

1-Amino-2-(1,1-dimethylmethoxymethyl)pyrrolidins^[11] für (R)-**4g** nur eine geringfügig höhere Enantiomerenreinheit von 94% ee gefunden.

Das neue Verfahren der Aminierung von Aldehyden durch nucleophile Addition an SAMP- (oder RAMP-)Hydrazone bietet damit einen enantioselektiven Zugang zu beiden optischen Antipoden α -substituierter Amine **4**^[12, 13].

Arbeitsvorschrift

4: Zu einer Lösung von 30 mmol R^2Li in 50 mL Ether oder THF (bei Hydrazonen **2** ohne α -H-Atome in R^1 genügen 15 mmol R^2Li) gibt man unter Argon bei $-78^\circ C$ 15 mmol (S)-**2**, gelöst in wenig Ether oder THF. Man läßt in ca. 12 h auf Raumtemperatur kommen, gießt anschließend die Reaktionsmischung in 50 mL Wasser und extrahiert zweimal mit je 25 mL Ether. Nach Trocknen über $MgSO_4$, Einengen und Kurzwegdestillation erhält man die luftempfindlichen Hydrazine **3**. Diese werden in 30–50 mL Methanol gelöst und 24 h in einem Parr-Hydrierungsapparat mit frisch vorbereitetem alkalischem Raney-Nickel^[14]/ H_2 (3.5–3.8 bar, 20 – $40^\circ C$) hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators über Celite wird eingeeengt, in 50 mL Ether aufgenommen, erneut filtriert, mit 1.5 Äquivalenten *p*-Nitrobenzaldehyd versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildeten Schiff-Basen ($R_f \approx 0.9$) werden von (S)-**5** (– Recycling, $R_f \approx 0.2$) säulenchromatographisch (SiO_2 , Ether/Pentan) abgetrennt. Die Lösung wird eingeeengt (50 mL) und 2 h mit 3–4 N HCl gerührt. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird mit conc. KOH-Lösung alkalisch gemacht und erneut mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wird eingeeengt und destilliert.

Eingegangen am 8. September,
veränderte Fassung am 7. Oktober 1986 [Z 1923]

- [1] a) D. Enders in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, Orlando 1984, S. 275–339; b) D. Enders, H. Eichenauer, U. Baus, H. Schubert, K. A. M. Kremer, *Tetrahedron* **40** (1984) 1345; c) D. Enders, K. Papadopoulos, B. E. M. Rendenbach, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3491; D. Enders, B. E. M. Rendenbach, *Tetrahedron* **42** (1986) 2235; D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **65** (1987), im Druck.
- [2] D. Enders, H. Schubert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 365.
- [3] D. Enders in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 151; D. Enders in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 65.
- [4] D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Prep. Proced. Int.* **17** (1985) 1.
- [5] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 512.
- [6] W. A. König, I. Benecke, S. Sievers, *J. Chromatogr.* **238** (1982) 427.
- [7] H. Schubert, *Dissertation*, Universität Bonn 1985.
- [8] W. Leithe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **65** (1932) 660.
- [9] H. E. Smith, H. E. Ensley, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 2902.
- [10] H. E. Smith, *Chem. Rev.* **83** (1983) 359, zit. Lit.
- [11] H. Kipphardt, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1986.
- [12] Alternative Verfahren sind in der Regel auf aromatische Aldehyde beschränkt: a) G. Tsuchihashi, S. Iriuchijima, K. Maniwa, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3389; b) H. Takahashi, Y. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.* **31** (1982) 4295, zit. Lit.
- [13] Alle neuen Verbindungen zeigten korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (IR, 1H -NMR, MS).
- [14] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.

