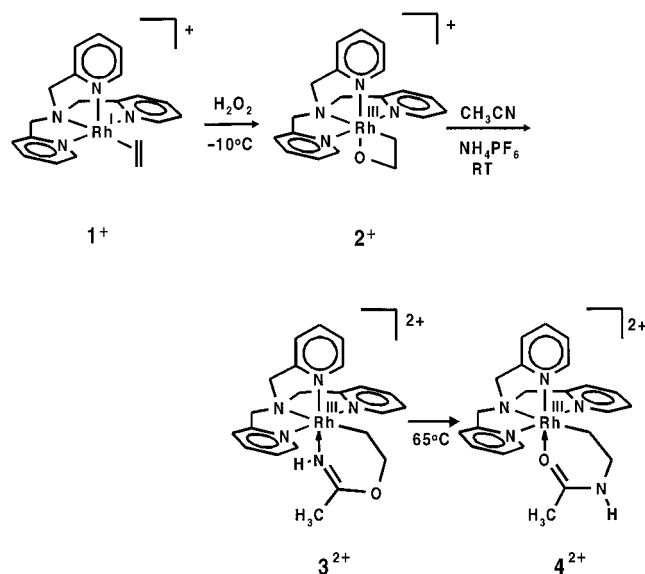


# Amidierung von $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})]^+$ über ein 2-Rhodaaxetan

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.<sup>[1]</sup> 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).<sup>[2]</sup> 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-Rhodaaxetan(1-Oxa-2-rhodacyclobutan)-Komplex verläuft.

Vor kurzem beschrieben wir die Oxidation von  $[(\text{tpa})\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})]^+ \mathbf{1}^+$  (tpa = *N,N,N*-Tri(2-pyridylmethyl)-amin) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum 2-Rhodaaxetan  $\mathbf{2}^+$  (Schema 1).<sup>[3]</sup> Die Isolierung von  $\mathbf{2}^+$  gab uns die einzigartige Gelegenheit, die Reaktivität eines unsubstituierten 2-Metallaaxetans zu untersuchen.<sup>[4, 5]</sup> Das 2-Rhodaaxetan  $\mathbf{2}^+$  ist in reinem  $\text{CH}_3\text{CN}$



Schema 1. Schrittweise Amidierung des  $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{ethen})$ -Komplexes  $\mathbf{1}^+$ ; Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum 2-Rhodaaxetan  $\mathbf{2}^+$ , Bildung des Iminoesters  $\mathbf{3}^{2+}$  durch Reaktion mit  $\text{NH}_4^+/\text{MeCN}$ , thermische Umlagerung zum Amid  $\mathbf{4}^{2+}$ .

[\*] 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.

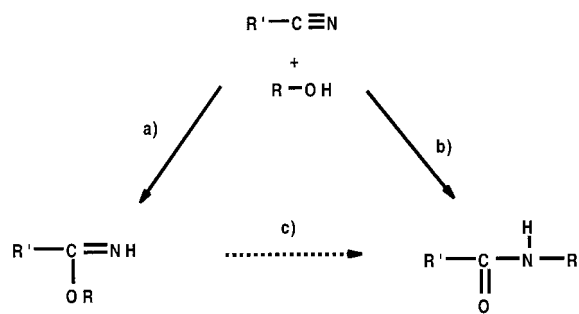
stabil. Die Zugabe von 1 mol  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  pro mol  $\mathbf{2}^+$  zu einer Lösung von  $\mathbf{2} \cdot \text{BPh}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur führt jedoch innerhalb von vier Stunden quantitativ zum dikationischen Iminoester  $\mathbf{3}^{2+}$  (Schema 1). Durch Zugabe von  $\text{NaBPh}_4$  und  $\text{MeOH}$  fällten wir reines  $\mathbf{3} \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  aus. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von  $\mathbf{3} \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$  wurden durch Kristallisation aus einer gesättigten, mit  $\text{MeOH}$  überschichteten DMSO-Lösung erhalten. Die Kristallstruktur von  $\mathbf{3}^{2+}$ <sup>[6]</sup> zeigt, daß das O,C-koordinierte 2-Oxyethyl-Fragment in  $\mathbf{2}^+$  in ein N,C-koordiniertes 2-(Acetimidoxy)ethyl-Fragment umgewandelt wurde, die NMR-Daten bestätigen dies (Tabelle 1). Im  $^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum zeigt das Acetimidoxy-NH-Fragment von  $\mathbf{3}^{2+}$  eine deutliche NOE-Wechselwirkung mit den nahestehenden axialen  $\text{NCH}_2\text{-Py}$ -Protonen.

