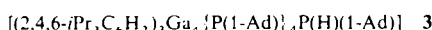


Abb. 1. Struktur von **1** (oben) und der zentralen  $\text{Ga}_3\text{P}_3$ -Einheit von **1** (unten) im Kristall (H-Atome der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-P(1) 2.286(4), Ga(1)-P(2) 2.283(4), Ga(2)-P(1) 2.279(4), Ga(2)-P(2) 2.338(5), Ga(3)-P(2) = 2.291(3), Ga(3)-P(3) 2.302(3), Ga(1)-C(1) 2.004(9), Ga(2)-C(25) 1.992(11), Ga(3)-C(49) 2.019(13), P(1)-C(73) 1.863(14), P(2)-C(79) 1.892(12), P(3)-C(85) 1.880(15); Ga(1)-P(1)-C(73) 108.5(3), Ga(1)-P(1)-Ga(2) 108.3(2), Ga(2)-P(1)-C(73) 114.3(4), Ga(2)-P(2)-C(79) 104.2(4), Ga(2)-P(2)-Ga(3) 103.9(2), Ga(3)-P(2)-C(79) 107.6(5), Ga(1)-P(3)-C(85) 110.3(4), Ga(1)-P(3)-Ga(3) 104.3(1), Ga(3)-P(3)-C(85) 114.3(4), P(1)-Ga(1)-P(3) 118.6(1), P(1)-Ga(2)-P(2) 120.6(2), P(2)-Ga(3)-P(3) 114.7(2).

Einheit und die pyramidale Umgebung der P-Zentren. Der gewellte Ring deutet darauf hin, daß die Delokalisierung im  $\text{Ga}_3\text{P}_3$ -System nur schwach ist. Dies wird durch die Hochfeldlage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ( $\delta = -61$ ) gestützt. Eine stärkere Delokalisierung der freien Elektronenpaare von P zu Ga hätte ein tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta \approx +50$  (ähnlich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signallagen von  $(\text{RBPR}')_3$ -Ringssystemen<sup>[2,4]</sup>) erwarten lassen. Somit weisen die Struktur- und spektroskopischen Daten von **1** darauf hin, daß die Bindungsverhältnisse in **1** deutlich von denen der nahe verwandten  $\text{B}_3\text{P}_3$ -Ringe abweichen<sup>[2,4]</sup>, für die eine größere Delokalisierung als für Borazin berechnet wurde<sup>[10]</sup>. Daraus kann geschlossen werden, daß der Energiegewinn aus der Bildung von Ga-P- $\pi$ -Bindungen die hohe Inversionsbarriere am Phosphor nicht kompensieren kann. Es wurde gezeigt, daß die Konkurrenz zwischen diesen beiden Faktoren sich erheblich auf die B-P-Mehrfachbindung auswirkt<sup>[4]</sup>. Zumindest in diesem Ga-P-System scheint die hohe Inversionsbarriere der dominierende Faktor zu sein. Möglicherweise führen andere Substituenten oder auch der Ersatz von Ga durch das elektropositivere Al zu einer planaren Anordnung.

Die Zusammensetzung und Struktur von **1** haben gezeigt, daß eine frühere Vorhersage, die sich aus der Synthese des Clusters  $3^{[14]}$  ( $1\text{-Ad} = 1\text{-Adamantyl}$ ) ergab und nach der



Spezies wie  $(\text{RPGaR}')_3$  existieren sollten, zutrifft. Gegenwärtig versuchen wir, weitere Verbindungen dieses Typs zu synthetisieren.

### Experimentelles

**1:** Unter Luft- und Feuchtigkeitsschutz wurden 6.25 mL einer 1.6 M Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan tropfenweise zu einer eisgekühlten  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung von  $\text{H}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$  (0.61 mL, 5 mmol) gegeben. Die gelbe Suspension wurde

weitere 2 h gerührt und anschließend mit einer Kanüle in eine Lösung von  $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{GaCl}_2$  in Toluol/ $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL), die aus  $\text{GaCl}_3$  (0.88 g, 5 mmol) und  $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{Et}_2\text{O})$  (2.3 g, 5 mmol) erhalten wurde<sup>[15]</sup>, transferiert. Dabei entstand eine gelbe Lösung, die nach 12 h Rühren filtriert, auf 15 mL eingengt und nochmals filtriert wurde. Kühlung auf  $-20^\circ\text{C}$  ergab **1** in Form fast farbloser, blaßgelber Kristalle. Ausbeute: 1.1 g (45%); beim Erhitzen erfolgt bei  $\approx 155^\circ\text{C}$  Desolvatation und bei  $> 200^\circ\text{C}$  Zersetzung.

