

- [1] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5974; b) M. Hayashi, T. Matsuda, N. Oguni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1364.
 [2] Vorschläge zu zweikernigen, katalytisch aktiven Spezies: a) M. G. Finn, K. B. Sharpless, in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, New York 1985, S. 247; b) S. S. Woodard, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 106; M. G. Finn, K. B. Sharpless, *ibid.* 113 (1991) 113; c) I. D. Williams, S. F. Pedersen, K. B. Sharpless, S. J. Lippard, *ibid.* 106 (1984) 6430; S. F. Pedersen, J. C. Dewan, R. R. Eckman, K. B. Sharpless, *ibid.* 109 (1987) 1279; d) K. A. Jorgensen, R. Wheeler, R. Hoffmann, *ibid.* 109 (1987) 3240; e) C. Puchot, O. Samuel, E. Dunach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *ibid.* 108 (1986) 2353.
 [3] Ein gegenteiliger Vorschlag findet sich bei: E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 1693. Siehe auch: S. Takano, Y. Iwabuchi, K. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2786.
 [4] K. B. Sharpless, S. S. Woodard, M. G. Finn, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1823. Siehe auch: R. B. Ortega, R. E. Tapscott, C. F. Campana, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 672; P. G. Potvin, P. C. C. Kwong, M. A. Brook, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 773; P. G. Potvin, P. C. C. Kwong, R. Gau, S. Bianchet, *Can. J. Chem.* 67 (1989) 1523.
 [5] Ein ähnliches Austauschexperiment mit markierten („zweidimensional-chiralen“) metallacyclischen (Brenzcatechinato)zirconocen: G. Erker, R. Noe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 685.
 [6] D. W. Stephan, *Organometallics* 9 (1990) 2718; T. T. Nadisdi, D. W. Stephan, *Can. J. Chem.* 69 (1991) 167. Vgl. auch: J. C. Huffman, K. G. Moloy, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2190; B. Bachand, J. D. Wuest, *Organometallics* 10 (1991) 2015.

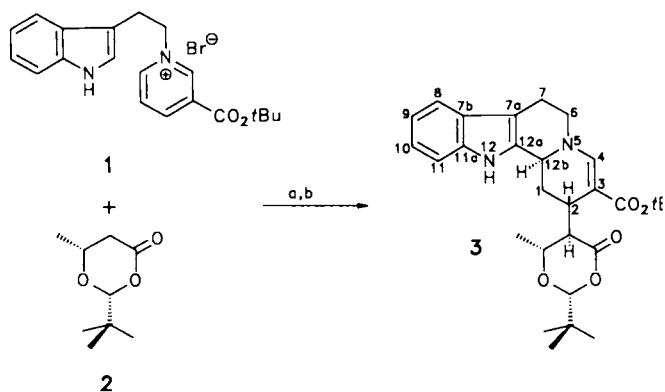
Addition von chiralen Nucleophilen an Pyridiniumverbindungen; Totalsynthese von (–)-Isovallesiachotamin und (+)-Vallesiachotamin**

Von Robert Amann und Dietrich Spitzner*

Für die Synthese von Indolalkaloiden vom Yohimban-, Heteroyohimban- oder Corynanthe-Typ^[1] hat sich das Verfahren von Wenkert (Addition eines Nucleophils – vorzugsweise Malonat – an eine *N*-Tryptophylpyridiniumverbindung, Protonierung des intermediären 1,4-Dihydropyridins und Pictet-Spengler-Ringschluß) bewährt. Bei dieser Reaktionsfolge entstehen im prochiralen Pyridiniumteil zwei Chiralitätszentren. Durch stereoelektronische Effekte wird die relative Konfiguration dieser Zentren kontrolliert.

