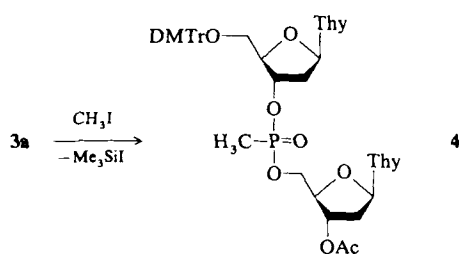
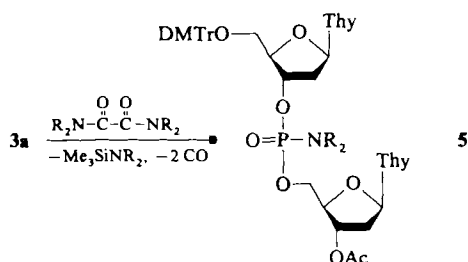


und enzymatischen Eigenschaften von **4** entsprechen denen anderer Dinucleosidmethylphosphonate^[4, 5].



Schema 3. Synthese von **4** (2h, 20 °C) [8b]. ³¹P-NMR (CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = 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).

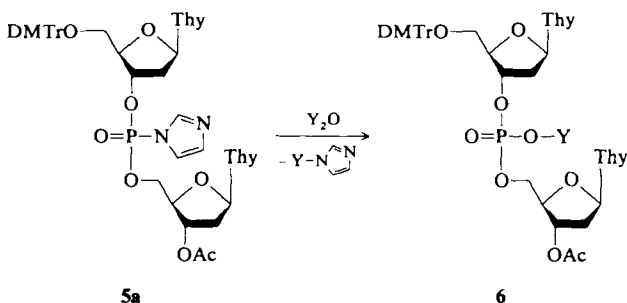


5a, R₂NH = Imidazol; **5b**, R₂NH = Triazol; **5c**, R₂NH = Anilin

Schema 4. Synthese von **5** aus **3a** und (R₂N-CO)₂ (1/1); 3h, 20 °C. Ausb. (³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt) 90–94%. ³¹P-NMR (CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = -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^[13].

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 = CH₃SO₂; **6b**, Y = CF₃CO

Schema 5. Synthese von **6** (15 min, 20 °C, CH₃CN). Ausb. (³¹P-NMR-spektroskopisch bestimmt) 95–97%. ³¹P-NMR (CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ ext.): δ = -15.6, -15.3 (**6a**); -9.8, -9.5 (**6b**).

rengemisch vor. Phosphonate mit P-H-Bindung, die nützliche Intermediate in der Nucleotidchemie sind, können

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, *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. Kuyil-Yeheskieli, 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. Łopusiński, J. Michalski, M. Potrzebowski, *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. 1* **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. Leśniowski, 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⁺-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^[1]. Analoge Studien in der Gasphase sind dagegen eher die Ausnahme. Tatsächlich wurden hier die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte nur selten ermittelt^[2, 3]. In dieser Zuschrift zeigen wir, daß sich die durch Übergangsmetall-Ionen M⁺ vermittelte Abspaltung von Ethylen aus metastabilen 4-Octin-M⁺-Komplexen (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)^[4–6] in Abhängigkeit von M⁺ 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. Schulze [†]
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.

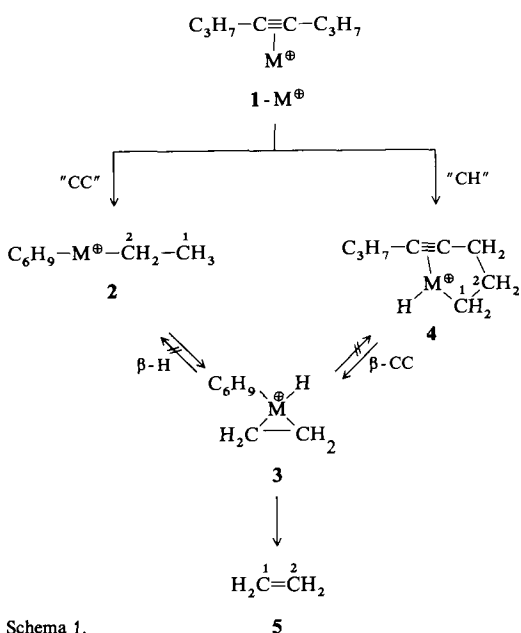
Die Analyse der in Tabelle 1 wiedergegebenen Daten ist ziemlich klar. Alle Metall-Ionen außer Mn^{\oplus} [15] aktivieren

Tabelle 1. Ethylen-Abspaltung aus metastabilen 4-Octin- M^{\oplus} -Komplexen [a, b]. **1a**: $\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$, **1b**: $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$, **1c**: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CD}_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$, **1d**: $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$.

