

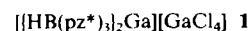
- [4] Aus der Fortgeschrittenenarbeit S. Haber, Universität Kaiserslautern 1987.
- [5] Essigsäurechlorid reagiert analog mit **1** (25°C, Pentan) zu **10** ( $H_3CCO$  statt  $H$ ,  $X = Cl$ ); 66%, farblose Kristalle vom  $F_p = 65^\circ C$ .
- [6] Aus den NMR-Daten kann die *endo*-Anordnung von **12** 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  $^{13}C$ -NMR-Daten mit denen des entsprechenden Adduktes von Diazomethan an Tri-*tert*-butylcyclobutadienkarbonsäure-*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(phe-nyl)methan reagieren entsprechend.
- [11] Vergleichbare Cycloadditionen mit 1-Diazo-2,2-dimethylpropan und Diazo(diphenyl)methan.
- [12] Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: 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 $\text{Al}^{III}$ - und $\text{Ga}^{III}$ -Komplexkationen\*\*

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

Kürzlich sind  $[\text{MX}_4]^\ominus$ -Salze von Kationen des Typs  $[(\eta^6\text{-Aren})_2\text{M}]^\oplus$  ( $\text{M} = \text{Ga}^1, \text{In}^1; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) isoliert und strukturell charakterisiert worden<sup>[1]</sup>. Die Synthese cyclopentadienylkoordinierter Kationen der Elemente der 13. Gruppe vom Typ  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}]^\oplus$  ( $\text{M} = \text{Al}^{III}, \text{Ga}^{III}, \text{In}^{III}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) dagegen ist bisher noch nicht gelungen<sup>[2]</sup>. Angesichts der formalen Analogie zwischen Cyclopentadienyl- und Tris(pyrazolyl)borato-Liganden<sup>[3]</sup> haben wir die Synthese der entsprechenden  $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$ -substituierten Kationen versucht ( $[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]^\ominus = \text{Tris}(3,5\text{-dimethyl-1-pyrazolyl})\text{hydridoborat}$ ). Pyrazolylborato-Liganden wurden in der Hauptgruppenchemie bisher kaum verwendet.

Behandelt man  $\text{GaCl}_3$  mit äquimolaren Mengen  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$  in THF, so erhält man das Salz **1**. Das  $^{71}\text{Ga}$ -



NMR-Spektrum von **1** (THF, 91.54 MHz, 25°C) besteht aus zwei scharfen Singulets gleicher Intensität bei  $\delta = 2.8$  ( $w_{1/2} = 60$  Hz) und  $\delta = 239.2$  ( $w_{1/2} = 60$  Hz). Das hochfrequente Signal ist  $[\text{GaCl}_4]^\ominus$  zuzuordnen<sup>[1a,4]</sup>, das niedrfrequente demnach dem Kation  $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)_2\text{Ga}]^\oplus$ . Dies wurde durch das Ergebnis einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt<sup>[5]</sup>. **1** besteht im festen Zustand aus diskreten  $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)_2\text{Ga}]^\oplus$ - und  $[\text{GaCl}_4]^\ominus$ -Ionen ohne kurze

zwischenionische Abstände. Alle Ga-N-Bindungen im Kation sind innerhalb der experimentellen Fehlergrenze gleich lang, und die  $\text{GaN}_6$ -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  $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)\text{Ga}]^\oplus$  ein Analogon der bisher unbekannten „Gallocen“-Kationen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ga}]^\oplus$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ ) sein. Die  $\text{Ga}^1$ -Ionen  $[(\text{Aren})_2\text{Ga}]^\oplus$  haben gewinkelte Sandwichstrukturen<sup>[1]</sup>. Da in den  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{Ga}]^\oplus$ -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  $\text{N}_3$ -Ebenen gekennzeichnet ist.

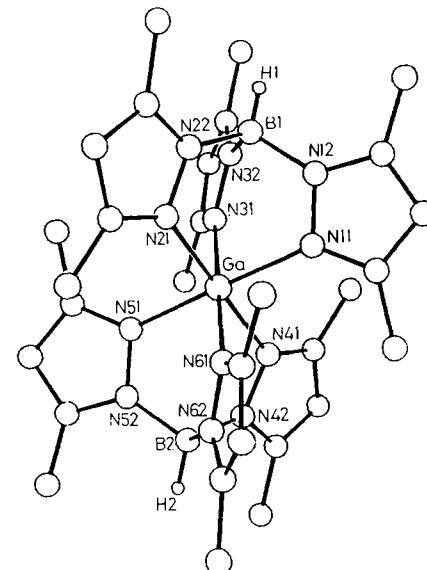
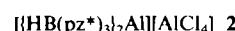


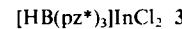
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Ga-N11 2.070(7), Ga-N21 2.066(6), Ga-N31 2.057(7), Ga-N41 2.060(6), Ga-N51 2.066(7), Ga-N61 2.064(7).

Die Reaktion von  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$  mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verläuft analog, und es entsteht **2**, von dem allerdings



keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten.  $^{27}\text{Al}$ -NMR-spektroskopisch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 78.21 MHz, 25°C) konnte aber in Lösung  $[\text{AlCl}_4]^\ominus$  nachgewiesen werden: scharfes Singulett bei  $\delta = 98.5$  ( $w_{1/2} = 6$  Hz)<sup>[6]</sup>. Ein zweites scharfes Singulett gleicher Intensität bei  $\delta = 6.2$  ( $w_{1/2} = 12$  Hz) wird dem Kation  $[(\text{HB}(\text{pz}^*)_3)_2\text{Al}]^\oplus$  zugeordnet.