Tabelle 1. Ausgewählte NMR-Daten von  $\mathbf{2}^+$ ,  $\mathbf{3}^{2+}$  und  $\mathbf{4}^{2+}$ .<sup>[a]</sup>

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

[a]  $^1\text{H-NMR}$ : in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ : in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  ( $\mathbf{2}^+$ ) oder in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  ( $\mathbf{3}^{2+}$ ,  $\mathbf{4}^{2+}$ ).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das unmittelbar nach Zugabe von  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  zu einer  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung von  $\mathbf{2} \cdot \text{BPh}_4$  aufgenommen wurde, zeigt (neben Signalen von  $\mathbf{2}^+$  und  $\mathbf{3}^{2+}$ ) Signale, die auf eine C-koordinierte 2-Hydroxyethylgruppe hinweisen.<sup>[7]</sup> Es scheint daher, daß die Reaktion über den intermediären 2-Hydroxyethylkomplex  $[(\text{tpa})\text{Rh}^{\text{III}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{MeCN})]^{2+} \mathbf{2a}^{2+}$  verläuft, der aus der Protonierung des 2-Rhodaaxetan-Sauerstoffatoms und der Solvatisierung durch  $\text{MeCN}$  resultiert. Dieser Komplex lagert sich über die Addition der 2-Hydroxyethylgruppe an die aktivierte  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung des koordinierten  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Moleküls zum Iminoester  $\mathbf{3}^{2+}$  um;<sup>[8]</sup> diese Reaktion ist der Pinner-Reaktion<sup>[9]</sup> (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  $2 \cdot \text{BPh}_4$  in Gegenwart von ca. einem Äquivalent  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  vier Stunden in  $\text{CD}_3\text{CN}$  auf  $65^\circ\text{C}$ , 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  $\text{NaBPh}_4$  und teilweiser Entfernung des Lösungsmittels erhielten wir undeutertes  $\mathbf{4}^{2+}$  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  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten. Die Kristallstruktur von  $\mathbf{4}^{2+}$  (Abbildung 1)<sup>[10]</sup> bestätigt die Umlagerung des N,C-koodinierten 2-(Acetimidoxy)ethyl-Fragments in  $\mathbf{3}^{2+}$  zum O,C-koodinierten 2-(Acetylamo)ethyl-Fragment in  $\mathbf{4}^{2+}$ . Die bei  $\mathbf{4}^{2+}$  festgestellten Bindungslängen ähneln denen in anderen Rhodium- und Iridiumamidkomplexen.<sup>[11]</sup>

