

genatome (Br1, Br2) 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 $5s^2 5p^0 4d^{10}$ 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.

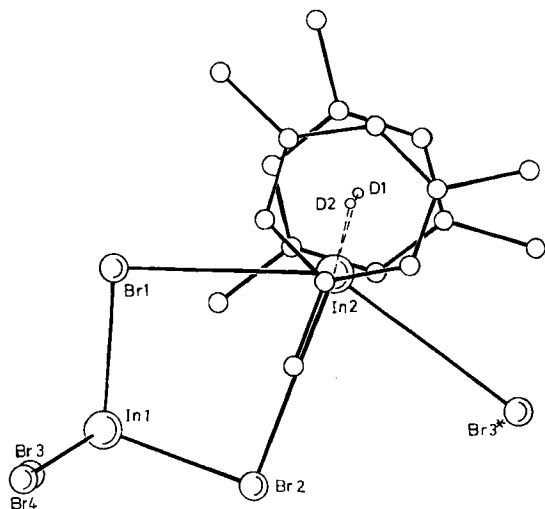


Abb. 3. Projektion des Moleküls **1** auf die Ebene durch In2, Br1, Br2, Br3 (vgl. Abb. 1). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: In1–Br1 2.494(1), In1–Br2 2.500(1), In1–Br3 2.482(1), In1–Br4 2.466(2), In2–Br1 3.446(1), In2–Br2 3.503(1), In2–Br3* 3.527(1); Br1–In1–Br2 106.3(1), In1–Br1–In2 92.4(1), In1–Br2–In2 91.0(1), In2–Br3*–In1* 146.0(1), Br1–In2–Br2 70.2(1), Br2–In2–Br3* 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 $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{In}^\oplus\text{InBr}_4^\ominus]$ erhalten, deren Charakterisierung im Gange ist. Unsubstituiertes Benzol wird so locker an In^I gebunden, daß sich die Addukte bisher nicht isolieren ließen.

Eingegangen am 6. Februar 1984 [Z 700]

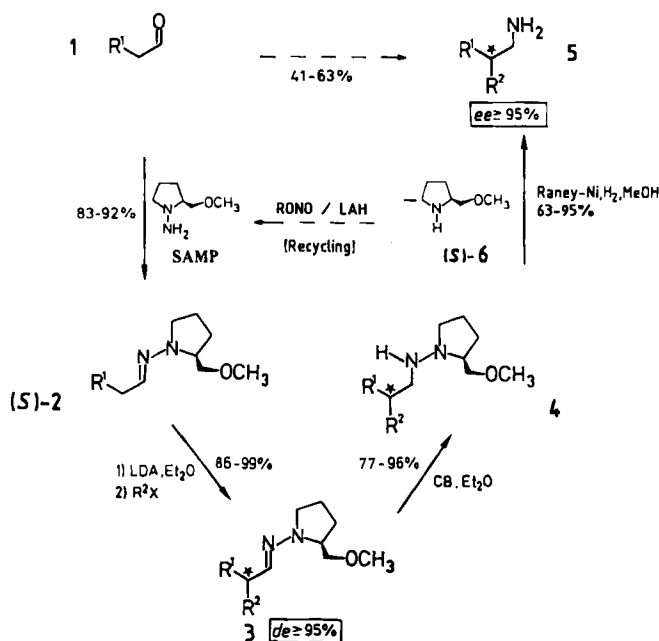
- [1] W. E. Silverthorn, *Adv. Organomet. Chem.* **13** (1975) 47.
- [2] E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch. B* **10** (1955) 665.
- [3] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 751 und zit. Lit.
- [4] H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiropoulos, *Angew. Chem.* **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. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 992.
- [6] $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Br}_4\text{In}_2$, $M_r = 789.648$; monoklin, $P2_1/n$, $a = 10.624(2)$, $b = 13.384(3)$, $c = 17.697(4)$ Å, $\beta = 94.56(2)^\circ$ bei -40°C , $V = 2508.4$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.091$ g cm⁻³, $F(000) = 1480$; 3946 unabhängige Reflexe, davon 783 unbeobachtet ($I < 2.0\sigma(I)$; Syntex P2₁, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, ω -Scan, $1^\circ \leq \theta \leq 24^\circ$); empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 81.24$ 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), $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.15$ e/Å³. 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.

Enantioselective 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 enantioselective 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 ¹H-NMR-Verschiebungsexperimenten [Methoxy-Singulett, Eu(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 KOCN/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] (¹⁹F, ¹H) sowie durch Verschiebungsexperimente [mit Eu(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.

