

so entsteht überraschenderweise ein überdachtes trigonales Prisma mit dem Stickstoffatom in apicaler Position^[18]. Diese Struktur wird auch in K_2NbF_7 und K_2TaF_7 gefunden. Starke interionische Wechselwirkungen dominieren diese Strukturen^[19].

Experimentelles

$Cs^+MoF_7^-$: Wasserfreies, pulverisiertes CsF reagiert mit einem 5fachen Überschuß an MoF_6 bei 50–60 °C im FEP-Reaktionsrohr zu einem farblosen mikrokristallinen Feststoff. Nichtumgesetztes Hexafluorid wird im Vakuum abgepumpt. Aus CH_3CN kristallisiert bei –40 °C $Cs^+MoF_7^-$ in Form von würfelförmigen Kristallen. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1020.5$ (s), 976 (m), 915 (m), 841.5 (s), 682.5 (sst), 427.5 (s, br), 317.5 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 193.1$. Korrekte Cs, Mo, F -Analyse. Ein Einkristall wurde hier und in allen weiteren Fällen mit einer speziellen Apparatur in Stickstoffatmosphäre auf ein CAD-4-Diffraktometer gebracht und bei –145 °C gemessen, $Mo_{K\alpha}$, Graphitmonochromator. Kristallstruktur: $a = 102.8(2)$ pm, P_3 (Nr. 205), $V = 1167.4(4) \times 10^6$ pm³, 524 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 29 Parameter, $R = 0.037$, $R_w = 0.037$.

$Cs^+WF_7^-$: Herstellung wie $Cs^+MoF_7^-$, Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 984.5$ (m), 712 (sst), 439 (s, br), 323 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 143.9$. Korrekte Cs, W, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 1056.5(4)$ pm, P_3 (Nr. 205), $V = 1179(1) \times 10^6$ pm³, 458 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 29 Parameter, $R = 0.027$, $R_w = 0.022$.

$NO_2^+MoF_7^- \cdot CH_3CN$: MoF_6 und NO_2F reagieren im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei –78 °C zu einem farblosen mikrokristallinen Feststoff. Aus CH_3CN werden farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1022$, 686.5 (st), 662 (ss), 630.5 (s), 514.5 (s), 422.5 (m), 335.5 (s). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 269.67$. Kristallstruktur: $C2/c$: $a = 2592.1(3)$, $b = 521.6(2)$, $c = 1420.4(2)$ pm, $\beta = 116.79(5)^\circ$, $V = 1714.4 \times 10^6$ pm³, 2112 unabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, 136 Parameter, $R = 0.025$, $R_w = 0.021$.

$(CH_3)_4N^+MoF_7^-$: MoF_6 wird in ein FEP-Rohr einkondensiert, das $(CH_3)_4N^+F^-$ [13] partiell gelöst in Acetonitril enthält. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abpumpen des überschüssigen Hexafluorids im Vakuum werden durch langsames Abkühlen der Lösung auf –18 °C farblose, nadelförmige Kristalle erhalten. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 949$ (m), 753.5 (m), 679 (sst), 459.5 (s), 429.5 (s), 320 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 204.1$. Korrekte C, H, N, Mo, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 831.3(2)$, $c = 704.8(2)$ pm, $P4/nmm$ (Nr. 129), $V = 487.1(3) \times 10^6$ pm³, 524 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 33 Parameter, $R = 0.049$, $R_w = 0.044$.

$(CH_3)_4N^+WF_7^-$ wird auf dieselbe Weise hergestellt. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 983.5$ (s), 948.5 (m), 753.5 (m), 707.5 (sst), 683.5 (s), 459.5 (s), 322 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 147.6$. Korrekte C, H, N, W, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 835.1(5)$, $c = 703.6(5)$ pm, $V = 490.8(4) \times 10^6$ pm³, $P4/nmm$ (Nr. 129).

$C_{11}H_{22}N^+MoF_7^-$: 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid [14] reagiert mit einem 2fachen Überschuß an MoF_6 in Acetonitril bei Raumtemperatur. Das nicht umgesetzte Hexafluorid wird im Vakuum abgepumpt. Bei –40 °C kristallisiert das farblose Salz aus. ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 272.05$. Raman (fest): $\tilde{\nu} = 427.5$ (s), 570 (m), 676.5 (sst), 785 (m), 902 (m), 964 (m), 1253.5 (s), 1294 (s), 1377.8 (s), 1466 (s). Korrekte C, H, N, Mo, F -Analyse. Kristallstruktur: $a = 764.5(3)$, $b = 878.4(2)$, $c = 1234.1(3)$ pm, $\alpha = 89.47(2)^\circ$, $\beta = 75.27(2)^\circ$, $\gamma = 79.83(2)^\circ$, $V = 791.0(4) \times 10^6$ pm³, $P1$ 2552 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 253 Parameter, $R = 0.044$, $R_w = 0.034$.