Die Reaktion von  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)_3]$  mit  $\text{InCl}_3$  dagegen nahm einen anderen Verlauf und führte zum kovalenten Dichlorid **3**. Die Röntgenstrukturanalyse von  $\mathbf{3} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ <sup>[5]</sup>



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  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Molekül. Die  $(\text{CH}_3\text{CN})\text{InCl}_2$ -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<sub>pyrazolyl</sub>-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.

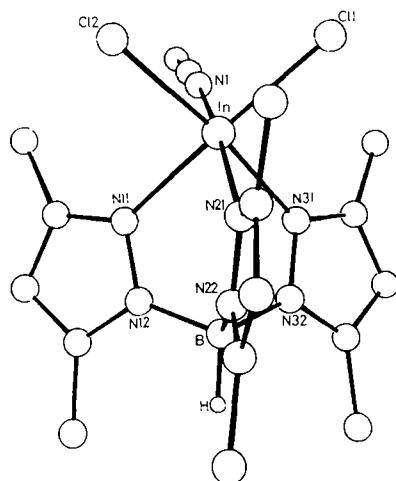


Abb. 2. Struktur von 3 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: In-Cl1 2.428(2), In-Cl2 2.429(2), In-N1 2.379(7), In-N11 2.268(4), In-N21 2.233(6), In-N31 2.249(5).

### 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] in 150 mL THF wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.0 g (5.7 mmol)  $\text{GaCl}_3$  ebenfalls in 150 mL THF getropft. Nach 18stündigem Rühren der Reaktionsmischung wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand wurde mit 2 x 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert und filtriert. Die Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  lieferte farbloses 1 in Ausbeuten > 80%.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25°C):  $\delta$  = 1.13 (s, 18 H; Aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.50 (s, 18 H; Aryl- $\text{CH}_3$ ), 5.90 (s, 6 H; Aryl-H).

2 wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Solvens analog hergestellt. Die Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute farbloses, mikrokristallines 2.  $^1\text{H-NMR}$  (300.15 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 1.07 (s, 18 H; Aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.56 (s, 18 H; Aryl- $\text{CH}_3$ ), 5.88 (s, 6 H; Aryl-H).

3 wurde wie für 1 beschrieben hergestellt. Die Umkristallisation aus  $\text{CH}_3\text{CN}$  lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute kristallines 3.  $^1\text{H-NMR}$  (300.15 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 25°C):  $\delta$  = 0.58 (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), 2.03 (s, 9 H; Aryl- $\text{CH}_3$ ), 2.80 (s, 9 H; Aryl- $\text{CH}_3$ ), 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 / 3· $\text{CH}_3\text{CN}$ : 112439-55-1 /  $\text{K}[\text{HB}(\text{pz}^*)]$ : 17567-17-8 /  $\text{GaCl}_3$ : 13450-90-3 /  $\text{AlCl}_3$ : 7446-70-0 /  $\text{InCl}_3$ : 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. 895. Für verwandte Chemie von  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{Me}_2\text{C}_5$ -substituierten  $\text{In}^{+}$ - und  $\text{Tl}^{+}$ -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. Fettinger, 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.

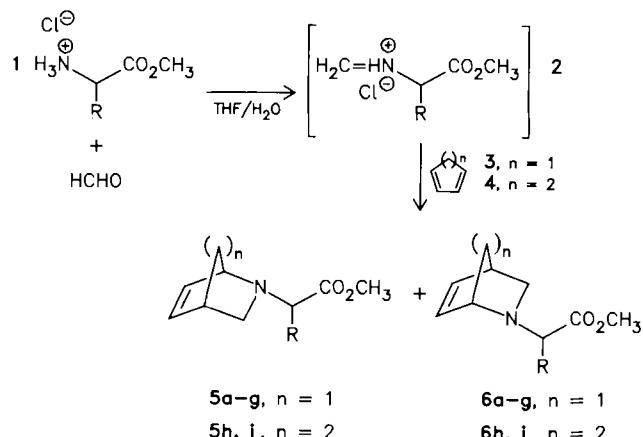
[5] 1: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z=4$ ;  $a=10.796(6)$ ,  $b=27.272(2)$ ,  $c=14.825(2)$  Å,  $\beta=97.27(2)$ °,  $V=4330$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.406$  g cm $^{-3}$ ;  $3^\circ < 2\theta < 55^\circ$  (Mo $K\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  Å,  $\mu=15.28$  cm $^{-1}$ ), 9879 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,  $\alpha=72.34(1)$ ,  $\beta=74.76(2)$ ,  $\gamma=70.24(2)$ °,  $V=1447$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}}=1.295$  g cm $^{-3}$ ;  $3^\circ < 2\theta < 48^\circ$  (Mo $K\alpha$ ,  $\lambda=0.71069$  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<sup>[1]</sup>. Um hohe Diastereoselektivitäten zu erreichen, werden asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen oftmals bei niedriger Temperatur ( $-78^\circ\text{C}$ ) 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<sup>[2]</sup>. *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<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup>.



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  $0^\circ\text{C}$  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 ( $5\text{a} : 6\text{a} = 93 : 7$ ) 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.