

kleinen Portionen innerhalb 3.5 h zu. Die Lösung wurde 5 d gegen Wasser dialysiert (fünf Wechsel täglich) und anschließend lyophilisiert; Ausbeute 1.2 g. Das Polymer **4** ergab positive Ninhydrinreaktion und war nach DC (Silicagel, 0.25 M LiCl) cystaminfrei. Die Konzentration des Liganden wurde spektrophotometrisch bei 260 nm unter Verwendung des Extinktionskoeffizienten von Cystamin ($\epsilon = 380 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu 410 $\mu\text{mol/g}$ (33 mol/mol **4**) bestimmt.

[9] J. K. Inman, *J. Immunol.* **114** (1975) 704.

[10] 5: 50 mg (0.12 mmol) **3a** und 0.35 g **4** wurden in 20 mL Wasser/Dioxan (1:1) unter Schütteln bei Raumtemperatur gelöst. Nach Zusatz von 250 mg (1.3 mmol) EDC-HCl und 12 h Schütteln bei Raumtemperatur wurde die Lösung an Sephadex G-50 (2.5 × 60 cm) chromatographiert. Lyophilisation der schnell wandernden Zone ergab 0.35 g **5**. Die Konzentration des Liganden wurde spektrophotometrisch bei 268 nm unter Verwendung des Extinktionskoeffizienten von **3a** zu 12.9 $\mu\text{mol/g}$ bestimmt.

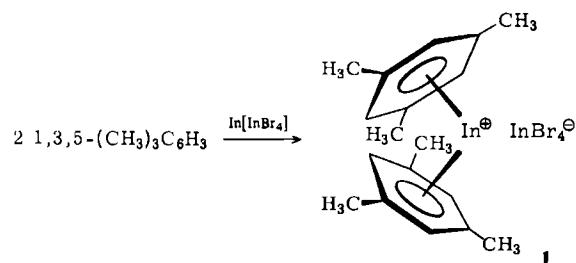
Bis(1,3,5-trimethylbenzol)indium(I)-tetrabromoindat(III), der erste Aren-Komplex von Indium

Von Jan Ebenhöch, Gerhard Müller, Jürgen Riede und
Hubert Schmidbaur*

Aren-Komplexe von Übergangsmetallen^[1] sind spätestens seit der Entdeckung von Bis(benzol)chrom^[2] ein bedeutsamer Teil der Organometallchemie, doch wurde kaum beachtet, daß auch einige Hauptgruppenelemente in niederen Wertigkeitsstufen Koordinationsverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden. Erst durch Arbeiten von Amma et al.^[3] ist bekannt geworden, daß z. B. Sn^{II}-Atome wie Übergangsmetallatome zentrisch über einem Benzolring fixiert werden. Die Strukturaufklärung solcher Verbindungen blieb bis vor kurzem allerdings auf Monoaren-Komplexe beschränkt.

Bei eigenen Studien konnte neben dem (η^6 -Hexamethylbenzol)gallium(I)-Ion sowohl der Bis(benzol)gallium(I)- als auch der Bis(mesitylen)gallium(I)-Komplex hergestellt und röntgenographisch untersucht werden^[4]. Wir berichten nun über die Titelverbindung **1**, in der erstmals ein Bis(aren)-Komplex des Indiums vorliegt.

Wasserfreies, stickstoffgesättigtes Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) nimmt beim Erwärmen rasch beträchtliche Mengen $\text{In}[\text{InBr}_4]$ auf, das entweder separat oder in situ erzeugt werden kann^[5]. Aus solchen Lösungen bilden sich beim Erkalten farblose Kristalle, deren Elementaranalyse ein Reaktandenverhältnis von 2:1 ergibt. Das Produkt ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und verliert – besonders bei Druckverminderung – bald einen Teil seines Arengehalts.



