

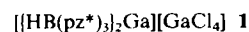
- [4] Aus der Fortgeschrittenenarbeit S. Haber, Universität Kaiserslautern 1987.
- [5] Essigsäurechlorid reagiert analog mit **1** (25°C, Pentan) zu **10** (H₃CCO statt H, X = Cl); 66%, farblose Kristalle vom Fp = 65°C.
- [6] Aus den NMR-Daten kann die *endo*-Anordnung von **12** nicht definitiv abgeleitet werden, doch dürfte sie aufgrund von Sekundärorbitalwechselwirkungen im Übergangszustand bevorzugt sein.
- [7] Über Verbindungen dieses Strukturtyps ist nur wenig bekannt. Zusammenfassung: Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *Top. Curr. Chem.* 123 (1984) 103.
- [8] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645.
- [9] J. Fink, W. Rösch, U. J. Vogelbacher, M. Regitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 280.
- [10] Die Festlegung der Dipolorientierung ergibt sich aus einem Vergleich der ¹³C-NMR-Daten mit denen des entsprechenden Adduktes von Diazoethan an Tri-*tert*-butylcyclobutadiencarbonsäure-*tert*-butylester: U. J. Vogelbacher, P. Eisenbarth, M. Regitz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 708. Diazoethan und Diazo(phenyl)methan reagieren entsprechend.
- [11] Vergleichbare Cycloadditionen mit 1-Diazo-2,2-dimethylpropan und Diazo(diphenyl)methan.
- [12] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N1-C3 1.554(5), N1-C2 1.249(5), C2-C3 1.470(5), C1'-N2' 1.272(4), N2'-N3' 1.402(4), N3'-C4' 1.281(4), C3-N1-C2 62.2(3), N1-C3-C2 48.7(2), N1-C2-C3 69.2(3), C3-C1'-N2' 122.4(3), C1'-N2'-N3' 115.7(3), N2'-N3'-C4' 114.5(3), C1'-N2'-N3'-C4' 139.8.
- [13] Siehe die vorhergehenden Arbeiten dieser Serie sowie S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8481.

Neue Al^{III}- und Ga^{III}-Komplekkationen**

Von Alan H. Cowley*, Carl J. Carrano, Rolf L. Geerts, Richard A. Jones* und Christine M. Nunn

Kürzlich sind [MX₄]⁺-Salze von Kationen des Typs [(η⁶-Aren)₂M]⁺ (M = Ga^I, In^I; X = Cl, Br) isoliert und strukturell charakterisiert worden^[1]. Die Synthese cyclopentadienylkoordinierter Kationen der Elemente der 13. Gruppe vom Typ [(η⁵-C₅R₅)₂M]⁺ (M = Al^{III}, Ga^{III}, In^{III}; R = H, Me) dagegen ist bisher noch nicht gelungen^[2]. Angesichts der formalen Analogie zwischen Cyclopentadienyl- und Tris(pyrazolyl)borato-Liganden^[3] haben wir die Synthese der entsprechenden [HB(pz*)₃]-substituierten Kationen versucht ([HB(pz*)₃]⁺ = Tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)hydridoborat). Pyrazolylborato-Liganden wurden in der Hauptgruppenchemie bisher kaum verwendet.

Behandelt man GaCl₃ mit äquimolaren Mengen K[HB(pz*)₃] in THF, so erhält man das Salz **1**. Das ⁷¹Ga-



NMR-Spektrum von **1** (THF, 91.54 MHz, 25°C) besteht aus zwei scharfen Singulets gleicher Intensität bei δ = 2.8 (w_{1/2} = 60 Hz) und δ = 239.2 (w_{1/2} = 60 Hz). Das hochfrequente Signal ist [GaCl₄]⁺ zuzuordnen^[1a,4], das niederfrequente demnach dem Kation [(HB(pz*)₃)₂Ga]⁺. Dies wurde durch das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt^[5]. **1** besteht im festen Zustand aus diskreten [(HB(pz*)₃)₂Ga]⁺- und [GaCl₄]⁺-Ionen ohne kurze