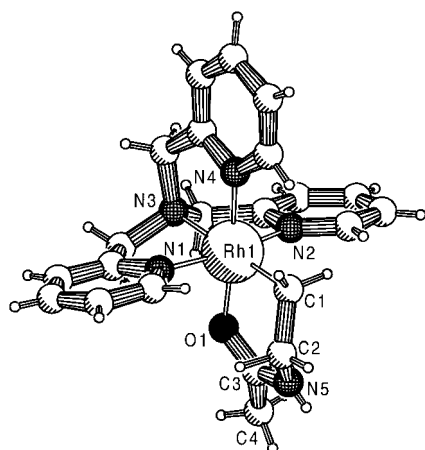


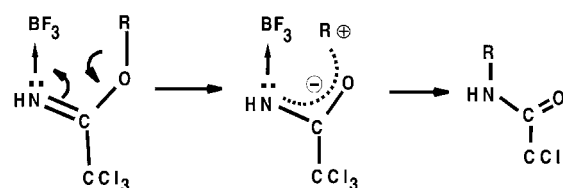
Abbildung 1. Struktur von  $\mathbf{4}^{2+}$  im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel  $^\circ$ : Rh1-N1 2.034(4), Rh1-N2, 2.048(4), Rh1-N3 2.142(3), Rh1-N4 2.007(4), Rh1-O1 2.051(3), Rh1-C1 2.063(5), C1-C2 1.496(9), C2-N5 1.443(7), N5-C3 1.319(6), O1-C3 1.261(5), C3-C4 1.487(6); O1-Rh1-C1 91.1(2), Rh1-C1-C2 111.7(4), C1-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  $\text{CD}_3\text{CN}$ - oder  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Lösung einer isolierten Probe von reinem  $\mathbf{3} \cdot (\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeOH}$  auf  $65^\circ\text{C}$ , 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  $\text{CD}_3\text{CN}$  nicht zur Einlagerung von  $\text{CD}_3\text{CN}$  kommt, zeigt, daß die Transformation tatsächlich intramolekular verläuft. Die Umlagerung wird sowohl in  $\text{CD}_3\text{CN}$  als auch in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  von bis zu 10 mol  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$  ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ) von  $\mathbf{3}^{2+}$  und  $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) von  $\mathbf{4}^{2+}$  sind in Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen. Ausgewählte NMR-Daten des  $\text{RhCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Fragments von  $\mathbf{2}^{2+}$ , 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  $\mathbf{4}^{2+}$

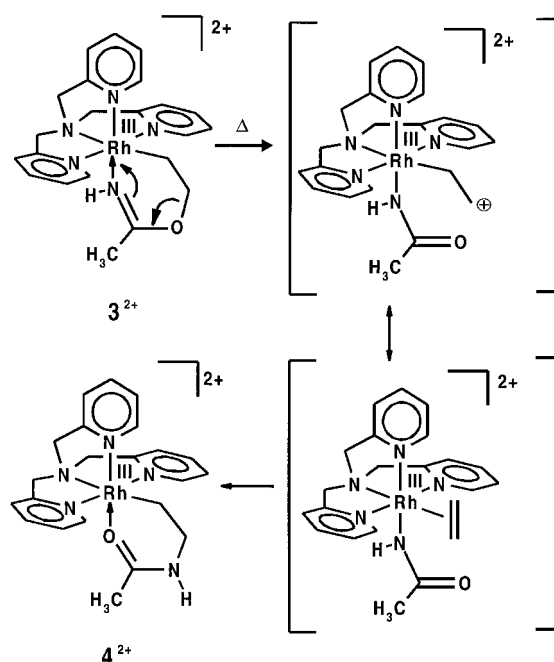
sind die signifikant hochfeldverschobenen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR- und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die  $\text{CH}_2\text{N}$ -Einheit in  $\mathbf{4}^{2+}$  im Vergleich zu denen der  $\text{CH}_2\text{O}$ -Einheiten in  $\mathbf{2}^{2+}$  und in  $\mathbf{3}^{2+}$ .

Die Gesamtumlagerung des Intermediats  $\mathbf{2a}^{2+}$  zu  $\mathbf{4}^{2+}$  ist der Ritter-Reaktion<sup>[9]</sup> 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.<sup>[12]</sup> Die  $\text{BF}_3$ -katalysierte Umlagerung von Alkyltrichloracetimidaten (Schema 2, Weg c; R = Alkyl, R' =  $\text{CCl}_3$ ) zu *N*-Alkyltrichloracetamiden ist jedoch bekannt.<sup>[13]</sup> Der für diese Reaktion vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet die Bildung eines Alkylkation-Trichloracetimidat-Ionenpaares (Schema 3).