Substrat	$\text{C}_2\text{H}_{4-x}\text{D}_x$	Cr^{\oplus}	Mn^{\oplus} [c]	Fe^{\oplus}	Co^{\oplus}	Ni^{\oplus}	Cu^{\oplus}
1a	C_2H_4	58	55	55	58	60	66
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$						
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	42	45	45	42	40	34
	C_2HD_3						
	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	1.38	–	1.22	1.38	1.50	1.94
1b	C_2H_4	50	45	55	55	55	51
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$		10				
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$	50	45	45	45	45	49
	C_2HD_3						
	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	1.00	–	1.22	1.22	1.22	1.04
1c	C_2H_4	100	82	100	100	100	100
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$		13				
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$		5				
	C_2HD_3						
1d	C_2H_4	57	45	59	61	62	66
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$		2				
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$		2				
	C_2HD_3		8				
	$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$	1.32	–	1.44	1.56	1.63	1.94

[a] Normierte Intensität: $\Sigma \text{C}_2\text{H}_{4-x}\text{D}_x = 100\%$; Abweichung der Ergebnisse bei wiederholten Messungen $\pm 3\%$. [b] Abspaltung von Ethylen aus dem metastabilen 4-Octin- M^{\oplus} -Komplex [% Gesamt-Fragmentationstrom]: 15 (Cr^{\oplus}), 40 (Mn^{\oplus}), 98 (Fe^{\oplus}), 94 (Co^{\oplus}), 98 (Ni^{\oplus}), 84 (Cu^{\oplus}). [c] Wegen des partiellen Wasserstoffaustauschs zwischen C2 und C3 können für Mn^{\oplus} keine $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte angegeben werden.

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



Schema 1.

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

1) Für $\text{M}^{\oplus} = \text{Cr}^{\oplus}, \text{Cu}^{\oplus}$ folgt aus dem Vergleich von **1a** und **1b**, daß die Ethylen-Abspaltung **3** \rightarrow **5** ohne Isotopeneffekt verläuft (C_2H_4 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ 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^{\oplus} und 1.94 für Cu^{\oplus}), ist auf das Vorliegen einer stark gewinkelten Übergangsstruktur bei der oxidativen Addition der CH-Bindung an M^{\oplus} zu schließen [8]; dieser Befund wäre eher mit der Route **1**- $\text{M}^{\oplus} \rightarrow$ **2** \rightarrow **3** als dem über **4** verlaufenden Alternativweg verträglich.

2) Die Eisenkomplexe von **1** zeigen ein völlig anderes Verhalten, da bei **1**- Fe^{\oplus} der Verlust von $\text{C}_2\text{H}_{4-x}\text{D}_x$ durch Isotopensubstitution beeinflusst wird. Wäre hingegen die CH-Aktivierung auch bei Fe^{\oplus} geschwindigkeitsbestimmend, so sollten bei **1a**- Fe^{\oplus} im Vergleich zu **1b**- Fe^{\oplus} primäre kinetische Isotopeneffekte die Abspaltung von C_2H_4 gegenüber $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ favorisieren. Dies ist nicht der Fall, sondern aus beiden Isotopomeren **1a** und **1b** entstehen C_2H_4 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$ im exakt gleichen Verhältnis. Der Wert $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.22$ (bzw. 1.10 per Deuterium) ist typisch für sekundäre Isotopeneffekte, wie sie bei Rehybridisierung $\text{sp}^x \rightarrow \text{sp}^2$ ($x > 2$) von Kohlenstoff-Atomen zu erwarten sind (**3** \rightarrow **5**) [1a, b, 9].

3) Für die Co^{\oplus} - und Ni^{\oplus} -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** \rightarrow **5** schätzen wir aus den Daten für **1b**- M^{\oplus} und **1d**- M^{\oplus} ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) auf $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.10$ (per Deuterium). Die CH-Aktivierung via **2** (oder, weniger wahrscheinlich, via **4**) liefert für Co^{\oplus} und Ni^{\oplus} leicht verschiedene Werte ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.25$ bzw. 1.36 [10]). 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 oxi-

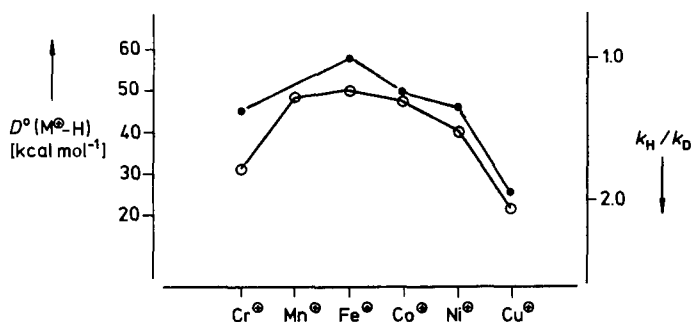


Abb. 1. Qualitative Beziehung zwischen $D^{\circ}(\text{M}^{\oplus}\text{-H})$ (○-○-○-) und kinetischen Isotopeneffekten (●-●-●-) der Aktivierung einer CH-Bindung (**2** \rightarrow **3** oder via **4**). Die Daten für $D^{\circ}(\text{M}^{\oplus}\text{-H})$ wurden [11] entnommen. Für Mn^{\oplus} können keine exakten $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Werte angegeben werden (siehe Text).