zwischenionische Abstände. Alle Ga-N-Bindungen im Kation sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich lang, und die GaN₆-Einheit ist nahezu oktaedrisch (Abb. 1). Die Ebenen N11-N21-N31 und N41-N51-N61 sind daher parallel. Unter der Annahme, daß die Hydridotris(pyrazolyl)borato- und die Cyclopentadienyl-Liganden chemisch ähnlich sind, sollte [(HB(pz*)₃)Ga]⁺ ein Analogon der bisher unbekannten „Galocen“-Kationen [(η⁵-C₅R₅)₂Ga]⁺ (R = H, Me) sein. Die Ga^I-Ionen [(Aren)₂Ga]⁺ haben gewinkelte Sandwichstrukturen^[1]. Da in den [(η⁵-C₅R₅)₂Ga]⁺-Ionen jedoch ein um zwei Elektronen ärmeres Zentralatom vorliegt, sollten sie eine Sandwichstruktur mit parallelen Ringen aufweisen. Dies ist in Einklang damit, daß die Struktur von **1** durch zwei parallele N₃-Ebenen gekennzeichnet ist.

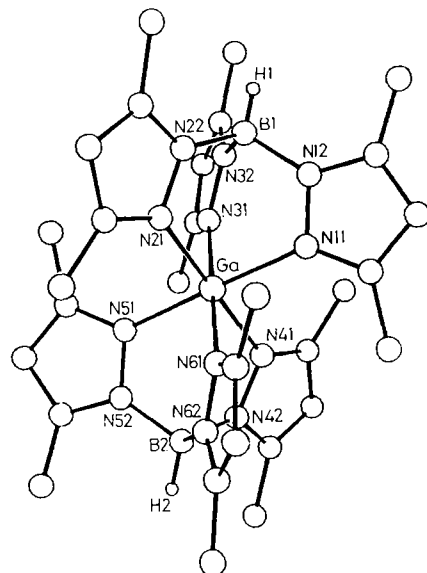
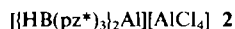


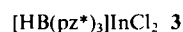
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Ga-N11 2.070(7), Ga-N21 2.066(6), Ga-N31 2.057(7), Ga-N41 2.060(6), Ga-N51 2.066(7), Ga-N61 2.064(7).

Die Reaktion von K[HB(pz*)₃] mit AlCl₃ in CH₂Cl₂ verläuft analog, und es entsteht **2**, von dem allerdings



keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. ²⁷Al-NMR-spektroskopisch (CH₂Cl₂, 78.21 MHz, 25°C) konnte aber in Lösung [AlCl₄]⁺ nachgewiesen werden: scharfes Singulett bei δ = 98.5 (w_{1/2} = 6 Hz)^[6]. Ein zweites scharfes Singulett gleicher Intensität bei δ = 6.2 (w_{1/2} = 12 Hz) wird dem Kation [(HB(pz*)₃)₂Al]⁺ zugeordnet.

Die Reaktion von K[HB(pz*)₃] mit InCl₃ dagegen nahm einen anderen Verlauf und führte zum kovalenten Dichlorid **3**. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** · CH₃CN^[5]



zeigte ein Indiumatom, das an zwei Chlor- und vier Stickstoffatome gebunden ist (Abb. 2). Drei der Stickstoffatome stammen vom Pyrazolylborato-Liganden, das vierte gehört zu einem koordinierten CH₃CN-Molekül. Die (CH₃CN)InCl₂-Einheit ist nicht symmetrisch an den Pyrazolylborato-Liganden gebunden, was dadurch angezeigt wird, daß der In-N21-Abstand etwas kürzer ist als die beiden anderen In-N_{pyrazolyl}-Abstände.

*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones, Dr. R. L. Geerts, Dr. C. M. Nunn

- Department of Chemistry, The University of Texas at Austin Austin, TX 78712 (USA)

Prof. Dr. C. J. Carrano

Department of Chemistry, The University of Vermont Burlington, VT 05405 (USA)

**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem Texas Advanced Technology Research Program gefördert.

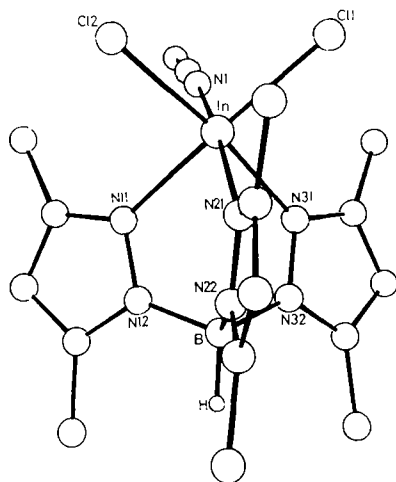


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: In-Cl1 2.428(2), In-Cl2 2.429(2), In-N1 2.379(7), In-N11 2.268(4), In-N21 2.233(6), In-N31 2.249(5).