Eingegangen am 10. Dezember 1990 [Z 4315]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 133777-58-9; **1** ·  $\text{Et}_2\text{O}$  · PhMe, 133814-67-2;  $\text{H}_2\text{P}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})$ , 822-68-4;  $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{GaCl}_2$ , 133777-59-0;  $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$ , 133777-60-3;  $\text{GaCl}_3$ , 13450-90-3.

- [1] R. A. Bartlett, X. Feng, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6817.
- [2] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1270; *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 144.
- [3] M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1033.
- [4] P. P. Power, *Angew. Chem.* **102** (1990) 527; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 449.
- [5] K. M. Waggoner, H. Hope, P. P. Power, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1699.
- [6] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 3660.
- [7] N. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3379.
- [8] K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, unveröffentlicht.
- [9] P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **400** (1990) 49.
- [10] W. H. Fink, J. J. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3393.
- [11] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1169; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1150. In dieser Publikation wird die Struktur der viergliedrigen  $\text{Ga}_2\text{P}_2$ -Ringverbindung  $[(2,6\text{-}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{GaPSiPh}_3]_2$  **2** mit vierfach koordinierten Ga- und dreifach koordinierten P-Zentren beschrieben.
- [12] Kristalldaten für **1** bei 120 K ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.54178 \text{ Å}$ ):  $a = 12.819(2)$ ,  $b = 17.445(3)$ ,  $c = 20.107(3) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 101.10(1)$ ,  $\beta = 107.93(1)$ ,  $\gamma = 90.57(1)$ ,  $Z = 2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.294 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $V = 4186.3(12) \text{ Å}^3$ , 5251 unabhängige, beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Die Daten wurden auf einem Siemens-P3R-Diffraktometer mit einem LT-2-Tiefen- und -Temperaturgerät und einer Drehanode erhalten. Im Kristallgitter sind  $\text{Et}_2\text{O}$ - und PhMe-Moleküle eingelagert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55145, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Strukturen von Systemen, die Bindungen zwischen Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe wurden – im Zusammenhang mit ihrer Verwendung als Halbleitervorstufen – in einem Übersichtsartikel zusammengestellt: A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1208.
- [14] K. M. Waggoner, S. M. Parkin, D. C. Pestana, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3597.
- [15] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

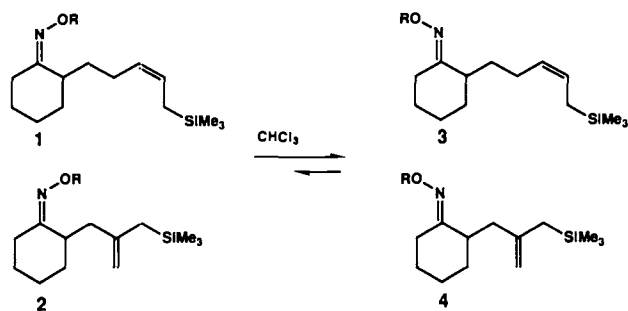
## Synthese von Heterocyclen durch Tandemreaktionen: Beckmann-Umlagerungen/Allylsilan-Cyclisierungen\*\*

Von Dieter Schinzer\* und Yunxin Bo

Diastereoselektive Cyclisierungsreaktionen zu fünf- bis achtgliedrigen Ringen durch intramolekulare Sakurai-Reaktionen sind eine präparativ nützliche Methode<sup>[1]</sup>. Hier beschreiben wir nun erstmals die Nutzung dieser Methode zur Synthese von Heterocyclen durch Tandemreaktionen funktionalisierter Oxime. Die dazu benötigten Edukte wie **1** und **2** ( $\text{R} = \text{H}$ ) sind leicht durch Alkylierung einfacher Oxime zugänglich<sup>[2]</sup>. Durch Rühren in Chloroform (Säure-Katalyse) lassen sie sich auch in die (*E*)-konfigurierten Isomere **3** bzw. **4** ( $(Z):(E)$ -Verhältnis ca. 2.5:1) überführen. Die Reaktion mit Mesylchlorid liefert die entsprechenden Methansulfonate **1-4** ( $\text{R} = \text{Ms}$ ).

