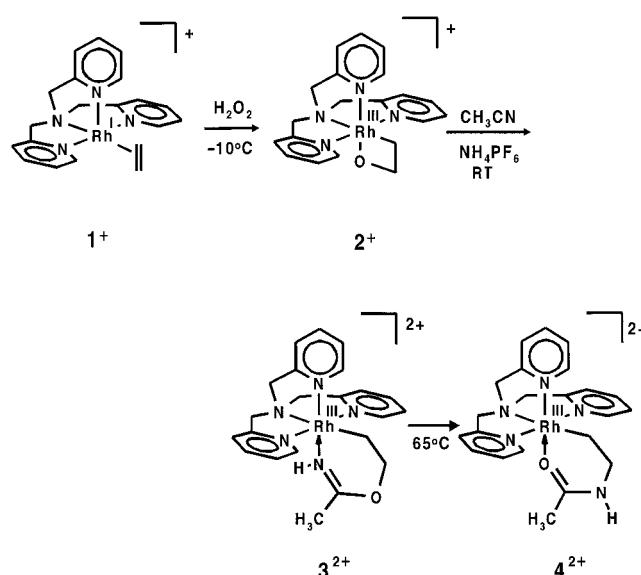


Amidierung von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})]^+$ über ein 2-Rhodaoxetan

Bas de Bruin, Mark J. Boerakker, René de Gelder, Jan M. M. Smits und Anton W. Gal*

Die Bildung einer C-N-Bindung aus einem Olefin und einem Amin oder Amid ist eine sehr wünschenswerte chemische Transformation.^[1] Eine katalytische Version dieser Reaktion könnte eine wertvolle Alternative zu den klassischen industriellen Amin- oder Amidsynthesen sein. Allerdings sind die wenigen bisher bekannten katalytischen Beispiele dieser Reaktion entweder langsam oder haben einen eingeschränkten Einsatzbereich (spezifisches Substrat oder intramolekulare Reaktion).^[2] Jeder neue Ansatz zur Bildung von C-N-Bindungen aus Olefinen ist daher von großem Interesse. In diesem Zusammenhang möchten wir über die zweistufige Bildung einer C-N-Bindung aus einem Olefin berichten, die unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und einem Nitril (als Amid-Äquivalent) über einen 2-Rhodaoxetan(1-Oxa-2-rhodacyclobutan)-Komplex verläuft.

Vor kurzem beschrieben wir die Oxidation von $[(\text{tpa})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})]^+$ **1**⁺ ($\text{tpa} = N,N,N$ -Tri(2-pyridylmethyl)-amin) mit H_2O_2 zum 2-Rhodaoxetan **2**⁺ (Schema 1).^[3] Die Isolierung von **2**⁺ gab uns die einzigartige Gelegenheit, die Reaktivität eines unsubstituierten 2-Metallaoxetans zu untersuchen.^[4, 5] Das 2-Rhodaoxetan **2**⁺ ist in reinem CH_3CN



Schema 1. Schrittweise Amidierung des $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})$ -Komplexes **1**⁺; Oxidation mit H_2O_2 zum 2-Rhodaoxetan **2**⁺, Bildung des Iminoesters **3**²⁺ durch Reaktion mit NH_4^+ /MeCN, thermische Umlagerung zum Amid **4**²⁺.

[*] Prof. Dr. A. W. Gal, Dipl.-Chem. B. de Bruin, M. J. Boerakker, Dr. R. de Gelder, J. M. M. Smits
Department of Inorganic Chemistry
University of Nijmegen
Toernooiveld 1, 6525 ED Nijmegen (Niederlande)
Fax: (+31) 24-35534540
E-mail: gal@sci.kun.nl