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt.

1: Eine Lösung von 1.91 g (5.7 mmol) $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$ (**3**) in 150 mL THF wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.0 g (5.7 mmol) GaCl_3 ebenfalls in 150 mL THF getropft. Nach 18stündigem Rühren der Reaktionsmischung wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde mit 2×100 mL CH_2Cl_2 extrahiert und filtriert. Die Umkristallisation aus CH_3CN lieferte farbloses **1** in Ausbeuten > 80%. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 1.13$ (s, 18 H; Aryl- CH_3), 2.50 (s, 18 H; Aryl- CH_3), 5.90 (s, 6 H; Aryl-H).

2 wurde in CH_2Cl_2 als Solvens analog hergestellt. Die Umkristallisation aus CH_3CN lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute farbloses, mikrokristallines **2**. $^1\text{H-NMR}$ (300.15 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.07$ (s, 18 H; Aryl- CH_3), 2.56 (s, 18 H; Aryl- CH_3), 5.88 (s, 6 H; Aryl-H).

3 wurde wie für **1** beschrieben hergestellt. Die Umkristallisation aus CH_3CN lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute kristallines **3**. $^1\text{H-NMR}$ (300.15 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.58$ (s, CH_3CN), 2.03 (s, 9 H; Aryl- CH_3), 2.80 (s, 9 H; Aryl- CH_3), 5.45 (s, 3 H; Aryl-H).

Eingegangen am 7. September 1987 [Z 2425]

CAS-Registry-Nummern:

1: 112439-51-7 / **2:** 112439-53-9 / **3:** 112439-54-0 / CH_3CN : 112439-55-1 / $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$: 17567-17-8 / GaCl_3 : 13450-90-3 / AlCl_3 : 7446-70-0 / InCl_3 : 10025-82-8.

[1] a) H. Schmidbaur, U. Thewalt, T. Zafiroopoulos, *Organometallics* **2** (1983) 1150; b) *Chem. Ber.* **117** (1984) 3381; c) J. Ebenhöch, G. Müller, S. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **96** (1984) 367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 386; d) H. Schmidbaur, *ibid.* **97** (1985) 893 bzw. **24** (1985) 893. Für verwandte Chemie von C_5H_5 - und Me_5C_5 -substituierten In^+ - und Ti^+ -Verbindungen siehe beispielsweise H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) C 57; O. T. Beachley, M. R. Churchill, J. C. Fetting, J. C. Pazik, L. Victoriano, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4666, zit. Lit.

[2] A. H. Cowley, R. L. Geerts, unveröffentlicht.

[3] S. Trofimenko, *Prog. Inorg. Chem.* **34** (1986) 115.

[4] B. R. McGarvey, M. J. Taylor, D. G. Tuck, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2010.