dativen Addition einer CH-Bindung an M^{\oplus} und der Stärke der entstehenden $\text{M}^{\oplus}\text{-H}$ -Bindung, $D^{\circ}(\text{M}^{\oplus}\text{-H})$ [11], existiert: Schwache $\text{M}^{\oplus}\text{-H}$ -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:

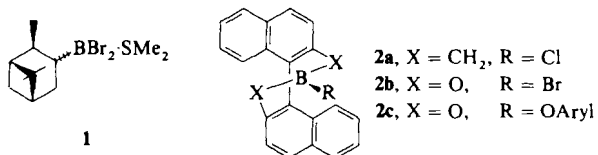
Cr, 7440-47-3; Mn, 7439-96-5; Fe, 7439-89-6; Co, 7440-48-4; Ni, 7440-02-0; Cu, 7440-50-8; atomares Deuterium, 16873-17-9; 4-Octin, 1942-45-6.

- [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 Isotopomeren-Verteilung (Tabelle 1) mit einem Fehler von weniger als $\pm 3\%$ behaftet ist. Für eine vollständige Beschreibung des Instruments siehe a) [3, 5a]; b) H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 282; c) C. Schulze, *Dissertation*, D83, Technische Universität Berlin 1989.
- [7] Die Beschreibung von 3 als ein Metalloacyclopropan-Derivat ist natürlich willkürlich; das Ion könnte auch als η^2 -Olefin-Komplex vorliegen.
- [8] a) F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 61 (1961) 265; weitere Beispiele von Isotopeneffekten bei β -H-Übertragungen in metallorganischen Systemen: b) [3, 6b]; 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 [6b] beschrieben sind.
- [11] $D^{\oplus}(M^{\oplus}-H)$ -Daten: P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 315.

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

Von Dieter Kaufmann* und Roland Boese

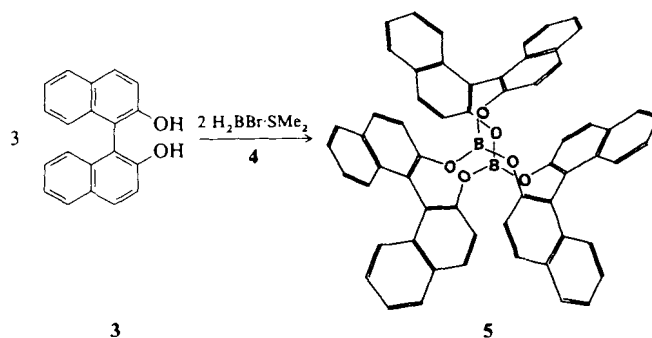
Zur Katalyse von asymmetrisch induzierten Diels-Alder-Reaktionen^[1] sind von uns bereits optisch aktive Halogen-(organo)borane wie 1, die sich von natürlich vorkommenden Terpenen ableiten, eingesetzt worden^[2]. Auch den axial-



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

[*] 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

Beim Versuch, durch Umsetzung des einstufig erhältlichen (*S*)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthols^[4] (–)-3 mit Monobromboran-Dimethylsulfid^[5] 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.^[6] postulierten, ohne spektroskopische Beweise vorlegen zu können, die intermediäre Bildung eines *B*-aryloxysubstituierten 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^[7] 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

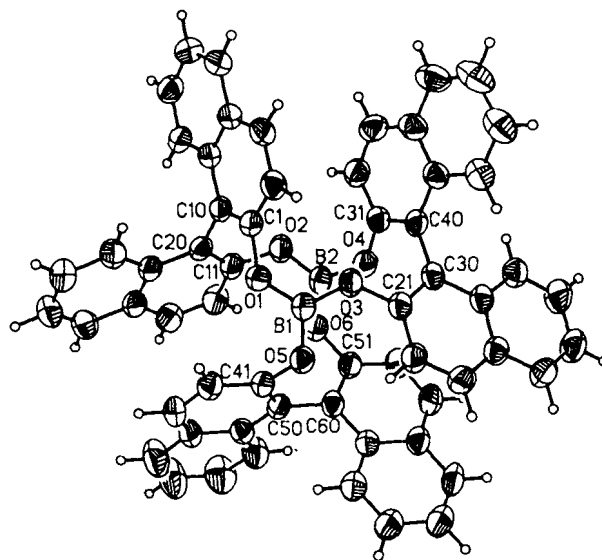


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall [7]. Mittelwerte wichtiger Abstände [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen der B-O- und B-C-Bindungen maximal 0.004 Å, der C-C-Bindungen maximal 0.006 Å): B-O 1.358, O-C 1.392, C-C-Verknüpfung der Naphthylgruppen (z. B. C10-C20) 1.495, C(O)-C(verknüpft) (z. B. C1-C10) 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(verknüpft)-C(O) (z. B. C1-C10-C20-C11) 80.

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.