Schema 3. Für die  $\text{BF}_3$ -katalysierte Umlagerung von Alkyltrichloracetimidat zu *N*-Alkyltrichloracetamid vorgeschlagener Mechanismus.<sup>[13]</sup>

Als Mechanismus der Umlagerung von  $\mathbf{3}^{2+}$  zu  $\mathbf{4}^{2+}$  schlagen wir die in Schema 4 dargestellte Route vor. Die  $\beta$ -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**<sup>+</sup> zum  $\kappa^2$ -N,C-2-(Acetylamin)ethylkomplex **4**<sup>2+</sup> (Schema 1) ist das erste Beispiel einer zweistufigen Amidierung eines koordinierten Olefins durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sup>+</sup>/MeCN. Die präparative Anwendbarkeit dieser Reaktion wird derzeit untersucht.

## Experimentelles

**3**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 100 mg (0.13 mmol) **2**·BPh<sub>4</sub> wurden in 10 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und 25 mg (0.15 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> hinzugefügt. Die Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurden 45 mg (0.13 mmol) NaBPh<sub>4</sub> gelöst in 5 mL CH<sub>3</sub>CN, hinzugefügt, und das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, bis das Volumen der verbleibenden Lösung ca. 5 mL betrug. **3**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1.5H<sub>2</sub>O wurde in Form eines weißen Pulvers durch Zugabe von ca. 10 mL MeOH ausgefällt. Opake, farblose Kristalle von **3**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·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 **3**<sup>2+</sup> im Pulver bzw. im Kristall wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestätigt. <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  = 8.70 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6 Hz, Py<sub>a</sub>-H6), 8.32 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, Py<sub>b</sub>-H6), 8.0–6.8 (m, 9H, Py-H4, -H5 und -H3), 7.31 (m, 8H, BAR-H2), 7.03 (t, 8H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, BAR-H3), 6.87 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, BAR-H4), 5.48 (d[AB], 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 16.8 Hz, NCH<sub>2</sub>-Py<sub>b</sub>), 5.08 (d[AB], 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 16.8 Hz, NCH<sub>2</sub>-Py<sub>b</sub>), 4.84 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>-Py<sub>a</sub>), 4.26 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.38 (dt, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.6, <sup>2</sup>J(H,Rh) = 2.7 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.11 (s, 3H, OC(CH<sub>3</sub>)=N); das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in [D<sub>6</sub>]DMSO zeigt ein zusätzliches Signal bei  $\delta$  = 8.35 (br. s, 1H, NH); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (50.33 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 298 K):  $\delta$  = 179.5 (OC(CH<sub>3</sub>)=N), 164.3 (Py<sub>b</sub>-C2), 163.2 (Py<sub>a</sub>-C2), 163.4 (q, <sup>1</sup>J(C,B) = 48.6 Hz; BAR-C1), 150.2 (Py<sub>b</sub>-C6), 148.8 (Py<sub>a</sub>-C6), 140.1 (Py<sub>b</sub>-C4), 139.5 (Py<sub>a</sub>-C4), 135.6 (BAR-C2), 126.0 (Py<sub>b</sub>-C3), 125.3 (q, <sup>3</sup>J(C,B) = 2.8 Hz; BAR-C3, Py<sub>a</sub>-C3), 124.9 (Py<sub>b</sub>-C5), 122.3 (Py<sub>a</sub>-C5), 121.6 (BAR-C4) 71.8 (RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 65.6 (NCH<sub>2</sub>-Py<sub>a</sub>), 64.9 (NCH<sub>2</sub>-Py<sub>b</sub>), 28.4 (d, <sup>1</sup>J(C,Rh) = 26.4 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 21.6 (OC(CH<sub>3</sub>)=N); FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3605 (m), 3509 (m), 3275 (m), 1634 cm<sup>–1</sup> (s, C=N); FAB-MS (*m*-Nitrobenzylalkohol(*m*-Noba)/CH<sub>3</sub>CN): *m/z*: 798 [M – BPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 478 [M – H – (BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 393 [M – (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(CH<sub>3</sub>)=NH) – (BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>; FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>3</sub>CN) einer Probe, die aus einer CD<sub>3</sub>CN-Lösung erhalten wurde: *m/z*: 801 [M – BPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 481 [M – H – (BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 393 [M – (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC(CH<sub>3</sub>)=NH) – BPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; Elementaranalyse: ber. für **3**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·1.5H<sub>2</sub>O (C<sub>70</sub>H<sub>69</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2.5</sub>B<sub>2</sub>Rh): C 73.44, H 6.07, N 6.12; gef.: C 73.50, H 6.32, N 6.02; ber. für **3**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeOH (C<sub>71</sub>H<sub>70</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Rh): C 74.16, H 6.14, N 6.09; gef.: C 74.30, H 6.09, N 6.41.