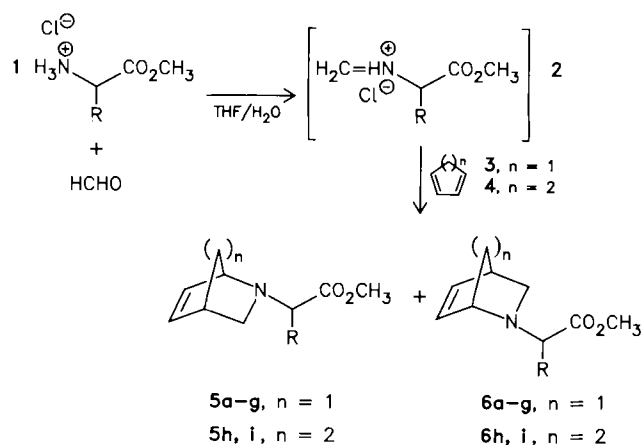
[5] **1:** Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z=4$; $a=10.796(6)$, $b=27.272(2)$, $c=14.825(2)$ Å, $\beta=97.27(2)^\circ$, $V=4330$ Å³; $\rho_{\text{ber.}}=1.406$ g cm⁻³; $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ Å, $\mu=15.28$ cm⁻¹), 9879 unabhängige Reflexe, davon 3846 ($I > 3.0\sigma(I)$) zur Strukturlösung (direkte Methoden) und Verfeinerung (nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) herangezogen. $R=0.0558$, $R_w=0.0649$. **3:** Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z=2$; $a=8.125(2)$, $b=13.848(2)$, $c=14.574(2)$ Å, $\alpha=72.34(1)$, $\beta=74.76(2)$, $\gamma=70.24(2)^\circ$, $V=1447$ Å³; $\rho_{\text{ber.}}=1.295$ g cm⁻³; $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71069$ Å, $\mu=10.07$ cm⁻¹), 4520 unabhängige Reflexe, davon 3457 ($I > 3.0\sigma(I)$) zur Strukturlösung (Patterson) und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) herangezogen. $R=0.0386$, $R_w=0.0492$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52717, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] I. W. Akitt, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **5** (1972) 465.

Aminosäuremethylester als chirale Auxiliare in Aza-Diels-Alder-Reaktionen in wäßriger Lösung**

Von Herbert Waldmann*

Diels-Alder-Reaktionen ermöglichen die regio- und diastereoselektive Synthese von Carbo- und Heterocyclen und werden daher zum Aufbau von Naturstoffen, z. B. in der de-novo-Synthese von Kohlenhydraten und Alkaloiden, erfolgreich eingesetzt^[1]. Um hohe Diastereoselektivitäten zu erreichen, werden asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen oftmals bei niedriger Temperatur (-78°C) unter Lewis-Säurekatalyse ausgeführt. Für die Synthese sind jedoch Prozesse, die bei höheren Temperaturen mit zufriedenstellenden Stereoselektivitäten verlaufen und die Produkte in großen Mengen verfügbar machen, von besonderem Interesse. Unkatalysierte Homo- und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit nicht aktivierten Dienophilen können dadurch beschleunigt werden, daß man sie im wäßrigen Medium ausführt^[2]. Grieco et al. haben Aza-Diels-Alder-Reaktionen im wäßrigen Medium mit in situ aus Ammoniumsalzen und Aldehyden erzeugten Iminium-Ionen untersucht und gezeigt, daß diese Reaktionen mit (*S*)-1-Phenylethylamin-hydrochlorid als Ammoniumsalz diastereoselektiv sind^[3]. Hier wird über die Verwendung von leicht und in großen Mengen zugänglichen (*R*)- und (*S*)-Aminosäuremethylester-hydrochloriden **1** als chiralen Hilfsgruppen in analogen Aza-Diels-Alder-Reaktionen berichtet^[4].



Schema 1. Für die verwendeten Hydrochloride **1** siehe Tabelle 1.

Aminosäuremethylester-hydrochloride **1** reagieren mit Cyclopentadien **3** und Cyclohexadien **4** in Gegenwart von Formaldehyd in THF/Wasser bereits bei 0°C in sehr guten Ausbeuten zu den diastereomeren Azabicyclen **5** und **6** (Schema 1). Als reaktive Zwischenstufe muß das Iminium-Ion **2** angenommen werden. In Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Aminosäureseitenkette werden selbst bei dieser für diastereoselektive Reaktionen hohen Reaktionstemperatur gute Stereoselektivitäten erzielt (Tabelle 1, **5a/6a–5i/6i**). Die Diastereomerenverhältnisse wurden aus den 400MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Rohprodukte ermittelt.

Isoleucin (*S*)-Ile liefert bei der Umsetzung mit **3** das beste Diastereoisomerenverhältnis (**5a** : **6a** = 93 : 7) und ist

[*] Dr. H. Waldmann

Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Degussa AG und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium) gefördert. Herrn Prof. Dr. Kunz, Mainz, danke ich für seine großzügige Förderung.