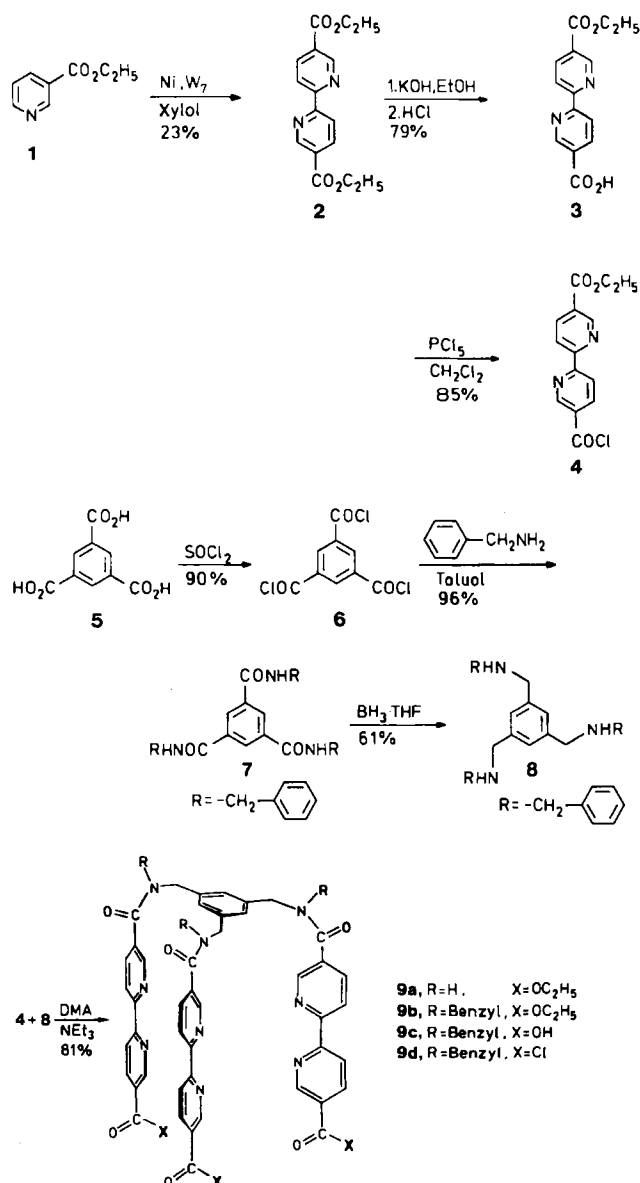
Große Molekülhohlräume für kleine Ionen – doppelte Verbrückung dreier Bipyridin-Einheiten**

Von Smaragda Grammenudi und Fritz Vögtle*

1984 haben wir einen Fe^{3+} -selektiven Liganden vom Siderophor-Typ vorgestellt, in dem drei Brenzcatechin-Ein-

heiten symmetrisch verbrückt sind^[1]. Im makrobicyclischen Liganden **10** konnten wir nun erstmals eine analoge Verbrückung dreier Bipyridin-Einheiten – über zwei 1,3,5-substituierte Benzolringe als Abstandshalter – erreichen. Gegenüber Cryptanden mit zweigliedrigen Ketten zwischen den Donorzentren und den ebenfalls koordinierenden Brückenkopf-Stickstoffatomen^[2] hat **10** wegen seines großen Gesamthohlraums von vornherein den Vorzug, daß Komplexierung und Dekomplexierung sterisch weniger gehindert sind, was für chemische und biologische Anwendungen wichtig ist^[3].

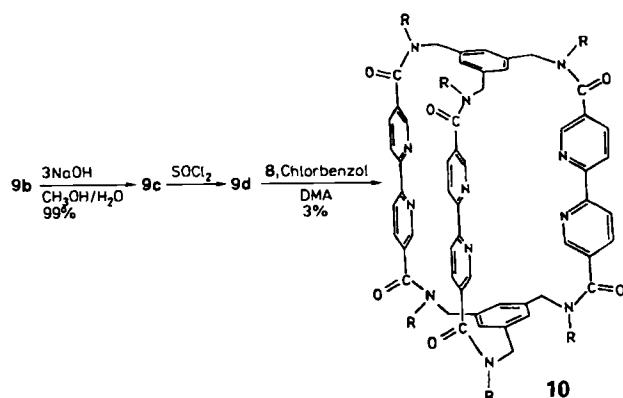
Die Synthese von **10** geht vom Nicotinsäureester **1** aus und verläuft über die in Schema 1 gezeigten Stufen **2–9**



Schema 1. W₇: Aktivitätsstufe des Raney-Nickels; DMA=Dimethylacetamid.