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

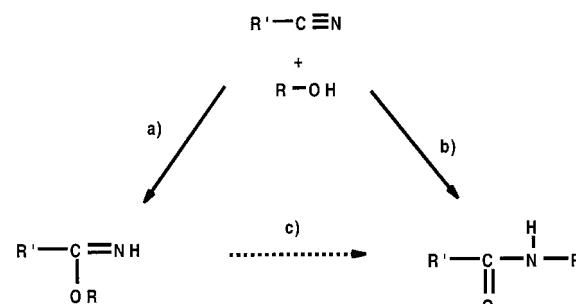
stabil. Die Zugabe von 1 mol NH_4PF_6 pro mol **2**⁺ zu einer Lösung von **2**⁺ $\cdot \text{BPh}_4$ in CH_3CN bei Raumtemperatur führt jedoch innerhalb von vier Stunden quantitativ zum dikationischen Iminoester **3**²⁺ (Schema 1). Durch Zugabe von NaBPh_4 und MeOH fällten wir reines **3**[·] $(\text{BPh}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **3**[·] $(\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ wurden durch Kristallisation aus einer gesättigten, mit MeOH überschichteten DMSO-Lösung erhalten. Die Kristallstruktur von **3**²⁺^[6] zeigt, daß das O,C-koordinierte 2-Oxyethyl-Fragment in **2**⁺ in ein N,C-koordiniertes 2-(Acetimidoyloxy)ethyl-Fragment umgewandelt wurde, die NMR-Daten bestätigen dies (Tabelle 1). Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Acetimidoyl-NH-Fragment von **3**²⁺ eine deutliche NOE-Wechselwirkung mit den nahestehenden axialen NCH_2 -Py-Protonen.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von **2**⁺, **3**²⁺ und **4**²⁺.^[a]

	2 ⁺ $\text{Y}=\text{O}$	3 ²⁺ $\text{Y}=\text{O}$	4 ²⁺ $\text{Y}=\text{N}$
¹ H-NMR:			
$\delta(\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{Y})$	2.37	3.38	3.47
$(^2J(\text{Rh},\text{H}))$	(2.4)	(2.7)	(2.4)
$\delta(\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{Y})$	4.92	4.26	3.23
$(^3J(\text{H},\text{H}))$	(7.5)	(5.6)	(5.9)
¹³ C-NMR:			
$\delta(\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{Y})$	1.3	28.5	33.3
$(^1J(\text{Rh},\text{C}))$	(18.4)	(26.6)	(27.7)
$\delta(\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{Y})$	78.7	71.8	41.5
$(^2J(\text{Rh},\text{C}))$	(4.0)	(0)	(0)

[a] ¹H-NMR: in CD_3CN ; ¹³C-NMR: in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (**2**⁺) oder in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (**3**²⁺, **4**²⁺).

Das ¹H-NMR-Spektrum, das unmittelbar nach Zugabe von NH_4PF_6 zu einer CD_3CN -Lösung von **2**⁺ $\cdot \text{BPh}_4$ aufgenommen wurde, zeigt (neben Signalen von **2**⁺ und **3**²⁺) Signale, die auf eine C-koordinierte 2-Hydroxyethylgruppe hinweisen.^[7] Es scheint daher, daß die Reaktion über den intermediären 2-Hydroxyethylkomplex $[(\text{tpa})\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{MeCN})]^+$ **2a**²⁺ verläuft, der aus der Protonierung des 2-Rhodaoxetan-Sauerstoffatoms und der Solvatisierung durch MeCN resultiert. Dieser Komplex lagert sich über die Addition der 2-Hydroxyethylgruppe an die aktivierte C≡N-Bindung des koordinierten CH_3CN -Moleküls zum Iminoester **3**²⁺ um;^[8] diese Reaktion ist der Pinner-Reaktion^[9] (Schema 2, Weg a) analog.



Schema 2. Reaktion von Alkoholen mit Nitrilen in sauren Medien:
a) Bildung des Imidats durch Pinner-Addition; b) Bildung des Amids durch Ritter-Reaktion; c) Umlagerung des Imidats zum Amid.

Erhitzt man eine Lösung von $\mathbf{2} \cdot \text{BPh}_4$ in Gegenwart von ca. einem Äquivalent NH_4PF_6 vier Stunden in CD_3CN auf 65°C , bildet sich, wie NMR-spektroskopisch festgestellt wurde, über den trideuterierten Iminoester $[\text{D}_3]\mathbf{3}^{2+}$ das trideuterierte Amid $[\text{D}_3]\mathbf{4}^{2+}$ (Schema 1). Durch die analoge Reaktion in MeCN, gefolgt von der Zugabe von einem Äquivalent NaBPh_4 und teilweiser Entfernung des Lösungsmittels erhielten wir undeuteriertes $\mathbf{4}^{2+}$ in Form von reinem $\mathbf{4} \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN}$.