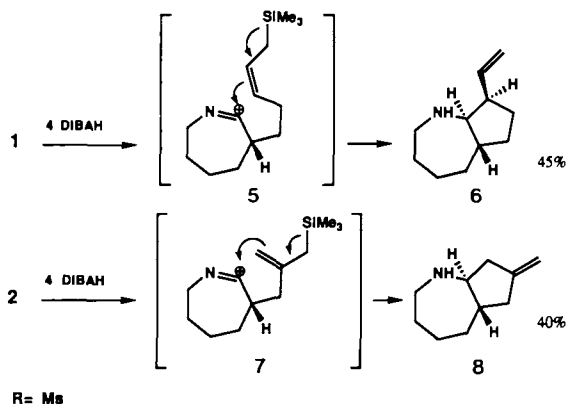
[\*] Prof. Dr. D. Schinzer, Y. Bo  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

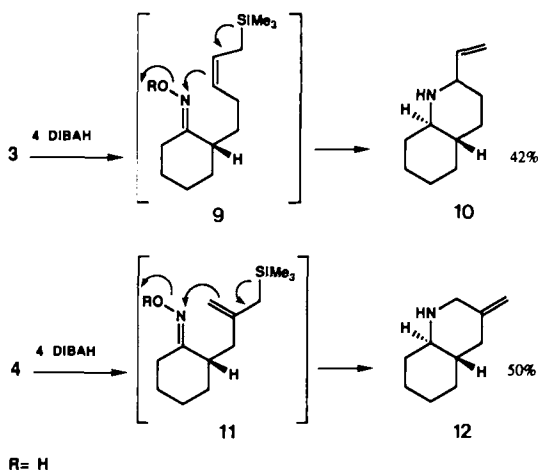


R = H, Ms

Setzt man die Verbindungen **1** und **2** (R = Ms) bei tiefer Temperatur ( $-78 \rightarrow 0^\circ \text{C}$ ) mit vier Äquivalenten Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)<sup>[3]</sup> in Dichlormethan um, so erhält man in einer Tandemreaktion die Heterocyclen **6** und **8**. Derivate des Azepans. In dieser Reaktionssequenz wirkt DIBAH offenbar zunächst als milde Lewis-Säure und induziert eine stereoselektive Beckmann-Umlagerung<sup>[4]</sup> zu den ringerweiterten Intermediaten **5** und **7**, die in situ und regio-selektiv durch das elektronenreiche Allylsilan abgefangen werden. Im letzten Reaktionsschritt werden die Imine stereoselektiv zu den sekundären Aminen **6** bzw. **8** reduziert. Wir sind dadurch in der Lage, Vorstufen für die Synthese von Azepin-Alkaloidsystemen stereoselektiv in einer Eintopfreaktion aufzubauen<sup>[5]</sup>.



Die analoge Reaktion der (*E*)-konfigurierten Oxime **3** und **4** führt im Falle R = Ms zu deren Zersetzung, für R = H dagegen isolierten wir überraschenderweise nicht die erwarteten 1,3-annelierten Produkte, sondern **10** und **12**, Hetero-



cyclen vom Perhydrochinolin-Typ. Offensichtlich ist jetzt die Allylsilan-Cyclisierung schneller als die Beckmann-Umlagerung – im Gegensatz zu **1** und **2**, wo aus sterischen und stereoelektronischen Gründen zunächst eine Beckmann-Umlagerung durchlaufen wird –, so daß jetzt das Oxim-Stickstoffatom direkt in den sich bildenden Ring eingebaut wird. Dies ist unseres Wissens der erste Fall, bei dem ein Allylsilan mit einem positivierten Stickstoffatom reagiert.

