5 (**6b**).

leicht durch Hydrolyse von **2** und **3** im Eintopfverfahren erhalten werden.

Eingegangen am 13. Dezember 1989,  
veränderte Fassung am 12. Februar 1990 [Z 3684]

- [1] R. L. Letsinger, W. B. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3655–3661.
  - [2] L. J. McBride, M. H. Caruthers, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 245–248.
  - [3] S. A. Narang, (Hrsg.): *Synthesis and Applications of DNA and RNA*. Academic Press, Orlando, FL 1987.
  - [4] a) M. J. Nemer, K. K. Ogilvie, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4149–4252; b) S. A. Noble, E. F. Fisher, M. H. Caruthers, *Nucleic Acids Res.* **12** (1984) 3387–3404; c) W. J. Stec, G. Zon, W. Egan, R. A. Byrd, L. R. Philips, K. A. Gallo, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3908–3913; d) A. Wilk, W. J. Stec, *Nucleic Acids Res. Symp. Ser.* **18** (1987) 289–292.
  - [5] a) K. Imai, T. Ito, S. Kondo, T. Takaku, *Nucleosides & Nucleotides* **4** (1985) 669–679; b) W. Dąbkowski, F. Cramer, J. Michalski, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3559–3560.
  - [6] E. S. Batyeva, V. A. Alfonsov, A. N. Pudovik, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1976**, 463–466.
  - [7] a) R. B. King, P. M. Sundaram, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1784–1789; b) S. Hamamoto, H. Takaku, *Chem. Lett.* **1986**, 1401–1404.
  - [8] a) A. Kume, M. Fujii, M. Sekine, T. Hata, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2139–2143; b) E. de Vroom, M. L. Spierenburg, C. E. Dreef, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **106** (1987) 65–66.
  - [9] a) R. H. Hall, A. Todd, R. F. Webb, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3291–3296; b) P. J. Garegg, T. Regberg, J. Stawinski, R. Strömberg, *Chem. Scr.* **25** (1985) 280–282; c) B. C. Froehler, M. D. Matteucci, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 469–472; d) J. E. Marugg, M. Tromp, E. Kuyt-Yeheskiely, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *ibid.* **27** (1986) 2661–2664; e) M. Fujii, K. Ozaki, M. Sekine, T. Hata, *Tetrahedron* **43** (1987) 3395–3407, zit. Lit.
  - [10] a) A. Łopuśński, J. Michalski, M. Pottzebowski, *Phosphorus Sulfur* **28** (1986) 299–305; b) W. Dąbkowski, J. Michalski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 755–756; c) W. Dąbkowski, F. Cramer, J. Michalski, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 3559–3560; d) A. Skowrońska, R. Dembiński, R. Kamiński, J. Michalski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1988**, 2197–2201.
  - [11] P. S. Miller, P. O. P. Ts'o, *Annu. Rep. Med. Chem.* **23** (1988) 295–304, zit. Lit.
  - [12] W. Dąbkowski, F. Cramer, J. Michalski, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3301–3302.
  - [13] Z. J. Leśniakowski, W. Niewiarowski, W. S. Zieliński, W. J. Stec, *Tetrahedron* **40** (1984) 15–32.

# Kinetische Isotopeneffekte zur Charakterisierung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte bei der übergangsmetallvermittelten Aktivierung von CH/CC-Bindungen: Ethylen-Abspaltung aus metastabilen 4-Octin-M<sup>⊕</sup>-Komplexen in der Gasphase \*\*