Opake, farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\mathbf{4} \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ wurden durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung von $\mathbf{4} \cdot (\text{BPh}_4)_2$ in CH_3CN erhalten. Die Kristallstruktur von $\mathbf{4}^{2+}$ (Abbildung 1)^[10] bestätigt die Umlagerung des N,C-koordinierten 2-(Acetimidoyloxy)ethyl-Fragments in $\mathbf{3}^{2+}$ zum O,C-koordinierten 2-(Acetylamino)ethyl-Fragment in $\mathbf{4}^{2+}$. Die bei $\mathbf{4}^{2+}$ festgestellten Bindungslängen ähneln denen in anderen Rhodium- und Iridiumamidkomplexen.^[11]

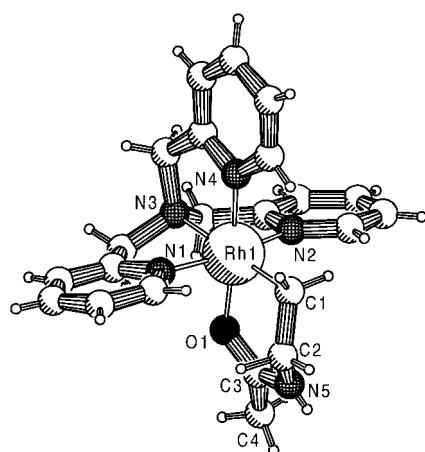


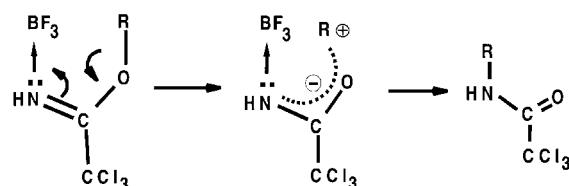
Abbildung 1. Struktur von $\mathbf{4}^{2+}$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Rh1-N1 2.034(4), Rh1-N2 2.048(4), Rh1-N3 2.142(3), Rh1-N4 2.007(4), Rh1-O1 2.051(3), Rh1-Cl 2.063(5), Cl1-C2 1.496(9), C2-N5 1.443(7), N5-C3 1.319(6), O1-C3 1.261(5), C3-C4 1.487(6); O1-Rh1-Cl 91.1(2), Rh1-Cl1-C2 111.7(4), Cl1-C2-N5 114.5(5), C2-N5-C3 124.9(5), N5-C3-O1 121.4(5), C3-O1-Rh1 126.8(3), C4-C3-O1 118.9(4), C4-C3-N5 119.7(5).

Erhitzt man eine CD_3CN - oder $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Lösung einer isolierten Probe von reinem $\mathbf{3} \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$ auf 65°C , lagert sich die Verbindung innerhalb von 3.5 Stunden quantitativ in $\mathbf{4}^{2+}$ um. Daß es bei der Umlagerung von $\mathbf{3}^{2+}$ in $\mathbf{4}^{2+}$ in CD_3CN nicht zur Einlagerung von CD_3CN kommt, zeigt, daß die Transformation tatsächlich intramolekular verläuft. Die Umlagerung wird sowohl in CD_3CN als auch in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ von bis zu 10 mol H_2O pro mol $\mathbf{3}^{2+}$ nicht beeinflußt, was darauf hindeutet, daß der Iminoester $\mathbf{3}^{2+}$ und das Amid $\mathbf{4}^{2+}$ relativ hydrolysestabil sind.

Die beobachteten Banden $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{N}}$ (1634 cm^{-1}) von $\mathbf{3}^{2+}$ und $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ (1600 cm^{-1}) von $\mathbf{4}^{2+}$ sind in Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen. Ausgewählte NMR-Daten des $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Fragments von $\mathbf{2}^+$, des $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{Me})=\text{NH}$ -Fragments von $\mathbf{3}^{2+}$ und des $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{Me})=\text{O}$ -Fragments von $\mathbf{4}^{2+}$ sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Diagnostisch für die Umwandlung von $\mathbf{3}^{2+}$ in $\mathbf{4}^{2+}$

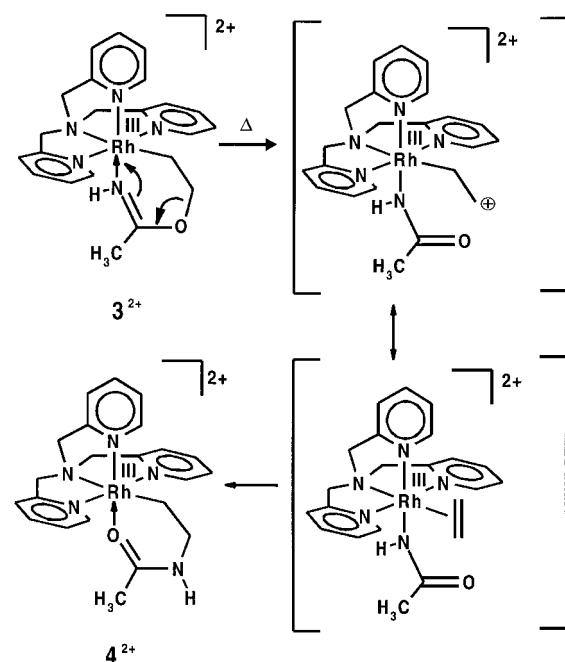
sind die signifikant hochfeldverschobenen Signale im ^1H -NMR- und im ^{13}C -NMR-Spektrum für die CH_2N -Einheit in $\mathbf{4}^{2+}$ im Vergleich zu denen der CH_2O -Einheiten in $\mathbf{2}^+$ und in $\mathbf{3}^{2+}$.