**4**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: 100 mg (0.13 mmol) **2**·BPh<sub>4</sub> wurden in 10 mL CH<sub>3</sub>CN gelöst und 45 mg (0.28 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> hinzugefügt. Die Lösung wurde 4 h auf 65 °C erhitzt. Daraufhin wurden 90 mg (0.26 mmol) NaBPh<sub>4</sub> gelöst in 5 mL CH<sub>3</sub>CN, 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**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN in Form von opaken, farblosen, zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen führte. Ausbeute 107 mg (71 %). <sup>1</sup>H-NMR (200.13 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 298 K):  $\delta$  = 8.59 (d, 1H, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.2 Hz, Py<sub>a</sub>-H6), 8.43 (d, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, Py<sub>b</sub>-H6), 8.0–6.8 (m, 9H, Py-H4, -H5 und -H3), 7.31 (m, 8H, BAR-H2), 7.03 (t, 8H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, BAR-H3), 6.87 (t, 4H, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.3 Hz, BAR-H4), 5.45 (d[AB], 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.9 Hz, NCH<sub>2</sub>-Py<sub>b</sub>), 5.07 (d[AB], 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 15.9 Hz, NCH<sub>2</sub>-Py<sub>b</sub>), 4.94 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>-Py<sub>a</sub>), 3.47 (dt, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9, <sup>3</sup>J(Rh,H) = 2.4 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 3.23 (t, 2H, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.9 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 1.80 (s, 3H, NHC(CH<sub>3</sub>)=O); das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in [D<sub>6</sub>]DMSO zeigt ein zusätzliches Signal bei  $\delta$  = 9.81 (br. s, 1H, NH); <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (50.33 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 298 K):  $\delta$  = 178.8 (NHC(CH<sub>3</sub>)=O), 164.9 (Py<sub>b</sub>-C2), 164.3 (Py<sub>a</sub>-C2), 163.4 (q, <sup>1</sup>J(C,B) = 48.6 Hz; BAR-C1), 150.7 (Py<sub>a</sub>-C6), 150.4 (Py<sub>b</sub>-C6), 140.3 (Py<sub>b</sub>-C4), 139.4 (Py<sub>a</sub>-C4), 135.6 (BAR-C2), 125.9 (Py<sub>b</sub>-C3), 125.3 (q, <sup>3</sup>J(C,B) = 2.8 Hz; BAR-C3, Py<sub>a</sub>-C3), 124.8 (Py<sub>b</sub>-C5), 122.5 (Py<sub>a</sub>-C5), 121.6 (BAR-C4), 65.4 (NCH<sub>2</sub>-Py<sub>b</sub>), 63.9 (NCH<sub>2</sub>-Py<sub>a</sub>), 41.5 (RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 33.3 (d, <sup>1</sup>J(C,Rh) = 27.7 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 21.5 (NHC(CH<sub>3</sub>)=O); FT-IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3307 (s, NH), 1600 cm<sup>–1</sup> (s, C=O); FAB-MS (*m*-Noba/CH<sub>3</sub>CN): *m/z*: 798 [M – BPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 478 [M – H – (BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 393 [M – (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)=O) – (BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>; Elementar-

analyse: ber. für **4**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN (C<sub>72</sub>H<sub>69</sub>N<sub>6</sub>ORhB<sub>2</sub>): 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-Kupp-lungen • Oxidationen • Rhodium