Von Christian Schulze und Helmut Schwarz\*

Die Detailschritte der CH/CC-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe in Lösung wurden durch Analyse kinetischer Isotopeneffekte in zahlreichen Arbeiten untersucht<sup>[1]</sup>. Analoge Studien in der Gasphase sind dagegen eher die Ausnahme. Tatsächlich wurden hier die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nur selten ermittelt<sup>[2, 3]</sup>. In dieser Zuschrift zeigen wir, daß sich die durch Übergangsmetall-Ionen  $M^{\oplus}$  vermittelte Abspaltung von Ethylen aus metastabilen 4-Octin- $M^{\oplus}$ -Komplexen ( $M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ )<sup>[4-6]</sup> in Abhängigkeit von  $M^{\oplus}$  in drei Kategorien einteilen läßt: 1) Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die Aktivierung einer CH-Bindung; 2) der Verlust von Ethylen ist geschwindigkeitsbestimmend, und 3) sowohl die

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. C. Schulz [\*]  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[+] Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, University of Oslo  
P.O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Spaltung einer CH-Bindung als auch die Ethylen-Eliminierung beeinflussen die Geschwindigkeit.

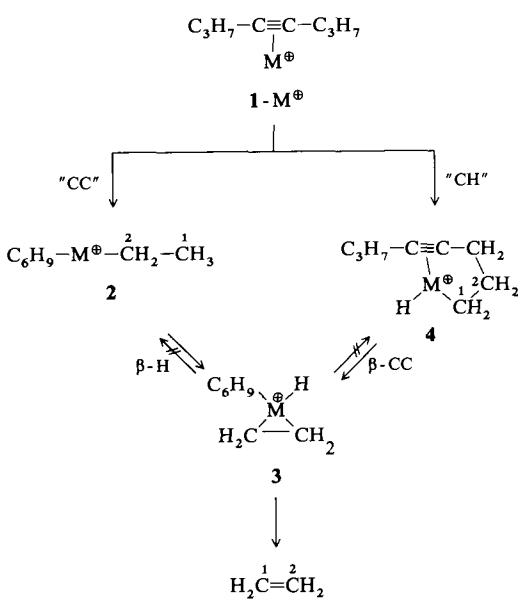
Die Analyse der in Tabelle 1 wiedergegebenen Daten ist ziemlich klar. Alle Metall-Ionen außer  $Mn^{2+}$ <sup>[5]</sup> aktivieren

Tabelle 1. Ethylen-Abspaltung aus metastabilen 4-Octin- $M^{2+}$ -Komplexen [a, b]. 1a:  $CD_3CH_2CH_2C\equiv CC_3H_7$ , 1b:  $CH_3CD_2CH_2C\equiv CC_3H_7$ , 1c:  $CH_3CH_2CD_2C\equiv CC_3H_7$ , 1d:  $CD_3CD_2CH_2C\equiv CC_3H_7$ .

| Substrat | $C_2H_{4-x}D_x$ | $Cr^{2+}$ | $Mn^{2+}$ [c] | $Fe^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Cu^{2+}$ |
|----------|-----------------|-----------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1a       | $C_2H_4$        | 58        | 55            | 55        | 58        | 60        | 66        |
|          | $C_2H_3D$       |           |               |           |           |           |           |
|          | $C_2H_2D_2$     | 42        | 45            | 45        | 42        | 40        | 34        |
|          | $C_2HD_3$       |           |               |           |           |           |           |
| 1b       | $k_H/k_D$       | 1.38      | —             | 1.22      | 1.38      | 1.50      | 1.94      |
|          | $C_2H_4$        | 50        | 45            | 55        | 55        | 55        | 51        |
|          | $C_2H_3D$       |           | 10            |           |           |           |           |
|          | $C_2H_2D_2$     | 50        | 45            | 45        | 45        | 45        | 49        |
| 1c       | $k_H/k_D$       | 1.00      | —             | 1.22      | 1.22      | 1.22      | 1.04      |
|          | $C_2H_4$        | 100       | 82            | 100       | 100       | 100       | 100       |
|          | $C_2H_3D$       |           | 13            |           |           |           |           |
|          | $C_2H_2D_2$     |           | 5             |           |           |           |           |
| 1d       | $C_2H_4$        | 57        | 45            | 59        | 61        | 62        | 66        |
|          | $C_2H_3D$       |           | 2             |           |           |           |           |
|          | $C_2H_2D_2$     |           | 2             |           |           |           |           |
|          | $C_2HD_3$       |           | 8             |           |           |           |           |
| 1d       | $C_2D_4$        | 43        | 43            | 41        | 39        | 38        | 34        |
|          | $k_H/k_D$       | 1.32      | —             | 1.44      | 1.56      | 1.63      | 1.94      |