(Daten der neuen Verbindungen siehe Tabelle 1). Da das *N*-unsubstituierte Zwischenprodukt **9a** Löslichkeitsprobleme bereitet, wurde das leichter lösliche Tribenzyl-Derivat **9b** synthetisiert^[4]. Die entscheidende Cyclisierung von **9d** und **8** zum Hexabenzyl-substituierten Liganden **10** gelang nach zahlreichen Optimierungsversuchen – anders als üblich^[5] – in Chlorbenzol/Dimethylacetamid bei Raumtemperatur unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen in 3%

Ausbeute (Schema 2)^[6]. Der R_f -Wert des gereinigten^[6] Liganden **10** (DC-Platten Al_2O_3 neutral, CHCl_3 /Isopropylalkohol/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100:1:0.6) beträgt 0.43. Weitere Daten von **10** sind in Tabelle 1 zu finden.



Schema 2. R = Benzyl.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **10** (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Dimethylsulfoxid) sind bei Raumtemperatur alle Signale verbreitert. Bei 120°C treten jedoch scharfe Absorptionen auf: Während bei 20°C alle Benzyl- CH_2 -Resonanzen zentriert um $\delta = 4.5$ überlappen, findet man bei 120°C zwei Singulets bei $\delta = 4.51$ und 4.75 . Der freie Ligand **10** zeigt also – aufgrund der gehinderten Rotation um die Amidbindungen^[7] – eingeschränkte freie Beweglichkeit, deren Barriere ΔG^\ddagger näherungsweise 60 kJ/mol beträgt, wenn man von einer Koaleszenztemperatur $T_c \approx 20^\circ\text{C}$ und einer Aufspaltung $\Delta\nu \approx 20 \text{ Hz}$ ausgeht.

ders als beim offenkettigen Vergleichsliganden **9b** – eine rotviolette Zone am oberen Rand der Säule. Da der Ligand **10** bei diesen Versuchen nicht absichtlich mit Eisensalzen in Berührung gebracht wurde, dürfte die Komplexbildung auf Eisenspuren in Chemikalien und an Geräteteilen zurückzuführen sein. Mit Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Cu^+ bildet **10** lediglich nahezu farblose Lösungen, so daß Fe^{2+} auch bei Gegenwart dieser Kationen visuell erkannt werden kann. Hinzu kommt, daß der Komplex aus wäßrig-alkoholischer Lösung mit Chloroform extrahierbar ist.

Das Absorptionsmaximum des roten Fe^{2+} -Komplexes **12** von **10** im sichtbaren Bereich (in Hexafluorisopropylalkohol/Wasser 1:1) liegt bei $\lambda = 524 \text{ nm}$, dasjenige des violetten offenkettigen Vergleichskomplexes **11** von **9b** längerwellig bei $\lambda = 546 \text{ nm}$. In der Intensität übertrifft der Fe^{2+} -Komplex **12** mit $\epsilon = 6426$ den Komplex **11** des offenkettigen „Tripoden“^[9] **9b** mit $\epsilon = 5748$ (Abb. 1).

In Zeitabständen aufgenommene UV/VIS-Spektren frisch angesetzter Mischungen von **10** und Fe^{2+} -Salzlösungen $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ in Wasser/Hexafluorisopropylalkohol (1:1) zeigen, daß in verdünnter Lösung die Bildung des Fe^{2+} -Komplexes nach ca. einer Stunde bei 20°C abgeschlossen ist. Titrations der Liganden **9b** und **10** mit Fe^{2+} -Lösungen ergaben jeweils 1:1-Stöchiometrie der Komplexe.

Aus Konkurrenzexperimenten zwischen den drei Liganden **10**, **9b** und **2** (Molverhältnis 1:1:3) geht hervor, daß **10** den anderen Liganden das Zentral-Ion (Fe^{2+}) praktisch vollständig zu entreißen vermag. Der Fe^{2+} -Komplex **12** von **10** läßt sich jedoch auch mit Ethylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz) oder dem Bipyridinester **2** in jeweils 1000fachem Überschuß oder mit Salzsäure bei pH 1 nicht

Tabelle 1. Einige Daten der neuen Verbindungen. Alle Verbindungen außer **8** gaben korrekte Elementaranalysen. Bei **8** wurde der R_f -Wert bestimmt: $R_f = 0.24$ (DC-Alufolien Al_2O_3 neutral, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 100:1). Das Trisäurechlorid **9d** wurde wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit als Rohprodukt eingesetzt.