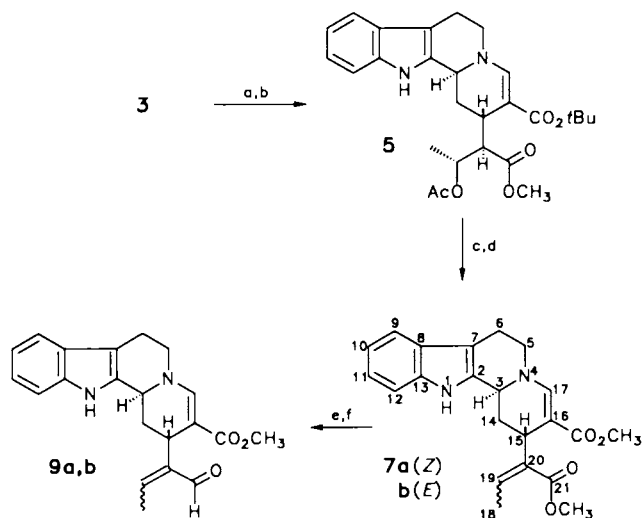
Wir können nun zeigen, daß es möglich ist, mit dieser Reaktionskaskade das Grundgerüst von Indolalkaloiden enantiomerenrein aufzubauen, wenn man chirale Nucleophile an die Pyridiniumverbindung 1 addiert und den Pictet-Spengler-Ringschluß nach Wenkert im Eintopfverfahren mit wasserfreiem Bromwasserstoff in Benzol durchführt^[2]. Dazu ist das aus Poly-(*R*)-3-hydroxybuttersäure nach Seebach et al.^[3] leicht zu erhaltende (–)-(2*R*,6*R*)-2-*tert*-Butyl-6-methyl-1,3-dioxan-4-on 2 als chirales Nucleophil besonders geeignet. Die Reaktionsführung zum Hexahydroindolo-[2,3-*a*]chinolizin 3 ist sehr einfach, wobei auch in diesem Fall keine Schutzgruppe am Indolstickstoff nötig ist. Allerdings ist 2-Li im Überschuß einzusetzen, um auch das Indol zu deprotonieren. Mit fortschreitender Addition wird das bei –78 °C zunächst heterogene Reaktionsgemisch homogen^[4].

Nicht umgesetztes Pyridiniumsalz 1 wird größtenteils zurückerhalten. Nach der chromatographischen Analyse (DC, Kieselgel 60, Petrolether:Ethylacetat, 4:1) und dem 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum der chromatographierbaren Anteile des Rohproduktes entsteht nur ein Diastereomer



Schema 1. Synthese von 3. Reagentien und Bedingungen: a) 2.2 Äquiv. Lithiumdiisopropylamid (LDA) und 2, THF, –78 °C bis 0 °C, 3.0 h; b) HBr(g), Benzol, pH 6.5, 0 °C, 0.5 h, 27%.

(> 95%). Bemerkenswert ist, daß das chirale Nucleophil ausschließlich an C-4 von 1 gelenkt wird. Diese Addition kann sowohl ionisch als auch durch radikalische Schritte („Single Electron Transfer“, SET) beschrieben werden. Um den stereochemischen Verlauf (*lk*- oder *ul*-Addition) zu überprüfen, wurden ausgehend vom Hexahydrochinolizin 3 in wenigen Schritten die biogenetisch „frühen“ Indolalkaloide (–)-Isovallesiachotamin 9a und (+)-Vallesiachotamin 9b synthetisiert, die man aus *Vallesia*-, *Rhazia*- und *Strychnos*-Spezies isolieren oder durch milde Hydrolyse des Alkaloids Strictosidin erhalten kann^[5]. Diese Naturstoffe entstehen auf bekannten Biosynthesewegen aus Tryptamin und Secologanin^[6].