Die Röntgen-Strukturanalyse an **1**^[6] zeigt, daß die Verbindung im Kristall ein Koordinationspolymer ist, dessen geschraubte Ketten entlang der y -Achse verlaufen; kom-

plexe Kationen und Anionen sind hierbei so verknüpft, daß die Tetrabromoindat(III)-Tetraeder zur einen Seite zweizähnig chelatbildend, zur anderen einzähnig verbrückend wirken (vgl. Abb. 1).

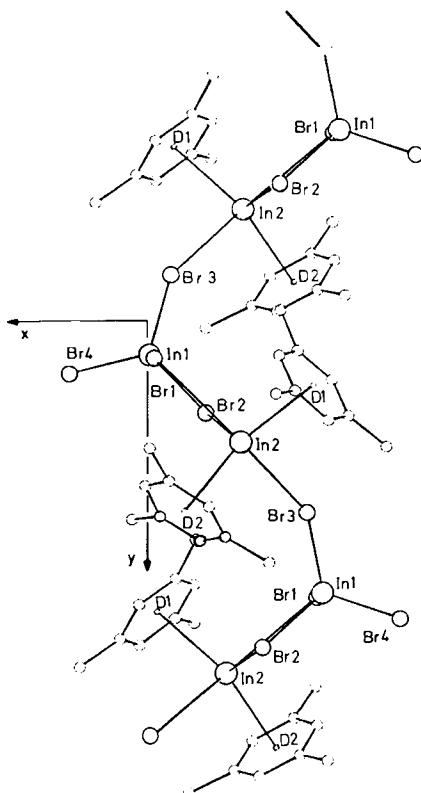


Abb. 1. Projektion eines Ausschnitts der Kristallstruktur von **1** auf die x,y-Ebene.

Die Umgebung jedes In^1 -Zentrums ($\text{In}2$) wird durch zwei Mesitylenringe vervollständigt, die gegeneinander um 47.3° geneigt sind. Ihre Mittelpunkte sind etwa gleich weit vom Metallatom entfernt, das nahezu senkrecht über den Ringmittnen lokalisiert ist (Abb. 2). In der Ebene, die den Winkel zwischen den Kohlenwasserstoffringen halbiert, sind die drei Bromatome so angeordnet, daß die BrInBr -Winkel fast gleich groß werden, obwohl zwei der Halo-

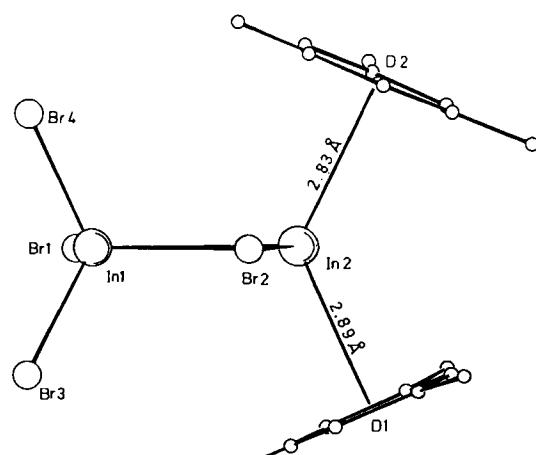


Abb. 2. Seitenansicht einer monomeren Einheit von **1**.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, Dr. G. Müller [†], J. Riede [‡]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Röntgen-Strukturanalyse.

genatome (Br_1 , Br_2) als Teil eines Chelatliganden koordiniert sind (Abb. 2 und 3).

Die Struktur von 1 lässt viele Analogien zu Aren-Komplexen von Übergangsmetallen erkennen^[1]. Für eine theoretische Beschreibung ist jedoch wegen der Elektronenkonfiguration $5s^2 5p^4 d^{10}$ des Hauptgruppenelements Indium die Ausgangssituation verschieden. Einfache Modellvorstellungen wie die Edelgasregel müssen deshalb hier und bei verwandten Problemen durch den Clusterformalismus^[7] oder eine spezifische MO-Betrachtung^[8] ersetzt werden.