Die Gesamtumlagerung des Intermediats $\mathbf{2a}^{2+}$ zu $\mathbf{4}^{2+}$ ist der Ritter-Reaktion^[9] analog (Schema 2, Weg b). Soweit wir wissen, ist die Umwandlung des Pinner-Produktes $\mathbf{3}^{2+}$ zum Ritter-Produkt $\mathbf{4}^{2+}$ eine bislang nicht beschriebene Umlagerung eines Alkylalkanimidats zu einem *N*-Alkylalkanamid (Schema 2, Weg c; R, R' = Alkyl). Das Erhitzen von Alkylalkanimidaten führt gewöhnlich zur Eliminierung von Alkoholen.^[12] Die BF_3 -katalysierte Umlagerung von Alkyltrichloracetimidaten (Schema 2, Weg c; R = Alkyl, R' = CCl_3) zu *N*-Alkyltrichloracetamiden ist jedoch bekannt.^[13] Der für diese Reaktion vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet die Bildung eines Alkylkation-Trichloracetimidat-Ionenpaars (Schema 3).



Schema 3. Für die BF_3 -katalysierte Umlagerung von Alkyltrichloracetimidat zu *N*-Alkyltrichloracetamid vorgeschlagener Mechanismus.^[13]

Als Mechanismus der Umlagerung von $\mathbf{3}^{2+}$ zu $\mathbf{4}^{2+}$ schlagen wir die in Schema 4 dargestellte Route vor. Die β -Eliminierung der Acetimidatgruppe führt zu einem Acetamidat-Ethen-Komplex, der dann durch Wanderung des N-Atoms und Insertion von Ethen in die Rh-N-Bindung reagiert.



Schema 4. Für die thermische Umlagerung von $\mathbf{3}^{2+}$ zu $\mathbf{4}^{2+}$ vorgeschlagener Mechanismus.

Die Gesamtumwandlung des Ethenkomplexes **1⁺** zum κ^2 -N,C-2-(Acetylamin)ethylkomplex **4²⁺** (Schema 1) ist das erste Beispiel einer zweistufigen Amidierung eines koordinierten Olefins durch H₂O₂ und H⁺/MeCN. Die präparative Anwendbarkeit dieser Reaktion wird derzeit untersucht.