Tabelle 1. Aus den Aldehyden 1 durch Alkylierung/reduktive Aminierung via SAMP-Hydrazone hergestellte primäre Amine 5.

5	R ¹	R ²	Kp [°C/Torr] [a]	Gesamt- Ausb. [%]	α ²² (unver- dünnt)	ee [%]
(S)-5a	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	75/15	63	− 8.4	> 95
(R)-5a	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	CH ₃		56	+ 8.1	> 90 [b]
(S)-5b [c]	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	100–110/15	52	− 9.6	> 90 [b]
(R)-5b	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃		41	+ 10.8	> 95
(S)-5c	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂	74/15	48	− 10.6[d]	> 95
(R)-5d	<i>n</i> -C ₆ H ₁₉	CH ₃	78–84/1.5	53	+ 6.7[e]	> 95
(R)-5e	C ₆ H ₅	CH ₃	90/15	61	+ 32.7[f]	95

[a] Angaben der Kurzweg-Destillation. [b] Nach NMR-spektroskopischer Bestimmung (MTPA-Amide) ee ≥ 95%. [c] Alkylierung in Tetrahydrofuran. [d] $[\alpha]_D^{22}$ (*c* = 1.8, EtOH). [e] $[\alpha]_D^{22}$ (*c* = 1.1, C₆H₆). [f] $[\alpha]_D^{22}$ (*c* = 1.0, EtOH); (S)-5e [7]: $[\alpha]_D^{20}$ = −33 (*c* = 1.0, EtOH) entsprechend 96% ee.

Aufgrund der C–C-verknüpfenden Prozedur können, je nach Wahl von Nucleophil- und Elektrophil-Baustein, beide Enantiomere eines Amins 5 durch simplen Wechsel der Priorität von R¹ und R² mit hoher Enantioselektivität hergestellt werden. Diese „entgegengesetzte Enantioselektivität durch Synthonkontrolle“ ist in Tabelle 1 am Beispiel der Enantiomerenpaare (S)-5a/(R)-5a und (S)-5b/(R)-5b demonstriert. Die absoluten Konfigurationen der neuen, optisch aktiven Amine 5a–d ergeben sich aus der bekannten Selektivität bei SAMP-Hydrason-Alkylierungen^[1]; die absolute Konfiguration von (+)-5e war bekannt^[7].

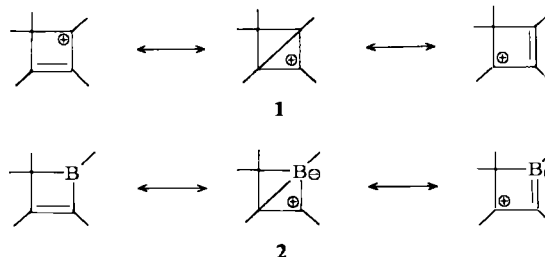
Das neue Verfahren der α -Alkylierung/reduktiven Aminierung von Aldehyden via SAMP-Hydrazone^[8] eröffnet damit einen effizienten und allgemeinen Zugang zu beiden optischen Antipoden β -substituierter Amine 5 von hoher Enantiomerenreinheit^[10,11].

Eingegangen am 15. Februar 1984 [Z 709]

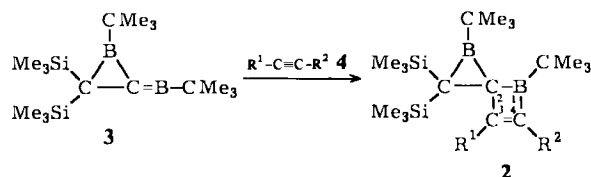
Starke 1,3-Wechselwirkung in 1,2-Dihydroboreten: Homoborirene**

Von Rolf Wehrmann, Hartmut Klusik und Armin Berndt*

Cyclobutenyl-Kationen 1 mit starker 1,3-Wechselwirkung sind als Homocyclopropenyl-Ionen^[1] beschrieben worden. Wir berichten nun über einen experimentellen Zugang zu den isoelektronischen 1,2-Dihydroboreten (Boracyclobutenen) 2, für die sich eine starke 1,3-Wechselwirkung nachweisen läßt, womit die Bezeichnung Homoborirene gerechtfertigt erscheint^[2].