Auch hier kommt es sehr wahrscheinlich zunächst zu einer Polarisierung der NO-Bindung durch DIBAH. Im Cyclisierungsschritt kann die Beckmann-Umlagerung nicht mit der Allylsilan-Cyclisierung konkurrieren, so daß sie unterdrückt wird und die Cyclisierung zum Sechsring über die Intermediate **9** und **11** erfolgt. Abschließend wird in situ zu den Heterocyclen **10** bzw. **12** reduziert<sup>[5-7]</sup>.

Die hier vorgestellten stereoselektiven Reaktionssequenzen ermöglichen den Aufbau einer Vielzahl heterocyclischer Ringsysteme. In Abhängigkeit vom eingesetzten Oximsystem können unter Ringerweiterung Produkte vom Azepan-Typ oder durch direkte Cyclisierung solche vom Perhydrochinolin-Typ stereoselektiv aufgebaut werden, wobei je nach Allylsilan-Substituent die neu entstandenen Heterocyclen unterschiedlich funktionalisiert sind. Mit 40–50% sind die erzielten Ausbeuten bei der Zahl der Einzelschritte, welche im Eintopfverfahren ablaufen, recht gut. Eine analoge Reaktion läßt sich mit Cyclopentanon-Oximen durchführen, jedoch konnten wir die relativen Konfigurationen der Produkte noch nicht klären.

Eingegangen am 24. Januar 1991 [Z 4402]

CAS-Registry-Nummern:

**1** (R = Ms), 133228-28-1; **2** (R = Ms), 133228-29-2; **3** (R = H), 133228-30-5; **4** (R = H), 133228-31-6; **5**, 133228-32-7; **6**, 133228-33-8; **7**, 133228-34-9; **8**, 133228-35-0.

- [1] D. Schinzer, *Synthesis* 1988, 263.
- [2] M. E. Jung, P. A. Blair, J. A. Lowe, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1439.
- [3] E. Winterfeldt, *Synthesis* 1975, 617.
- [4] K. Maruoka, T. Miyazaki, M. Ando, Y. Matsumura, S. Sakane, K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2831.
- [5] Alle neuen Produkte wurden mit Standardmethoden charakterisiert. Die Konfigurationen wurden NMR-spektroskopisch mit 600 MHz-COSY-Experimenten, C/H-Korrelationen und NOE-Effekten ermittelt. Bedingt durch die Flexibilität des Siebenringes konnte die *trans*-Verknüpfung des Siebenringes in **6** und **8** nicht zweifelsfrei geklärt werden. Sie ergibt sich jedoch aus Modellbetrachtungen. Die relative Konfiguration der Ethenylgruppe konnte durch NOE-Effekte ermittelt werden. Wir danken Dr. V. Wray, Gesellschaft für biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig-Stöckheim, für die NMR-Messungen.
- [6] Die Konfiguration der Ethenylgruppe in **7** konnte nicht ermittelt werden; jedoch entsteht nur ein Diastereomer. Die *trans*-Konfiguration der Sechsringe ergibt sich eindeutig aus den Kopplungskonstanten.
- [7] Der beschriebene Reaktionsverlauf soll keinen Mechanismus implizieren, sondern lediglich zur Erklärung der Produktbildung beitragen.

## Synthese und Charakterisierung P-haltiger ZSM-5-Zeolithe

Von Wladimir Reschetilowski\*, Brit Meier, Michael Hunger, Baldur Unger und Klaus-Peter Wendlandt

Zeolithe vom Pentasiltyp lassen sich durch den Einbau verschiedener Elemente in das Aluminosilicat-Gitter sowohl bei der

[\*] Doz. Dr. W. Reschetilowski  
Dechema-Institut  
Theodor-Heuss-Allee 25, W-6000 Frankfurt am Main 97  
Dipl.-Chem. B. Meier, Dr. M. Hunger  
Fachbereiche Chemie und Physik der Universität Leipzig  
Dr. B. Unger, Doz. Dr. K.-P. Wendlandt  
Fachbereich Chemie der Technischen Hochschule Leuna-Merseburg