- 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.
- 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. Calabrese, 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.
- B. de Bruin, M. J. Boerakker, 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.
- Die wenigen isolierten 2-Metallaaoxetane werden sämtlich durch verschiedene Substituenten stabilisiert. Infolgedessen ist es schwierig, aus diesen substituierten Verbindungen die der unsubstituierten 2-Metallaaoxetan-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. Frolow, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6411; c) M. J. Calhorda, A. M. Galvão, C. Ünaleroğlu, A. A. Zlota, F. Frolow, 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. Tokunan, 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. Küsthardt, 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.
- Übersicht über die Reaktivität von 2-Metallaaoxetanen: K. A. Jørgensen, B. Schjøtt, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1483.
- Zu Einzelheiten der Kristallstrukturanalyse siehe Hintergrundinformationen.
- $\delta$ (CD<sub>3</sub>CN) = 4.02 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.27 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.4, <sup>2</sup>J(Rh,H) = 2.7 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O). Diese Signale sind ähnlich jenen, die bei dem separat hergestellten [(tpa)Rh<sup>III</sup>(2-hydroxyethyl)(Cl)]BPh<sub>4</sub> aufgenommen wurden:  $\delta$ (CD<sub>3</sub>CN) = 3.98 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.16 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.9, <sup>2</sup>J(Rh,H) = 2.6 Hz, RhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).
- Zur intramolekularen Pinner-Reaktion von [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ir<sup>III</sup>(CH<sub>2</sub>OH)-(N≡CMe)]<sup>2+</sup> zum  $\kappa^2$ -N,C-2-(Acetimidoyloxy)-methylkomplex [(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ir<sup>III</sup>(CH<sub>2</sub>OC(Me)=NH)]<sup>2+</sup> 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.
- 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.
- Einkristalle von **4**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>CN wurden an der Luft an einer Glasfaser befestigt. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter CuK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 1.54183 Å) gesammelt. Die Daten wurden bei Raumtemperatur aufgenommen (2- $\theta$ -Scanmodus). Die Dimensio-

nen der Einheitszelle wurden aus der Winkeleinstellung von 15 Reflexen ermittelt. Die Intensitätsdaten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Eine semiempirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan)<sup>[10a]</sup> wurde angewendet. Die Strukturen wurden mit dem Programmsystem DIRDIF<sup>[10b]</sup> gelöst (zur Lokalisierung des Schweratoms wurde das Programm PATTY<sup>[10c]</sup> eingesetzt) und mit Standardmethoden verfeinert (Verfeinerung aller Reflexe gegen  $F^2$  mit SHELXL97<sup>[10d]</sup>); 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 ( $C_{72}H_{99}B_2N_6ORh$ ,  $M_r = 1158.86$ ): monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 28.270(2)$ ,  $b = 23.0952(14)$ ,  $c = 21.520(2)$  Å,  $\beta = 119.793(6)^\circ$ ,  $V = 12192.9(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.263 \text{ g cm}^{-3}$ ; 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.<sup>[10e]</sup> – 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**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeCN bzw. **3**·(BPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·MeOH beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (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. McCulloch, 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-Triazininen 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  $\Delta^{11}$ -Acyl-CoA-Desaturasen sind.<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> 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<sup>[3]</sup> und (*Z*)-9-Stearoyl-CoA-Desaturasen.<sup>[4-6]</sup>

Zur Fortsetzung unserer Studien mußte eine effiziente Synthese vicinal dideuterierter, enantiomerenreiner Fettsäuren entworfen werden.<sup>[7]</sup> Hierfür hielten wir eine asymmetrische Olefin-Dihydroxylierung mit nachfolgender Tosylierung 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<sup>[8]</sup> 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*-dideutierten Fettsäuren mit gängigen analytischen Methoden sehr aufwendig ist.

Um dieses Problem zu lösen, synthetisierten wir nach obiger Strategie eine *vic*-dideutierte 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.<sup>[2]</sup> Werden die pheromonbildenden Drüsen der Insekten mit den racemischen Gemischen beider Diastereomere von [11,12,13,13,14,14,14-<sup>2</sup>H<sub>7</sub>]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 Universitats 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.