Experimentelles

3·(BPh₄)₂: 100 mg (0.13 mmol) **2·BPh₄** wurden in 10 mL CH₃CN gelöst und 25 mg (0.15 mmol) NH₄PF₆ hinzugefügt. Die Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden 45 mg (0.13 mmol) NaBPh₄, gelöst in 5 mL CH₃CN, hinzugefügt, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, bis das Volumen der verbleibenden Lösung ca. 5 mL betrug. **3·(BPh₄)₂·1.5H₂O** wurde in Form eines weißen Pulvers durch Zugabe von ca. 10 mL MeOH ausgefällt. Opake, farblose Kristalle von **3·(BPh₄)₂·MeOH** wurden durch langsame Kristallisation des obigen Pulvers aus DMSO/MeOH bei -10°C erhalten. Ausbeute 131 mg (88%). Die Anwesenheit von ca. 1.5 mol Wasser und 1 mol MeOH pro mol **3²⁺** im Pulver bzw. im Kristall wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestätigt. ¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 8.70 (d, 1H, ³J(H,H) = 5.6 Hz, Py_a-H6), 8.32 (d, 2H, ³J(H,H) = 5.9 Hz, Py_b-H6), 8.0–6.8 (m, 9H, Py-H4, -H5 und -H3), 7.31 (m, 8H, BAr-H2), 7.03 (t, 8H, ³J(H,H) = 7.3 Hz, BAr-H3), 6.87 (t, 4H, ³J(H,H) = 7.3 Hz, BAr-H4), 5.48 (d[AB], 2H, ³J(H,H) = 16.8 Hz, NCH₂-Py_b), 5.08 (d[AB], 2H, ³J(H,H) = 16.8 Hz, NCH₂-Py_b), 4.84 (s, 2H, NCH₂-Py_a), 4.26 (t, 2H, ³J(H,H) = 5.6 Hz, RhCH₂CH₂O), 3.38 (dt, 2H, ³J(H,H) = 5.6, ²J(H,Rh) = 2.7 Hz, RhCH₂CH₂O), 2.11 (s, 3H, OC(CH₃)=N); das ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]DMSO zeigt ein zusätzliches Signal bei δ = 8.35 (br. s, 1H, NH); ¹³C{¹H}-NMR (50.33 MHz, [D₆]DMSO, 298 K): δ = 179.5 (OC(CH₃)=N), 164.3 (Py_b-C2), 163.2 (Py_a-C2), 163.4 (q, ¹J(C,B) = 48.6 Hz; BAr-C1), 150.2 (Py_b-C6), 148.8 (Py_a-C6), 140.1 (Py_b-C4), 139.5 (Py_a-C4), 135.6 (BAr-C2), 126.0 (Py_b-C3), 125.3 (q, ³J(C,B) = 2.8 Hz; BAr-C3, Py_a-C3), 124.9 (Py_b-C5), 122.3 (Py_a-C5), 121.6 (BAr-C4) 71.8 (RhCH₂CH₂O), 65.6 (NCH₂-Py_a), 64.9 (NCH₂-Py_b), 28.4 (d, ¹J(C,Rh) = 26.4 Hz, RhCH₂CH₂O), 21.6 (OC(CH₃)=N); FT-IR (KBr): ν̄ = 3605 (m), 3509 (m), 3275 (m), 1634 cm⁻¹ (s, C=N); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol(*m*-Noba)/CH₃CN): *m/z*: 798 [M - BPh₄]⁺, 478 [M - H - (BPh₄)₂]⁺, 393 [M - (CH₂CH₂OC(CH₃)=NH) - (BPh₄)₂+H]⁺; Elementaranalyse: ber. für **3·(BPh₄)₂·1.5H₂O** (C₇₀H₆₉N₅O_{2.5}B₂Rh): C 73.44, H 6.07, N 6.12; gef.: C 73.50, H 6.32, N 6.02; ber. für **3·(BPh₄)₂·MeOH** (C₇₁H₇₀N₅O₂B₂Rh): C 74.16, H 6.14, N 6.09; gef.: C 74.30, H 6.09, N 6.41.

4·(BPh₄)₂: 100 mg (0.13 mmol) **2·BPh₄** wurden in 10 mL CH₃CN gelöst und 45 mg (0.28 mmol) NH₄PF₆ hinzugefügt. Die Lösung wurde 4 h auf 65°C erhitzt. Daraufhin wurden 90 mg (0.26 mmol) NaBPh₄, gelöst in 5 mL CH₃CN, hinzugefügt, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, bis das Volumen der verbleibenden Lösung ca. 3 mL betrug. Die Lösung wurde erneut auf 65°C erwärmt und stehengelassen, um langsam auf Raumtemperatur abzukühlen, was zur langsamen Kristallisation von **4·(BPh₄)₂·CH₃CN** in Form von opaken, farblosen, zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen führte. Ausbeute 107 mg (71%). ¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 298 K): δ = 8.59 (d, 1H, ³J(H,H) = 6.2 Hz, Py_a-H6), 8.43 (d, 2H, ³J(H,H) = 5.9 Hz, Py_b-H6), 8.0–6.8 (m, 9H, Py-H4, -H5 und -H3), 7.31 (m, 8H, BAr-H2), 7.03 (t, 8H, ³J(H,H) = 7.3 Hz, BAr-H3), 6.87 (t, 4H, ³J(H,H) = 7.3 Hz, BAr-H4), 5.45 (d[AB], 2H, ³J(H,H) = 15.9 Hz, NCH₂-Py_b), 5.07 (d[AB], 2H, ³J(H,H) = 15.9 Hz, NCH₂-Py_b), 4.94 (s, 2H, NCH₂-Py_a), 3.47 (dt, 2H, ³J(H,H) = 5.9, ³J(Rh,H) = 2.4 Hz, RhCH₂CH₂NH), 3.23 (t, 2H, ³J(H,H) = 5.9 Hz, RhCH₂CH₂NH), 1.80 (s, 3H, NHC(CH₃)=O); das ¹H-NMR-Spektrum in [D₆]DMSO zeigt an zusätzliches Signal bei δ = 9.81 (br. s, 1H, NH); ¹³C{¹H}-NMR (50.33 MHz, [D₆]DMSO, 298 K): δ = 178.8 (NHC(CH₃)=O), 164.9 (Py_b-C2), 164.3 (Py_a-C2), 163.4 (q, ¹J(C,B) = 48.6 Hz; BAr-C1), 150.7 (Py_a-C6), 150.4 (Py_b-C6), 140.3 (Py_b-C4), 139.4 (Py_a-C4), 135.6 (BAr-C2), 125.9 (Py_b-C3), 125.3 (q, ³J(C,B) = 2.8 Hz; BAr-C3, Py_a-C3), 124.8 (Py_b-C5), 122.5 (Py_a-C5), 121.6 (BAr-C4), 65.4 (NCH₂-Py_b), 63.9 (NCH₂-Py_a), 41.5 (RhCH₂CH₂NH), 33.3 (d, ¹J(C,Rh) = 27.7 Hz, RhCH₂CH₂NH), 21.5 (NHC(CH₃)=O); FT-IR (KBr): ν̄ = 3307 (s, NH), 1600 cm⁻¹ (s, C=O); FAB-MS (*m*-Noba/CH₃CN): *m/z*: 798 [M - BPh₄]⁺, 478 [M - H - (BPh₄)₂]⁺, 393 [M - (CH₂CH₂NHC(CH₃)=O) - (BPh₄)₂+H]⁺; Elementar-