[a] Normierte Intensität:  $\Sigma C_2H_{4-x}D_x = 100\%$ ; Abweichung der Ergebnisse bei wiederholten Messungen  $< \pm 3\%$ . [b] Abspaltung von Ethylen aus dem metastabilen 4-Octin- $M^{2+}$ -Komplex [% Gesamt-Fragmentenstrom]: 15( $Cr^{2+}$ ), 40( $Mn^{2+}$ ), 98( $Fe^{2+}$ ), 94( $Co^{2+}$ ), 98( $Ni^{2+}$ ), 84( $Cu^{2+}$ ). [c] Wegen des partiellen Wasserstoffaustauschs zwischen C2 und C3 können für  $Mn^{2+}$  keine  $k_H/k_D$ -Werte angegeben werden.

ausschließlich die C1-C2-Positionen des Substrates, ohne daß es zu Wasserstoff-Scrambling kommt. Ferner entsteht Verbindung 3<sup>[7]</sup> irreversibel über 2 oder 4, zwischen denen nicht zwingend Unterschiede bestehen können (Schema 1). Hieraus folgt, daß 3 schneller zerfällt, als es sich in seine Vorläufer 2 bzw. 4 umlagert.



Schema 1.

5

Die Analyse der Isotopomeren-Verteilungen liefert ein klares Bild bezüglich der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte:

1) Für  $M^{2+} = Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  folgt aus dem Vergleich von 1a und 1b, daß die Ethylen-Abspaltung 3 → 5 ohne Isotopeneffekt verläuft ( $C_2H_4$  und  $C_2H_2D_2$  entstehen aus 1b zu gleichen Teilen). Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die Aktivierung einer CH-Bindung (entweder über 2 oder über 4). Da die primären Isotopeneffekte recht klein sind (1.38 für  $Cr^{2+}$  und 1.94 für  $Cu^{2+}$ ), ist auf das Vorliegen einer stark gewinkelten Übergangsstruktur bei der oxidativen Addition der CH-Bindung an  $M^{2+}$  zu schließen<sup>[8]</sup>; dieser Befund wäre eher mit der Route 1-M<sup>2+</sup> → 2 → 3 als dem über 4 verlaufenden Alternativweg verträglich.

2) Die Eisenkomplexe von 1 zeigen ein völlig anderes Verhalten, da bei 1-Fe<sup>2+</sup> der Verlust von  $C_2H_{4-x}D_x$  durch Isotopensubstitution beeinflußt wird. Wäre hingegen die CH-Aktivierung auch bei Fe<sup>2+</sup> geschwindigkeitsbestimmend, so sollten bei 1a-Fe<sup>2+</sup> im Vergleich zu 1b-Fe primäre kinetische Isotopeneffekte die Abspaltung von  $C_2H_4$  gegenüber  $C_2H_2D_2$  favorisieren. Dies ist nicht der Fall, sondern aus beiden Isotopomeren 1a und 1b entstehen  $C_2H_4$  und  $C_2H_2D_2$  im exakt gleichen Verhältnis. Der Wert  $k_H/k_D = 1.22$  (bzw. 1.10 per Deuterium) ist typisch für sekundäre Isotopeneffekte, wie sie bei Rehybridisierung  $sp^2 \rightarrow sp^2$  ( $x > 2$ ) von Kohlenstoff-Atomen zu erwarten sind (3 → 5)<sup>[1a, b, 9]</sup>.