Schema 2. Synthese von 9a, b. Reagentien und Bedingungen: a) 4.0 Äquiv. NaOCH₃, CH₃OH, 20 °C, 0.5 h, 98%; 4; b) 1.5 Äquiv. Ac₂O, Pyridin, 120 °C, 30 h, Argon, 88%; 5; c) 6 Äquiv. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Toluol, 115 °C, 1.5 h, Argon, 88%; 6a, b; d) 1 N HCl, CH₃OH, 20 °C, 2.5 h, 100%; 7a, b; e) 4 Äquiv. LiAlH₄, THF, 0 °C, 2.0 h, 78%; 8a, b; f) 4 Äquiv. MnO₂, CH₂Cl₂, 20 °C, 6.0 h, 60%; 9a, b.

Verbindung 3 reagiert mit Natriummethoxid in Methanol unter Abspaltung von Pivalaldehyd zum Hydroxyester 4, der zu 5 acetyliert wird. Aus dem Acetat 5 entsteht durch β -Eliminierung in Toluol ein 3:1-(*Z*/*E*)-Gemisch der Crotonester 6a, b. Umesterung (MeOH/Salzsäure) zu 7a, b^[7] und selektive Reduktion ergeben die Alkohole 8a, b, die mit MnO₂ zu den Naturstoffen 9a, b oxidiert werden. Das Hauptisomer wird durch fraktionierende Kristallisation angereichert^[8]. Bei der chromatographischen Trennung an Kieselgel isomerisieren diese chemisch sehr labilen Verbindungen.

[*] Prof. Dr. D. Spitzner, Dipl.-Chem. R. Amann
 Institut für Chemie der Universität Hohenheim
 Garbenstraße 30, W-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen Marlborough Biopolymers Ltd, Billingham, Großbritannien, und Chemetall GmbH, Frankfurt am Main, (Chemikalienspenden) gefördert.

Das multifunktionelle Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizin 3 kann so umgewandelt werden, daß daraus auch andere Indolalkaloide enantiomerenrein hergestellt werden können. Besonders attraktiv sind aber homologe Hexahydroindolo[2,3-*a*]chinolizine, die sich vom 2-Methylnicotinsäureester ableiten, denn bei diesen Verbindungen kann man sehr direkt die für viele Indolalkaloide typische C₂-Seitenkette durch Winterfeldt-Lactam-Umlagerung erhalten^[9].

Eingegangen am 23. Mai 1991 [Z 4643]