analyse: ber. für **4·(BPh₄)₂·CH₃CN** (C₇₂H₆₉N₆ORhB₂): C 74.62, H 6.00, N 7.25; gef.: C 74.68, H 6.50, N 7.21.

Eingegangen am 17. Juni 1998 [Z12005]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 219–222

Stichwörter: Alkenkomplexe • Amidierungen • C-N-Kupplungen • Oxidationen • Rhodium

- [1] a) D. M. Roundhill, *Chem. Rev.* **1992**, 29, 1; b) D. M. Roundhill, *Catal. Today* **1997**, 37, 155; c) J. J. Brunet, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, 127, 111.
- [2] a) M. Beller, M. Eichberger, H. Trauthwein, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2225; b) J. J. Brunet, G. Commenges, D. Neibecker, K. Philippot, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, 221; c) A. L. Casalnuovo, J. C. Calabresse, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6738; d) R. Dorta, P. Egli, F. Zürcher, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10857; e) M. A. Giardello, V. P. Conticello, L. Bard, M. R. Gagné, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10241; f) Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9295; g) Y. Li, T. J. Marks, *Organometallics* **1996**, 15, 3770; h) A. L. Seligson, W. C. Trogler, *Organometallics* **1993**, 12, 744, zit. Lit.
- [3] B. de Bruin, M. J. Boerakker, J. J. J. M. Donners, B. E. C. Christiaans, P. P. J. Schlebos, R. de Gelder, J. J. M. Smits, A. L. Spek, A. W. Gal, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2153; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2064.
- [4] Die wenigen isolierten 2-Metallaoxetane werden sämtlich durch verschiedene Substituenten stabilisiert. Infolgedessen ist es schwierig, aus diesen substituierten Verbindungen die der unsubstituierten 2-Metallaoxetan-Einheit innewohnende Reaktivität abzuleiten: a) V. W. Day, W. G. Klemperer, S. P. Lockledge, D. J. Main, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2031; b) A. A. Zlota, F. Frolov, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6411; c) M. J. Calhorda, A. M. Galvão, C. Ünaleroğlu, A. A. Zlota, F. Frolov, D. Milstein, *Organometallics* **1993**, 12, 3316; d) D. P. Klein, J. C. Hayes, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3704; e) J. C. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *Organometallics* **1991**, 10, 3344; f) J. C. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3234; g) S. Baba, T. Ogura, S. Kawaguchi, H. Tokunari, Y. Kai, N. Kashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 910; h) L. Pandolfo, G. Paiaro, G. Valle, P. Ganis, *Gazz. Chim. Ital.* **1985**, 115, 65; i) W. A. Herrmann, U. Küsthadt, A. Schäfer, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 817; j) R. Schlodder, J. A. Ibers, M. Lenarda, M. Graziani, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6893; k) M. Lenarda, N. B. Pahor, M. Calligaris, M. Graziani, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 279.
- [5] Übersicht über die Reaktivität von 2-Metallaoxetanen: K. A. Jørgensen, B. Schiøtt, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1483.
- [6] Zu Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse siehe Hintergrundinformationen.
- [7] δ(CD₃CN) = 4.02 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, RhCH₂CH₂O), 3.27 (dt, ³J(H,H) = 7.4, ²J(Rh,H) = 2.7 Hz, RhCH₂CH₂O). Diese Signale sind ähnlich jenen, die bei dem separat hergestellten [(tpa)Rh^{III}(2-hydroxyethyl)(Cl)]BPh₄ aufgenommen wurden: δ(CD₃CN) = 3.98 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, RhCH₂CH₂O), 3.16 (dt, ³J(H,H) = 7.9, ²J(Rh,H) = 2.6 Hz, RhCH₂CH₂O).
- [8] Zur intramolekularen Pinner-Reaktion von [(PMe₃)₄Ir^{III}(CH₂OH)-(N≡CMe)]²⁺ zum κ^2 -N,C-2-(Acetimidoyloxy)-methylkomplex [(PMe₃)₄Ir^{III}(CH₂OC(Me)=NH)]²⁺ siehe: D. L. Thorn, J. C. Calabrese, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 283. Für andere Beispiele der Aktivierung der Nitril-C≡N-Bindung durch eine Metallkoordination (einschließlich der Reaktionen vom Pinner-Typ mit Alkoholen) siehe: B. N. Storhoff, H. C. Lewis, Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 23, 1.
- [9] Pinner-Synthesen: J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, **1992**, S. 892, zit. Lit.; Ritter-Reaktion: J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, **1992**, S. 970, zit. Lit.
- [10] Einkristalle von **4·(BPh₄)₂·CH₃CN** wurden an der Luft an einer Glasfaser befestigt. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu_{Kα}-Strahlung (λ = 1.54183 Å) gesammelt. Die Daten wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (θ-2θ-Scanmodus). Die Dimensionen