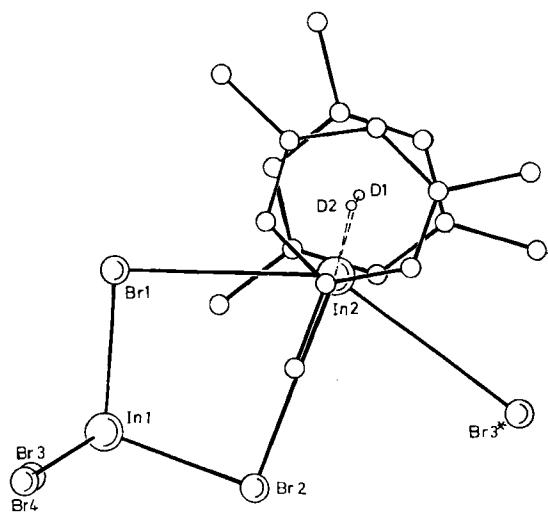


Abb. 3. Projektion des Moleküls 1 auf die Ebene durch In_2 , Br_1 , Br_2 , Br_3 (vgl. Abb. 1). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{In}_1\text{--Br}_1$ 2.494(1), $\text{In}_1\text{--Br}_2$ 2.500(1), $\text{In}_1\text{--Br}_3$ 2.482(1), $\text{In}_1\text{--Br}_4$ 2.466(2), $\text{In}_2\text{--Br}_1$ 3.446(1), $\text{In}_2\text{--Br}_2$ 3.503(1), $\text{In}_2\text{--Br}_3^*$ 3.527(1); $\text{Br}_1\text{--In}_1\text{--Br}_2$ 106.3(1), $\text{In}_1\text{--Br}_1\text{--In}_2$ 92.4(1), $\text{In}_1\text{--Br}_2\text{--In}_2$ 91.0(1), $\text{In}_2\text{--Br}_3^*\text{--In}_1^*$ 146.0(1), $\text{Br}_1\text{--In}_2\text{--Br}_2$ 70.2(1), $\text{Br}_2\text{--In}_2\text{--Br}_3^*$ 74.1(1).

Inzwischen haben wir auch Kristalle der Aren-Komplexe $[1,3,5-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{In}^\oplus\text{AlBr}_4^\ominus$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6]\text{In}^\oplus\text{InBr}_4^\ominus$ erhalten, deren Charakterisierung im Gange ist. Unsubstituiertes Benzol wird so locker an In^l gebunden, daß sich die Addukte bisher nicht isolieren ließen.

Eingegangen am 6. Februar 1984 [Z 700]