3) Für die Co<sup>2+</sup>- und Ni<sup>2+</sup>-Komplexe des 4-Octins folgt aus Tabelle 1, daß sowohl die Aktivierung einer CH-Bindung als auch die Ethylen-Abspaltung durch Isotopeneffekte beeinflußt werden. Für die Dissoziation 3 → 5 schätzen wir aus den Daten für 1b-M<sup>2+</sup> und 1d-M<sup>2+</sup> ( $M = Co$ ,  $Ni$ ) auf  $k_H/k_D = 1.10$  (per Deuterium). Die CH-Aktivierung via 2 (oder, weniger wahrscheinlich, via 4) liefert für Co<sup>2+</sup> und Ni<sup>2+</sup> leicht verschiedene Werte ( $k_H/k_D = 1.25$  bzw. 1.36<sup>[10]</sup>). Es ist offensichtlich, daß der in Schema 1 in einer stark vereinfachten Form wiedergegebene Reaktionsablauf, was den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt betrifft, maßgeblich durch das Metall beeinflußt wird.

Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß eine inverse Beziehung zwischen der Größe des Isotopeneffektes der oxida-

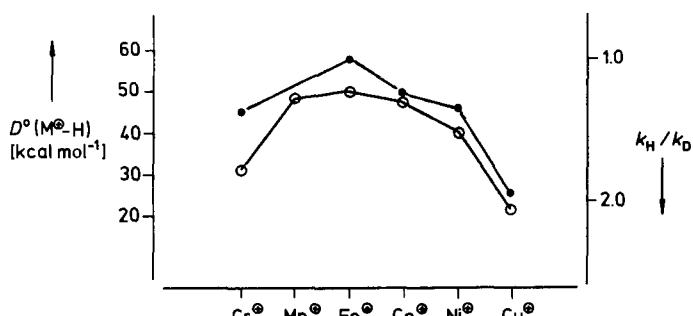


Abb. 1. Qualitative Beziehung zwischen  $D^0(M^{2+}-H)$  (—○—○—) und kinetischen Isotopeneffekten (—●—●—●) der Aktivierung einer CH-Bindung (2 → 3 oder via 4). Die Daten für  $D^0(M^{2+}-H)$  wurden [11] entnommen. Für  $Mn^{2+}$  können keine exakten  $k_H/k_D$ -Werte angegeben werden (siehe Text).

tiven Addition einer CH-Bindung an  $M^{2+}$  und der Stärke der entstehenden  $M^{2+}$ -H-Bindung,  $D^0(M^{2+}-H)$ <sup>[11]</sup>, existiert: Schwache  $M^{2+}$ -H-Bindungen verursachen große Isotopeneffekte und umgekehrt. Es wird weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen bedürfen, um die Ursache(n) dieser bemerkenswerten Beziehung aufzuklären.

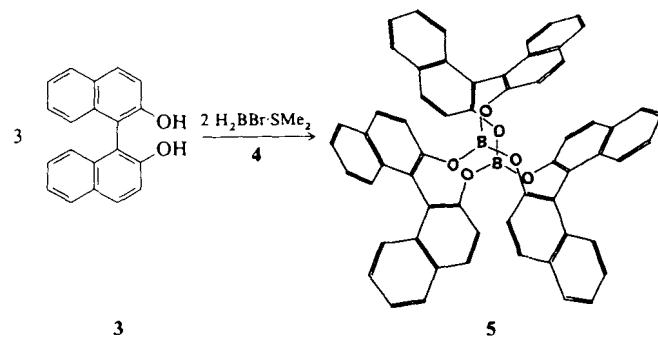
Eingegangen am 8. Januar 1990 [Z 3725]

CAS-Registry-Nummern:

Cr, 7440-47-3; Mn, 7439-96-5; Fe, 7439-89-6; Co, 7440-48-4; Ni, 7440-02-0; Cu, 7440-50-8; atomares Deuterium, 16873-17-9; 4-Octin, 1942-45-6.