nen der Einheitszelle wurden aus der Winkeleinstellung von 15 Reflexen ermittelt. Die Intensitätsdaten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan)^[10a] wurde angewendet. Die Strukturen wurden mit dem Programmsystem DIRDIF^[10b] gelöst (zur Lokalisierung des Schweratoms wurde das Programm PATTY^[10c] eingesetzt) und mit Standardmethoden verfeinert (Verfeinerung aller Reflexe gegen F^2 mit SHELXL97^[10d]); anisotrope Parameter für die Nichtwasserstoffatome. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden als starre Rotoren mit idealisierter sp^3 -Hybridisierung und einer C-H-Bindungslänge von 0.97 Å verfeinert, um zur maximalen Elektronendichte in einer Differenz-Fourier-Karte zu passen. Das Stickstoffgebundene Wasserstoffatom wurde aus einer Differenz-Fourier-Karte entnommen. Alle anderen Wasserstoffatome wurden anfänglich auf berechnete Positionen gesetzt und in der Folge frei verfeinert. Kristalldaten ($C_2H_{10}B_2N_6ORh$, $M_r = 1158.86$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 28.270(2)$ Å, $b = 23.0952(14)$ Å, $c = 21.520(2)$ Å, $\beta = 119.793(6)$ °, $V = 12192.9(16)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.263$ g cm⁻³; endgültige R -Werte: $R_1 = 0.0552$ (für 6778 Reflexe, die als beobachtet angesehen werden ($I > 2\sigma(I)$)), $wR_2 = 0.1255$ (alle Daten) für die 993 Totalvariablen.^[10e] – a) A. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351; b) P. T. Beurskens, G. Beurskens, W. P. Bosman, R. de Gelder, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, R. Israel, J. M. M. Smits, DIRDIF-96, Computerprogrammsystem zur Kristallstrukturanalyse durch Patterson- und Direkte Methoden, angewendet auf Differenz-Strukturfaktoren, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen (Niederlande), **1996**; c) P. T. Beurskens, G. Beurskens, M. Strumpel, C. E. Nordman in *Patterson and Pattersons* (Hrsg.: J. P. Glusker, B. K. Patterson, M. Rossi), Clarendon, Oxford, **1987**, S. 356; d) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1997**. e) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101855 und CCDC-101856“ für $4 \cdot (BPh_4)_2 \cdot MeCN$ bzw. $3 \cdot (BPh_4)_2 \cdot MeOH$ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [11] a) O Heilmann, H. D. Hausen, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1554; b) B. McCullough, J. Halpern, M. R. Thompson, C. R. Landis, *Organometallics* **1990**, *9*, 1392; c) M. Costa, G. P. Chiusoli, F. Salvadori, G. Bocelli, *Gazz. Chim. Ital.* **1995**, *125*, 589; d) B. E. Villarroya, L. A. Oro, F. J. Lahoz, A. J. Edwards, M. A. Ciriano, P. A. Alonso, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 241; e) M. I. Arriortua, J. L. Pizarro, J. Ruiz, J. M. Morena, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 103; f) G. Bocelli, G. P. Chiusoli, M. Costa, M. Michelotti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1347; g) N. W. Alcock, J. M. Brown, P. J. Maddox, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1532; h) N. W. Alcock, J. M. Brown, A. E. Derome, A. R. Lucy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 575.
- [12] Die thermische Zersetzung von Alkylalkanimidaten führt unter anderem zu Nitrilen und Alkoholen oder dreifach substituierten 1,3,5-Triazinen und Alkoholen: a) F. Cramer, K. Pawelzik, J. Kupper, *Angew. Chem.* **1956**, *20*, 649; b) P. Reynaud, R. C. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2997; siehe auch Lit. [13].
- [13] F. Cramer, N. Hennrich, *Chem. Ber.* **1961**, 976, zit. Lit.