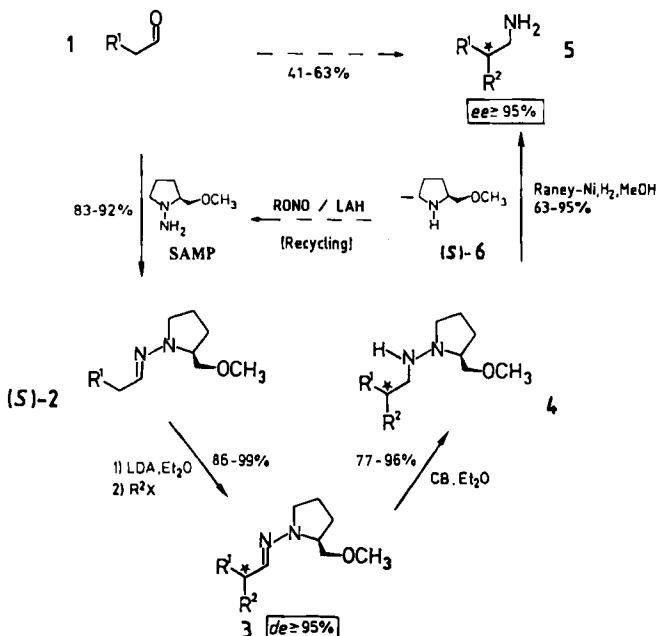
- [1] W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* 13 (1975) 47.
- [2] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 665.
- [3] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751 und zit. Lit.
- [4] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.* 96 (1984) 60; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1984) 76; *Organometallics* 2 (1983) 1550; *Chem. Ber.* 117 (1984), im Druck.
- [5] B. H. Freeland, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 475; P. L. Radloff, G. N. Papathodorou, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 992.
- [6] $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{In}_2$, $M_r = 789.648$; monoklin, P_{2_1}/n , $a = 10.624(2)$, $b = 13.384(3)$, $c = 17.697(4)$ \AA , $\beta = 94.56(2)^\circ$ bei -40°C , $V = 2508.4 \text{\AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.091 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1480$; 3946 unabhängige Reflexe, davon 783 unbeobachtet ($I < 2.0\sigma(I)$); Syntex P_{2_1} , $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{\AA}$, ω -Scan, $1^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$; empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 81.24 \text{ cm}^{-1}$), basierend auf ψ -Scans von 10 Reflexen; Lösung mit direkten Methoden (MULTAN); $R = 0.047$, $R_w = 0.051$, Nicht-H-Atome anisotrop, H-Atome (berechnet) konstant (SHELX 76), $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.15 \text{ e/}\text{\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50759, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; R. E. Williams, *ibid.* 18 (1976) 67.
- [8] P. F. Rodesiler, T. Auel, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7405.

Enantioselektive Synthese von β -substituierten primären Aminen; α -Alkylierung/reduktive Aminierung von Aldehyden via SAMP-Hydrazone**

Von Dieter Enders* und Heinrich Schubert

SAMP-Hydrazone haben sich bei asymmetrischen Synthesen von Carbonylverbindungen bewährt^[1]. Sie ermöglichen Alkylierungen zu α -substituierten Aldehyden und Ketonen^[2] sowie Michael-Additionen zu β -substituierten δ -Ketoestern^[3] mit hoher Enantioselektivität. Optisch aktive Amine sind als chirale Synthesebausteine und biologisch vielfältig aktive Verbindungen nicht minder interessant.

Wir berichten nun über die hoch enantioselektive Synthese von β -substituierten primären Aminen 5. Die Aldehyde 1 werden hierzu in SAMP-Hydrazone (S)-2 umgewandelt, die man mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Ether metalliert und mit Dimethylsulfat oder Alkylbromiden zu 3 alkyliert. Die Diastereomerenüberschüsse liegen nach $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungsexperimenten [Methoxy-Singulett, $\text{Eu}(\text{fod})_3$] bei $de \geq 95\%$. Reduktion mit Catecholboran (CB) in Ether führt zu den Hydrazinen 4, deren reduktive N–N-Spaltung mit Raney-Nickel/Wasserstoff in Methanol die β -substituierten primären Amine 5 in guten Gesamtausbeuten (41–63%) liefert (Tabelle 1). Das hierbei ebenfalls gebildete (S)-2-Methoxymethylpyrrolidin (S)-6 ermöglicht nach Abtrennung durch Nitrosierung/Reduktion oder N-Aminierung mit $\text{KOONa}/\text{Hofmann-Abbau}$ ^[4] eine Rückgewinnung der chiralen Hilfsverbindung SAMP^[5]. Die Enantiomerenüberschüsse der Amine 5 liegen in Einklang mit den de -Werten auf der Hydrazonstufe 3 bei $ee \geq 95\%$. Sie wurden polarimetrisch (5e) und NMR-spektroskopisch über die 3,3,3-Trifluor-2-methoxy-2-phenylpropion-(MTPA)-amide^[6] (^{19}F , ^1H) sowie durch Verschiebungsexperimente [mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$] bestimmt.



[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. H. Schubert
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[**] Diese Arbeit (Teil der geplanten Dissertation von H. S.) wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG unterstützt.