- [1] Ausgewählte Literatur: a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 91; b) P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5732; c) F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Vol. 1, 2, Wiley, New York 1985; d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 85 (1985) 245.
- [2] G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4561.
- [3] a) N. Steinrück, H. Schwarz, *Organometallics* 8 (1989) 759; b) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *ibid.* 7 (1988) 898.
- [4] Für  $M^{\oplus} = Fe^{\oplus}$ ,  $Cr^{\oplus}$  wurden vorläufige Resultate in einem anderen Zusammenhang bereits beschrieben: a) C. Schulze, T. Weiske, H. Schwarz, *Chimia* 40 (1986) 362; b) C. Schulze, H. Schwarz, D. A. Peake, M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2368; c) [3 b].
- [5]  $Mn^{\oplus}$  wird nicht in die Diskussion einbezogen, da es im Gegensatz zu den übrigen Metallen Austauschprozesse zwischen C2 und C3 induziert (Tabelle 1), die der  $C_2H_4$ -Abspaltung vorgelagert sind. Als Folge hiervon lassen sich keine verlässlichen Isotopeneffekte angeben. Siehe auch a) C. Schulze, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 67; b) [3 b].
- [6] Die 4-Octin- $M^{\oplus}$ -Komplexe wurden in der Ionenquelle eines VG-Instruments-ZAB-HF-3F-Massenspektrometers durch Reaktion von 4-Octin mit  $M^{\oplus}$  erzeugt; letztere entstanden entweder durch 100 eV-Elektronenstoßionisation (EI) einer geeigneten Organometallverbindung oder durch Fast Atom Bombardment (FAB) eines Metallsalzes. Die Komplexe 1- $M^{\oplus}$  wurden auf 8 keV beschleunigt und mit Hilfe von  $B(1)E$  ( $B$  magnetisches,  $E$  elektrisches Feld) massenselektiert (wobei eine Auflösung verwendet wurde, die sicherstellte, daß isobare Ionen getrennt wurden). Unimolekulare Dissoziationen der im feldfreien Bereich zwischen  $E$  und  $B(2)$  zerfallenden metastabilen Ionen von 1- $M^{\oplus}$  wurden durch Scannen von  $B(2)$  registriert. Spektrenakkumulation erbrachte eine so signifikante Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses, daß die Messung der Isotopenmengenverteilung (Tabelle 1) mit einem Fehler von weniger als  $\pm 3\%$  behaftet ist. Für eine vollständige Beschreibung des Instruments siehe a) [3, 5 a]; b) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; c) C. Schulze, *Dissertation*, D 83, Technische Universität Berlin 1989.
- [7] Die Beschreibung von 3 als ein Metallocyclopropan-Derivat ist natürlich willkürlich; das Ion könnte auch als  $\eta^2$ -Olefinkomplex vorliegen.
- [8] a) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 61 (1961) 265; weitere Beispiele von Isotopeneffekten bei  $\beta$ -H-Übertragungen in metallorganischen Systemen: b) [3, 6 b]; c) D. S. Bomse, R. L. Woodin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5503.
- [9] A. Streitwieser, R. H. Jagow, R. C. Fahey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2326.
- [10] Da in die experimentellen Daten zwei Faktoren eingehen, mußte eine Dekonvolution durchgeführt werden, deren Details in [6 b] beschrieben sind.
- [11]  $D^0(M^{\oplus}-H)$ -Daten: P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 315.

Beim Versuch, durch Umsetzung des einstufig erhältlichen  $(S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthols$ <sup>[4]</sup> (–)-3 mit Monobromboran-Dimethylsulfid<sup>[5]</sup> 4 das Dioxaborepin 2b herzustellen, entstand dagegen ausschließlich ein kristallines Produkt mit der Masse 874, dessen Bildung nur durch Reaktion von 3 und 4 im Molverhältnis 3:2 unter Abspaltung von Wasserstoff und Bromwasserstoff erklärt werden kann. Kelly et al.<sup>[6]</sup> postulierten, ohne spektroskopische Beweise vorlegen zu können, die intermediente Bildung eines  $B$ -aryloxy-substituierten Dioxaborepins vom Strukturtyp 2c bei der Umsetzung von Juglon mit Boran-Tetrahydrofuran und  $(S)-3,3'$ -Diphenyl-1,1'-bi-2-naphthol (1:1:1).



Eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> von Kristallen, die durch Umsetzung von  $(R,S)-3$  mit 4 erhalten worden waren, ergab zu unserer Überraschung, daß sich ausschließlich ein  $C_3$ -symmetrisches, tetradecacyclisches Diborat 5 (Abb. 1) und

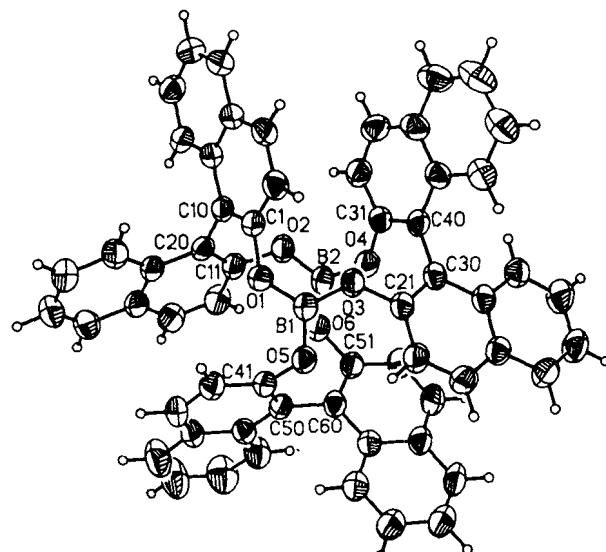
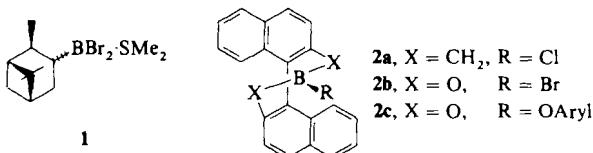


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall [7]. Mittelwerte wichtiger Abstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^{\circ}$ ] (Standardabweichungen der B-O- und B-C-Bindungen maximal 0.004  $\text{\AA}$ , der C-C-Bindungen maximal 0.006  $\text{\AA}$ ): B-O 1.358, O-C 1.392, C-C-Verknüpfung der Naphthylgruppen (z. B. C10-C20) 1.495, C(O)-C(verknüpft) (z. B. C1-C10) 1.367, C(O)-C(nicht verknüpft) 1.406, C-C (zentrale Bindung der Naphthylgruppen) 1.419, B···B 3.397; O-B-O 120.0, B-O-C 124.9, O-C-C(verknüpft) (z. B. O1-C1-C10) 116.8, Torsionswinkel C(O)-C(verknüpft)-C(O) (z. B. C1-C10-C20-C11) 80.

## Eine Borat-Propellerverbindung als chiraler Katalysator einer asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktion

Von Dieter Kaufmann\* und Roland Boese

Zur Katalyse von asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktionen<sup>[1]</sup> sind von uns bereits optisch aktive Halogen-(organo)borane wie 1, die sich von natürlich vorkommenden Terpenen ableiten, eingesetzt worden<sup>[2]</sup>. Auch den axial-



chiralen Boran-Katalysator 2a mit 1,1'-Binaphthyl-Teilstruktur konnten wir siebenstufig synthetisieren<sup>[3]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Kaufmann  
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung  
D-5090 Leverkusen

Dr. R. Boese  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität-Gesamthochschule Essen  
Universitätsstraße 3-5, D-4300 Essen 1

kein 2b gebildet hatte. In der Elementarzelle liegen beide Enantiomere vor. Die Bildung von Propellerverbindungen, bei denen axial chirale 1,1'-Binaphthylgruppen die Flügel bilden, war unseres Wissens bisher noch nicht bekannt.