Verb.	Ausb. [%]	Fp [$^\circ\text{C}$] (Solvens)	^1H -NMR (δ -Werte)	Hochaufgelöstes MS oder MH $^+$
2	23	148–149 (Ethanol)	[a] 1.44 (t, CH_3), 4.48 (q, CH_2), 8.42–8.62 (dd, Bipyridin-H), 9.31 (dd, $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$)	Ber. 300.3181 Gef. 300.1112
3	79	268–270 (Essigester)	[b] 1.37 (t, CH_3), 4.44 (q, CH_2), 8.51–8.66 (dd, Bipyridin-H), 9.26 (2 dd, $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$)	Ber. 272.2639 Gef. 272.0802
4	85	166–167 (Benzol)	[a] 1.46 (t, CH_3), 4.5 (q, CH_2), 8.53–8.78 (dd, 2 d, Bipyridin-H), 9.37–9.42 (2 dd, $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$)	Ber. 290.7092 Gef. 290.0463
7	96	239–240 (Ethanol)	[b] 4.51 (d, CH_2), 7.32 (m, arom. H), 8.53 (s, arom. H), 9.28 (t, NH)	Ber. 477.5688 Gef. 477.2055
8	61	flüssig	[a] 1.58 (s, NH), 3.76 (s, CH_2), 7.3 (m, arom. H)	Ber. 435.6281 Gef. 435.2668
9a	78	340 (Dimethylacetamid)	[c] 1.53 (t, CH_3), 4.64 (q, CH_2), 4.77 (s, benzyl. H), 7.33 (s, arom. H), 9 (m, Bipyridin-H)	MH $^+$: 928
9b	81	110 (Essigester)	[d] 1.44 (t, CH_3), 4.37 (q, CH_2), 4.57 (s, CH_2), 7.03–7.27 (s, arom. H), 7.96–8.47 (dd, Bipyridin-H), 8.74–9.1 (2 dd, $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$)	MH $^+$: 1198
9c	99.5	180 (Zers.)	[b] 4.64 (s, CH_2), 7.37 (s, arom. H), 7.24–8.24 (m, Bipyridin-H), 8.84–9.17 (2 s, $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$)	MH $^+$: 1114
10	3	319–320 (CHCl_3 / CH_3OH 20:1)	[d] 4.51 (s, CH_2), 4.75 (s, CH_2), 6.91–7.31 (s, m, arom. H), 7.57 (dd, Bipyridin-H), 8.42 (d, $-\text{N}=\text{C}-\text{H}$), 8.58 (d, Bipyridin-H)	FAB-MS: MH $^+$: 1495

[a] CDCl_3 , 90 MHz, 26°C . [b] $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz, 26°C . [c] CDCl_3 /Trifluoressigsäure, 90 MHz, 26°C . [d] $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 90 MHz, 120°C .

Obwohl sich der 34gliedrige Hohlraum^[8] zur Komplexbildung kleiner Metall-Ionen stark zusammenziehen muß, ist der durch die sechs Benzylreste sehr lipophile Makrobicyclus **10** ein außergewöhnlicher Komplexbildungsligand: Schon während der Cyclisierungsreaktion **9d** + **8** beobachtet man die charakteristische rote Farbe des Fe^{2+} -Komplexes **12**. Beim Chromatographieren von **10** bildet sich stets – an-

dekomplicieren. Dagegen wird der Fe^{2+} -Komplex von **2** mit überschüssigem EDTA entfärbt.