Insekten-Desaturasen als einzigartige analytische Hilfsmittel zur Bestimmung des stereochemischen Verlaufs der Reduktion vicinaler Ditosylate mit Lithiumaluminiumdeuterid**

Isabel Navarro, Gemma Fabrias* und Francisco Camps

An der Biosynthese von Schmetterlings-Pheromonen sind sehr ungewöhnliche Desaturasen beteiligt, von denen die Mehrzahl Δ^{11} -Acyl-CoA-Desaturasen sind.^[1] Im Rahmen unserer Forschungen zur Bestimmung der Stereospezifität von Fettsäure-Desaturasen aus Insekten haben wir kürzlich gezeigt, daß die Bildung von (*E*)-11-Tetradecensäure bei der Motte *Spodoptera littoralis* durch stereospezifische Abspaltung des *pro*-(*R*)-C11-H- sowie des *pro*-(*S*)-C12-H-Atoms von Myristinsäure erfolgt.^[2] Dagegen entsteht (*Z*)-11-Tetradecensäure durch stereospezifische Abstraktion des *pro*-(*R*)-C11-H- sowie des *pro*-(*R*)-C12-H-Atoms von Myristinsäure. Dies ist im Einklang mit den Stereospezifitäten der verwandten (*Z*)-11-Palmitoyl-CoA^[3] und (*Z*)-9-Stearoyl-CoA-Desaturasen.^[4-6]

Zur Fortsetzung unserer Studien mußte eine effiziente Synthese vicinal dideuterierter, enantiomerenreiner Fettsäuren entworfen werden.^[7] Hierfür hielten wir eine asymmetrische Olefin-Dihydroxylierung mit nachfolgender Tosylie rung sowie die Reduktion des resultierenden Ditosylats mit Lithiumaluminiumdeuterid für eine geeignete Methode. Kürzlich publizierte Ergebnisse über anchimere Effekte bei der nucleophilen Substitution eines *vic*-Dimesylats^[8] legten jedoch nahe, daß die oben erwähnte Methode entgegen ursprünglichen Annahmen in stereochemischer Hinsicht nicht eindeutig ist. Die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs des von uns vorgeschlagenen Synthesewegs war sehr kompliziert, da die Bestimmung der relativen Konfiguration der Deuteriumatome in den resultierenden *vic*-dideuterierten Fettsäuren mit gängigen analytischen Methoden sehr aufwendig ist.

Um dieses Problem zu lösen, synthetisierten wir nach obiger Strategie eine *vic*-dideuterierte Fettsäure, die ein geeignetes Substrat für eine Desaturase mit bekannter Stereospezifität war. Das Produkt der enzymatischen Reaktion läßt auf die relative Konfiguration der vicinalen Deuteriumatome in der Fettsäure schließen. Der stereochemische Verlauf der Desaturierung von (*Z*)- und (*E*)-11-Myristinsäure in *S. littoralis* ist bekannt.^[2] Werden die pheromonbildenden Drüsen der Insekten mit den racemischen Gemischen beider Diastereomere von $[11,12,13,13,14,14-^2H_7] \text{Myristinsäure}$

[*] Dr. G. Fabrias, Dr. I. Navarro, Prof. Dr. F. Camps
Department of Biological Organic Chemistry (CID-CSIC)
Jordi Girona 18–26, E-08034 Barcelona (Spanien)
Fax: (+349) 3-2045904
E-mail: gfdqob@cid.csic.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (AGF 98-0844), vom Comissionat per a Universitat i Recerca der Generalitat de Catalunya (GRQ 93-8016) und von SEDQ S.A. gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.