- [1] J. E. Saxton, *Nat. Prod. Rep.* 6 (1989) 433, zit. Lit.
 [2] a) E. Wenkert, C.-J. Chang, H. P. S. Chawla, D. W. Cochran, E. W. Hagaman, J. C. King, K. Orito, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3645; b) E. Wenkert, *Pure Appl. Chem.* 53 (1981) 1271; c) D. Spitzner, E. Wenkert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 984; d) D. Spitzner, T. Zaubitzer, Y.-J. Shi, E. Wenkert, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2274.
 [3] D. Seebach, M. F. Züger, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 495; *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2747; D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *Angew. Chem.* 98 (1986) 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 178; D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1147; D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *ibid.* 70 (1987) 448; J. Zimmermann, D. Seebach, T.-K. Ha, *ibid.* 71 (1988) 1143.
 [4] 3: Ausb. 27%; farblose Kristalle, Fp = 266 °C. $[\alpha]_D^{27} = +34$ ($c = 0.11$; 1,2-Dichloroethan/Isopropanol 8:2); ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 0.9$ (s, 9H, Acetal-*t*Bu), 1.4 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H, CH₃), 1.5 (s, 9H, Ester-*t*Bu), 1.8–1.9 (m, 1H, C1-H), 2.1–2.2 (m, 1H, C1-H), 2.4–2.5 (dd, $J = 9.5, 1.2$ Hz, 1H, C5'-H), 2.7–2.9 (m, 2H, C7-H), 2.9–3.0 (m, $J = 5.2$, 1H, C2-H), 3.6–3.7 (m, 2H, C6-H), 4.6–4.7 (dq, $J = 9.5, 6.1$ Hz, 1H, C6'-H), 5.0–5.1 (d, br, $J = 13$ Hz, 1H, C12b-H), 5.1 (s, 1H, C2'-H), 7.1–7.5 (m, 5H, C8-, 9-, 10-, 11-H + C4-H), 7.9 (s, 1H, NH). – ¹³C-NMR (62.77 MHz, CDCl₃/[D₆]DMSO 5:1, 25 °C): $\delta = 20.1$ (q, CH₃), 21.1 (t, C7), 22.9 (3q, Acetal-C(CH₃)₃), 27.6 (3q, Ester-C(CH₃)₃), 30.7 (d, C2), 33.4 (t, C1), 34.0 (s, Acetal-C(CH₃)₃), 48.2 (d, C12b), 50.2 (t, C6), 55.0 (d, C5'), 74.6 (d, C6'), 77.3 (s, Ester-C(CH₃)₃), 94.4 (s, C3), 106.1 (s, C7a), 106.5 (d, C2'), 110.3 (d, C11), 117.0 (d, C8), 118.1 (d, C9), 120.4 (d, C10), 125.9 (s, C7b), 132.8 (s, C12a), 135.8 (s, C11a), 146.4 (d, C4), 167.0 (s, Estercarbonyl), 169.4 (s, Lactoncarbonyl). – MS (70 eV): m/z 494 (M^+ , 7%), 351 (18), 322 (14), 321 (13), 267 (31), 266 (49), 265 (100), 221 (19), 57 (17).
 [5] a) C. Djerassi, H. J. Monteiro, A. Walser, L. J. Durham, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 1792; b) D. A. Evans, J. A. Joule, G. F. Smith, *Phytochemistry* 7 (1968) 1429; c) Atta-ur-Rahman, S. Malik, *J. Nat. Prod.* 47 (1984) 388; d) P. G. Waterman, S. Zhong, *Planta Med.* 45 (1982) 28; e) K. T. D. De-Silva, G. N. Smith, K. E. H. Warren, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 905. Eine enantioselektive Synthese für 9a oder 9b wurde unseres Wissens bislang nicht publiziert. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Höfle, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH (GBF), Braunschweig, für natürliches (+)-Vallesiachotamin. Leider war es nicht möglich, authentisches (–)-Isovallesiachotamin zu erhalten.
 [6] J. D. Phillipson, M. H. Zenk: *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic, London 1980; L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 828.
 [7] Biogenetische Numerierung in Schema 2 nach J. Le Men, W. I. Taylor, *Experientia* 21 (1965) 508.
 [8] Die 5.2:1-Mischung von 9a,b zeigt einen Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = 105$ ($c = 0.34$, CHCl₃) ([5e]: 9a: $[\alpha]_D = 180$; 9b: $[\alpha]_D = 230$, CHCl₃); [5d]: 9a: $[\alpha]_D^{25} = 54$ ($c = 0.06$, CHCl₃) nach vermuteter partieller Isomerisierung zu 9b.
 [9] J. Müller, E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1540; C. Bohlmann, R. Bohlmann, E. G. Rivera, C. Vogel, M. D. Manandhar, E. Winterfeldt, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1752; I. Ninomiya, T. Naito, O. Miyata, T. Shinda, E. Winterfeldt, R. Freund, T. Ishida, *Heterocycles* 30 (1990) 1031, zit. Lit.