Das 2-*tert*-Butylborandiyl-boriran 3^[3] reagiert unterhalb −50°C mit 2-Butin 4a bzw. 3,3-Dimethyl-1-butin 4b zu den 1,2-Dihydroboreten 2a bzw. 2b^[4]. Die Addition von 4b erfolgt regioselektiv so, daß die *tert*-Butylgruppe der sterischen Hinderung durch eine Trimethylsilylgruppe am Dreiring ausweicht. Die Struktur der Verbindungen 2a und 2b ergibt sich aus ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren^[5].



a: R¹ = R² = Me; b: R¹ = H, R² = CMe₃; c: R¹ = R² = Ph

Auf die starke 1,3-Wechselwirkung in 2a und 2b ist aus der deutlichen Abschirmung der Boratome im Vierring (δ = 34.5 bzw. 40), der Abschirmung (δ = 143.2 bzw. 135.1) und Verbreiterung der Signale der C³-Atome bei 25°C, die eine Bindungsbeziehung zu B¹ anzeigt, und aus der Entschirmung der C⁴-Atome (δ = 185.5 bzw. 195.0) zu schließen. Bei normaler Wechselwirkung mit einer konjugierten Doppelbindung ist für das Boratom B¹ eine chemische Verschiebung von ca. 75, für das nicht an Bor gebundene C³ ein bei 25°C scharfes Signal bei ca. 175 und für das an Bor gebundene C⁴ eine chemische Verschiebung von ca. 140 ppm zu erwarten^[6].

Beim Diphenylderivat 2c^[3,4] ist weder die ¹¹B-NMR-Verschiebung noch die Verbreiterung des Signals von C³ bei 25°C experimentell zu erfassen, die chemische Verschiebung von C⁴, δ = 180.1, zeigt jedoch auch hier eine starke 1,3-Wechselwirkung an.

Die ¹³C-NMR-Verschiebung von C⁴ in 2a (δ = 185.5) ähnelt ebenso verblüffend der Verschiebung bei einem vergleichbar substituierten Homocyclopropenyl-Ion (δ = 186.2)^[1b] wie die der Ring-C-Atome mit *tert*-Butylsubstituenten in Borirenen der beim Tri-*tert*-butylcyclopropenyl-Ion^[7].

[*] Prof. Dr. A. Berndt, R. Wehrmann, Dr. H. Klusik
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] Übersicht: D. Enders, „Alkylation of Chiral Hydrazones“, in J. D. Morrison: *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 275–339.
- [2] a) D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2933; b) D. Enders, H. Eichenauer, U. Baus, H. Schubert, K. A. M. Kremer, *Tetrahedron* 40 (1984), im Druck.
- [3] D. Enders, K. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4967.
- [4] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, noch unveröffentlicht.
- [5] SAMP und sein Enantiomer RAMP sind auch kommerziell erhältlich.
- [6] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 512.
- [7] H. Biere, C. Rufer, H. Ahrens, O. Loge, E. Schröder, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 716.
- [8] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 20 mmol LDA (aus 12.5 mL 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 2.9 mL Diisopropylamin) in 20 mL Ether gibt man unter Argon bei 0°C 20 mmol (S)-2 [2] und rührt 4–5 h. Nach Abkühlung auf −120°C versetzt man tropfenweise mit R²X, rührt noch 3 h und läßt dann auf Raumtemperatur (RT) kommen. Übliche Aufarbeitung und Destillation liefert die Hydrazone 3, die man in 50 mL Ether löst und unter Argon bei 0°C mit zwei Äquivalenten CB versetzt. Aufwärmen auf RT in 12 h, Waschen mit Wasser und mehrmals mit 1 N NaOH, Trocknen über MgSO₄, Einengen und Kurzweg-Destillation ergibt die Hydrazine 4. Diese werden in 50 mL Methanol gelöst und 24 h in einem Parr-Hydrierungsapparat mit frisch bereitetem, alkalischem Raney-Nickel [9]/H₂ (3.5–3.8 bar, 20–40°C) hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird eingengt, mit 50 mL Ether aufgenommen, erneut filtriert, mit 1.5 Äquivalenten *p*-Nitrobenzaldehyd versetzt und 12 h bei RT gerührt. Die gebildeten Schiff-Basen (R_f > 0.9) werden von (S)-6 (R_f < 0.2 → Recycling) säulenchromatographisch (SiO₂, Ether) abgetrennt; ihre etherische Lösung (50 mL) wird 2 h mit 50 mL 1 N HCl gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit 50 mL Ether überschichtet und mit KOH-Plättchen alkalisch gemacht. Nach dem Ausschütteln trocknet man die Etherphase über MgSO₄, engt ein und destilliert die Amine.
- [9] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- [10] Alle neuen Verbindungen zeigten korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (IR, ¹H-NMR, MS).
- [11] Enantioselektive Synthese von α -substituierten Aminen durch asymmetrische Reduktion von SAMP/RAMP-Hydrazonen oder CN-Addition an diese Verbindungen: D. Enders et al., noch unveröffentlicht.