$Cs^+ReOF_6^-$: $ReOF_3$ (erhalten gemäß der Reaktion $2 ReF_3 + SiO_2 \rightarrow 2 ReOF_3 + SiF_4$), reagiert mit CsF innerhalb von 20 h im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 im FEP-Rohr bei 60 °C. Rekristallisation aus Acetonitril bei –40 °C ergibt zartgelb gefärbte Einkristalle. $Cs^+ReOF_6^-$ kristallisiert auch aus Acetonitrillösungen von $Cs^+ReF_6^-$ aus: Die Hydrolyse erfolgt hier langsam durch Spuren von Feuchtigkeit. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 999.5$ (m, ν_{ReO}), 697 (m), 683 (sst), 659 (m), 445 (m), 341.5 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 68.80$ (d), –53 (st, $J_{FF} = 68.4$ Hz). Analyse: Cs : 29.58 (ber. 29.59), F : 25.3 (ber. 25.38). Kristallstruktur: $a = 797.1(1)$, $b = 702.2(2)$, $c = 1063.9(3)$ pm, $\beta = 93.04(2)^\circ$, $V = 594.6(3) \times 10^6$ pm³, $P2_1/c$, 2220 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 82 Parameter, $R = 0.041$, $R_w = 0.038$.

$NO_2^+ReOF_6^-$: Mit einem 2.5fachen Überschuß an NO_2F reagiert ReF_3 bereits bei –78 °C zu einem hellgelben Salz. Nach Abpumpen des NO_2F -Überschusses wird das Salz in wenig CH_3CN gelöst. Einkristalle entstehen durch langsame Hydrolyse beim Abkühlen der Lösung auf –40 °C. Raman (fest): $\tilde{\nu}[cm^{-1}] = 1001$ (m), 988 (s, ν_{ReO}), 702.5 (s), 688 (st), 659.5 (m), 644.5 (m), 450 (m), 419 (s), 342 (s, br). ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = 68.44$ (d), –53.35 (st, $J_{FF} = 65.9$ Hz). Kristallstruktur: $a = 1210.8(1)$, $b = 1007.9(1)$, $c = 1045.9(1)$ pm, $\beta = 115.56$ (6)°, $V = 1152.7(3) \times 10^6$ pm³, $P2_1/c$, 2220 unabhängige Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$, 202 Parameter, $R = 0.035$, $R_w = 0.036$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57737 angefordert werden.

Eingegangen am 1. September, veränderte Fassung am 8. Oktober 1993 [Z 6330]

[1] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526.

[2] T. Vogt, A. N. Futch, J. K. Cockcroft, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 275–279.

- [3] A.-R. Mahjoub, T. Drews, H. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1047–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1036–1039.
- [4] K. O. Christe, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 837–840.
- [5] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 840–841.
- [6] K. O. Christe, D. A. Dixon, A.-R. Mahjoub, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, K. Seppelt, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2696–2706.
- [7] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry in Inorganic Chemistry Concepts*, Vol. 6, Springer, Berlin, **1982**.
- [8] A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 844–845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 876–878.
- [9] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526.
- [10] E. J. Jacob, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2235–2242.
- [11] S. Siegel, D. A. Northrop, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2187–2188.
- [12] G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2170–2175; W. A. Sunder, A. L. Wayda, D. Distefano, W. E. Falconer, J. E. Griffiths, *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 299–325.
- [13] Die Existenz von $NO_2^+MoF_7^-$ wurde anhand von schwingungsspektroskopischen und analytischen Daten vermutet: J. R. Geichman, E. A. Smith, P. R. Ogle, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1012–1015.
- [14] Die Synthese von solvatfreiem 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid wird an anderer Stelle beschrieben: H. Zhang, K. Seppelt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619–7625.
- [16] L. Manojlovic-Muir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 192–195.
- [17] M. G. B. Drews, A. P. Wolters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 457–458.
- [18] L. Amaudet, R. Bougon, B. Buu, M. Lance, M. Nierlich, J. Vignier, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1142–1146.
- [19] J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *61*, 1252–1259; G. M. Brown, L. A. Walker, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 220–229. Die gleiche Einschränkung gilt für die Struktur des $(NH_4)_3ZrF_6$: G. C. Hampson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 2707; H. J. Hurst, J. C. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 417–421, 2136–2137.