π -Koordination an Diorganozinn-Dikationen**

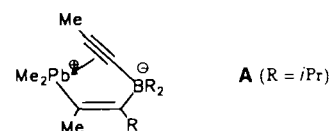
Von Bernd Wrackmeyer*, Gerald Kehr und Roland Boese

Alkynylgruppen haben faszinierende Eigenschaften sowohl als Brückenliganden von Übergangsmetallen^[1] als auch von

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. G. Kehr
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 101251, W-8580 Bayreuth
 Dr. R. Boese
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
 Universitätsstraße 5, W-4300 Essen 1

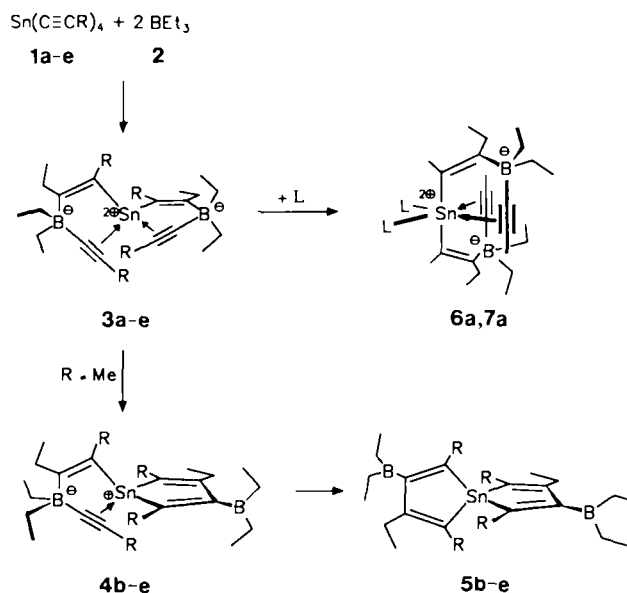
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Volkswagen-Stiftung gefördert.

Hauptgruppenelementen^[2]. Bei der Organoborierung von Alkynylmetallverbindungen^[3] sollten Zwischenstufen auftreten, in denen ein Alkynylrest das Metall- und Bor-Atom verbrückt. So fanden wir kürzlich in A das erste Beispiel der π -Koordination einer C \equiv C-Bindung einer Alkynylborat-Einheit an ein Triorganoblei-Kation^[4]. Zu A analoge Zinn-



Verbindungen konnten jedoch nur anhand NMR-spektroskopischer Hinweise postuliert werden^[5]. Wir berichten hier über einen neuen Verbindungstyp 3, in dem ein Diorganozinn-Dikation durch π -Koordination an zwei C \equiv C-Bindungen stabilisiert wird. Diese Verbindungen sind für das mechanistische Verständnis der Organoborierung von großer Bedeutung.

Die Umsetzung der Tetraalkynylstannane 1 mit Triethylboran 2 liefert in hoher Ausbeute die *spiro*-Verbindungen 5b–e^[6,7] (Schema 1). Verfolgt man die Reaktion von 1 und



Schema 1. a: R = Me, b: R = Et, c: R = Pr, d: R = *i*Pr, e: R = Bu. 6, 7: L = py, bpy.

2 mit ¹¹⁹Sn-NMR-Spektroskopie im Temperaturbereich von –78 bis 25 °C, findet man erste Hinweise auf definierte Zwischenprodukte 3 und 4 (Tabelle 1). Die Verbindung 3a läßt sich als kristalliner farbloser Feststoff isolieren^[8], der sich oberhalb von –20 °C zersetzt. Die Verbindungen 3b–e^[9] liegen auch bei 0 °C noch im Gemisch neben 1, 2 und 4 vor, gehen dann letztlich in 5 über ohne Anzeichen von Zersetzung.

Infolge der Zersetzlichkeit von 3a sowohl in Lösung als auch im festen Zustand wurde die Kristallpräparation in einem für solche Zwecke entwickeltem Gefäß^[10] vorgenommen, so daß eine Röntgenstrukturanalyse bei 115 K durchgeführt werden konnte (Abb. 1)^[11]. Ferner wurden von kristallinem 3a bei –30 °C ¹³C- und ¹¹⁹Sn-CP/MAS-NMR-Spektren^[12] aufgenommen. Die Übereinstimmung der NMR-Daten in Lösung mit $\delta(^{13}\text{C})$ - und $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werten aus den Festkörper-NMR-Messungen beweist, daß die π -