Die besondere Stabilität der Oxidationsstufe 2 im Fe^{2+} -Komplex **12** von **10** ergibt sich daraus, daß 10^{-4} M Lösungen in Dimethylsulfoxid sich auch innerhalb mehrerer Tage nicht – durch Oxidation zu Fe^{3+} oder Ligandverdrängung – entfärben, was beim offenkettigen Fe^{2+} -Kom-

plex 11 von **9b** unter analogen Bedingungen schon nach einigen Stunden, beim Fe^{2+} -Komplex des Diesters **2** sowie dem des unsubstituierten Bipyridins noch wesentlich rascher der Fall ist. Drastische Bedingungen wie Zusatz von wäßrigem H_2O_2 übersteht der Fe^{2+} -Komplex **12** wesentlich länger als die genannten Vergleichskomplexe.

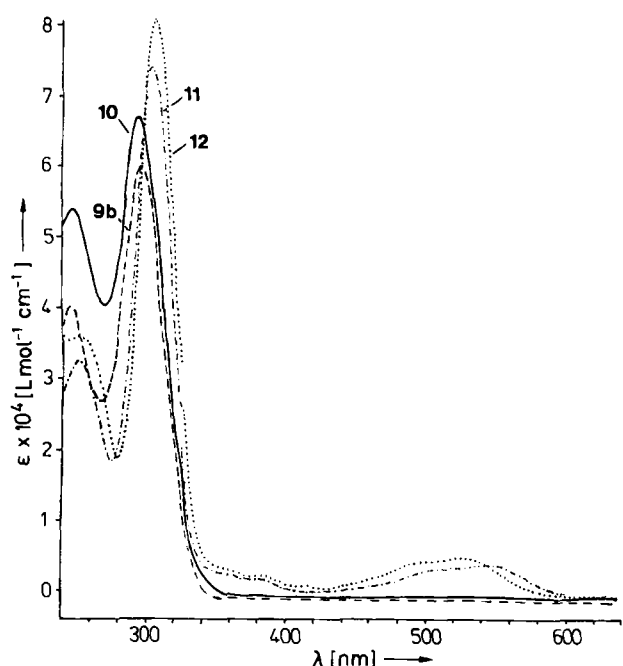
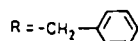
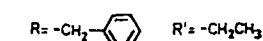
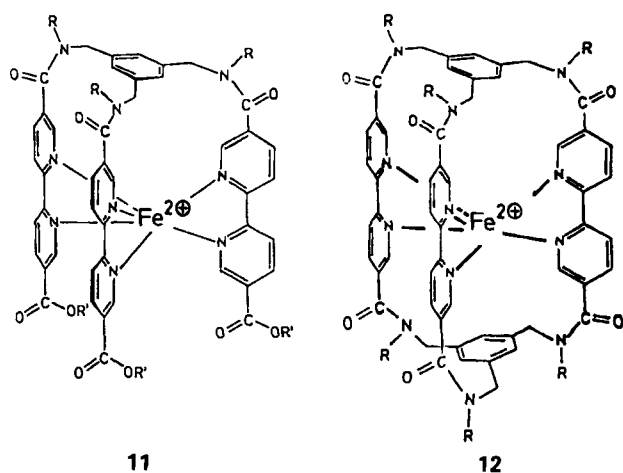


Abb. 1. UV/VIS-Spektren der Liganden **10** und **9b** (zum Vergleich) sowie ihrer Fe^{2+} -Komplexe **12** bzw. **11** [eingesetztes Eisensalz: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (in Hexafluorisopropylalkohol/Wasser 1:1).

Aus der hohen Stabilität des Komplexes und der Stabilisierung der Oxidationsstufe ist zu schließen, daß das Fe^{2+} -Ion im Zentrum des Hohlraums von **10** gebunden ist. Eine intermolekulare Bindung von Fe^{2+} böte hierfür keine Erklärung. Wie sich anhand von Skelettmodellen zeigen läßt, nimmt der Ligand **10** bei oktaedrischer Koordination von Fe^{2+} eine helicale Konformation an, bei der die Bipyridin-Ringe um annähernd 54° gegenüber der dreizähligen Molekülachse geneigt sind.

Die intensiv rote Farbe des Fe^{2+} -Komplexes **12** kann in Anbetracht der vernachlässigbaren Farbreaktion mit Fe^{3+} zur empfindlichen photometrischen Bestimmung von Fe^{2+}

neben anderen Ionen genutzt werden. Für die Komplexbildung von Ionen der Edelmetalle Pd, Pt, Rh etc.^[10], z. B. im Hinblick auf indirekte elektrochemische Redoxreaktionen^[11] und photochemische Wasserspaltungen, können **10** (und **9**) nützlich sein. Auf diesem Bauprinzip basierende kationselektive Liganden mit anderen Spacergruppen^[12], anderen Donoreinheiten und mehr als drei Brücken^[13] sind auf dem hier beschriebenen Weg gleichfalls herstellbar.

Eingegangen am 11. August 1986 [Z 1899]

- [1] W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 714; W. Kiggen, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Tetrahedron* 42 (1986) 1859.
- [2] Vgl. J.-C. Rodriguez-Ubis, B. Alpha, D. Plancherel, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 2264.
- [3] B. Tümmeler, G. Maaß, F. Vögtle, H. Sieger, U. Heimann, E. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2588; B. Tümmeler, G. Maaß, E. Weber, W. Wehner, F. Vögtle, *ibid.* 99 (1977) 4683.
- [4] Dies hatte sich in einem früheren Fall als nützlich erwiesen: U. Werner, W. M. Müller, T. Merz, H.-W. Losensky, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 4 (1986), im Druck.
- [5] Das bisher als Lösungsmittel verwendete Benzol [1] führte hier nicht zum Ziel.
- [6] **Arbeitsvorschrift: 10:** Unter N_2 werden bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h synchron Lösungen von 5.00 g (4.25 mmol) **9d** in 200 mL Chlorbenzol (über P_2O_5 getrocknet), 50 mL Dimethylacetamid (99%, Janssen) und 3.72 g (8.55 mmol) **8** in 250 mL Chlorbenzol zu 1 L Chlorbenzol getropft. Es bildet sich ein farblos flockiger Niederschlag, der von der roten Lösung abfiltriert wird. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Röhren des Rückstands mit Dichlormethan (unter Erhitzen) wird filtriert. Die Dichlormethan-Lösung wird an einer Kieselgelsäule mit Chloroform/Methanol (20:1) chromatographiert. Aus dem Eluens kristallisiert **10** als Clathrat mit Kristall- CHCl_3 (1:2). Das Chloroform wird bei $100^\circ\text{C}/0.05$ Torr (6.6 Pa) in einigen Tagen vollständig entfernt (siehe Tabelle 1).
- [7] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 111 (1978) 559; vgl. J. Sandström: *Dynamic NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1982.
- [8] Der Hohlraum ist wegen der langgestreckten Bipyridin-Einheit und fehlender intraanularer Substituenten weit größer als der des früher beschriebenen Siderophor-artigen Liganden [1].
- [9] F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* 91 (1979) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 753.
- [10] E. Steckhan, M. Franke, S. Grammenudi, F. Vögtle, noch unveröffentlichte elektrochemische Studien am Rh^{3+} -Komplex von **9b**.
- [11] E. Steckhan, *Angew. Chem.* 98 (1986) 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 693.
- [12] T. Merz, H. Wirtz, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 98 (1986) 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 567; H. Schrage, J. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *ibid.* 98 (1986) 335 bzw. 25 (1986) 336.
- [13] W. Kißener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 794; B. Klieser, F. Vögtle, *ibid.* 94 (1982) 632 bzw. 21 (1982) 618; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1392.

Ein gefaltetes und ein planares 1,3-Diboretan**

Von Pia Hornbach, Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

1,3-Diboretane wurden von Berndt et al. bereits beschrieben^[1], doch berichten wir nun über die ersten strukturell abgesicherten Beispiele dieser Verbindungsklasse (**3b** und **4b**).

Die 1,3-Dihydro-1,3-diborete **1a**^[2] und **1b** reagieren mit Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran (THF) zu Radikalanionen^[3]. **1b**^{•-} ($a(^{11}\text{B}) = 8.6$, $a(^{29}\text{Si}) \approx 8.7$ G, $g = 2.0029$) wird darüber hinaus zum diamagnetischen Dianion **2b**

*] Prof. Dr. W. Siebert, P. Hornbach, Dr. M. Hildenbrand, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.