Diastereoselektive Synthese von Amino-substituierten Indolizidinen und Chinolizidinen aus Prolinalimin bzw. 2-Piperidincarbaldimin durch intramolekulare Hetero-En-Reaktion**

Sabine Laschat* und Matthias Grehl

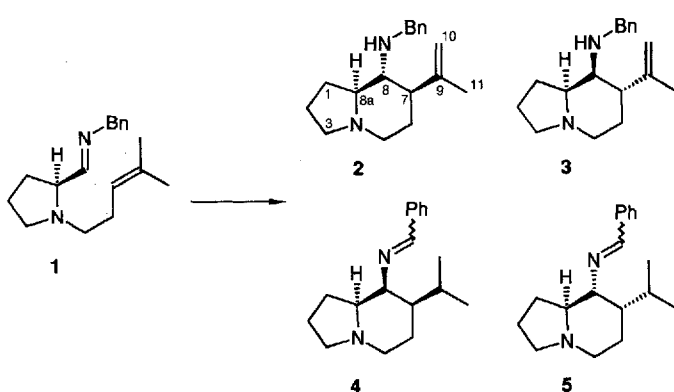
Trotz ihres hohen Synthesepotentials liegt die Hetero-En-Reaktion von nichtaktivierten Iminen^[1–3] im Vergleich zu der seit Jahren intensiv untersuchten Carbonyl-En-Reaktion^[4] im Dornröschenschlaf. Dabei scheint insbesondere die intramolekulare Typ-I-Imino-En-Reaktion^[5] für die Synthese von Alkaloiden geeignet zu sein, da bei dieser Reaktion in einem Schritt stereoselektiv ein Ring gebildet und gleichzeitig zwei benachbarte Stereozentren aufgebaut werden, von denen ein N-Atom gebunden ist. Wir haben uns daher mit der Frage beschäftigt, inwieweit mit solchen Hetero-En-Reaktionen diastereoselektiv substituierte Indolizidine und Chinolizidine hergestellt werden können^[6], insbesondere im Hinblick darauf, daß eine Reihe dieser Alkaloid-Derivate wirksame Glucosidase-Inhibitoren^[7] sind und wegen ihrer Anti-HIV-Aktivität zunehmendes Interesse

[*] Dr. S. Laschat, Dr. M. Grehl
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-48149 Münster
Telefax: Int. + 251/839-772

[**] Diese Arbeit wurde von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung und dem Wissenschaftsministerium Nordrhein-Westfalen (Lise-Meitner-Stipendium für S. L.) gefördert. Wir danken Herrn Dr. Andreas Ruchmann und Frau Karin Busse für ihre Hilfe bei der NMR-spektroskopischen Strukturklärung.

gewinnen^[8]. Im folgenden berichten wir über eine neue formal intramolekulare Lewis-Säure-katalysierte Imino-En-Reaktion zum diastereoselektiven Aufbau von 7-Alkenyl-8-amino-substituierten Indolizidinen und von 2-Alkyl-1-amino-substituierten Chinolizidinen, bei der sich die relative Konfiguration der beiden neugebildeten Stereozentren durch die Wahl der Lewis-Säure steuern läßt.

Bei der Umsetzung von (–)-(S)-N-[N-(4-Methyl-3-pentenyl)-pyrrolidin-2-methyliden]benzylamin **1** mit FeCl₃ entstanden drei stereoisomere Indolizidine im Verhältnis von 90.3:7.0:2.7 (Schema 1, Tabelle 1). Nach chromatographischer Reinigung wurde



Schema 1. Cyclisierung von **1**. Reaktionsbedingungen: 2.5 Äquiv. Lewis-Säure, CH₂Cl₂, Raumtemperatur.

Tabelle 1. Umsetzung von **1** mit Lewis-Säuren [a, b].

Lewis-Säure	t[h]	Produktverhältnis [c]				Ausb. [%]
		2	3	4	5	
FeCl ₃	48	90.3	7.0	2.7	–	62 (2)
TiCl ₄	21.5	1.2	3.7	94.7	0.3	45 (4)

[a] Die Reaktionen wurden mit 2.5 Äquiv. Lewis-Säure in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur durchgeführt. [b] Enantiomerenreinheit der isolierten Produkte **2** und **4**: >98% ee. Zur Bestimmung der ee-Werte siehe Lit. [9]. [c] Isomerenverhältnisse wurden aus den Rohprodukten mit Kapillar-GC bestimmt.

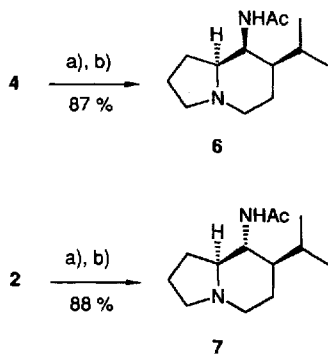
das Hauptprodukt **2** mit einem Enantiomerenüberschuß von >98% isoliert^[9]. Wurde jedoch TiCl₄ als Lewis-Säure verwendet, so drehte sich das Isomerenverhältnis komplett um (Tabelle 1), und es entstand ein weiteres Indolizidin, **5**^[10]. Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse^[11] kann Produkt **2** eindeutig die in Schema 1 gezeigte all-*trans*-Konfiguration zugeordnet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß an

das Indolizidingerüst von **4** an Position 8 ein Benzylidenamino-rest und an Position 7 ein Isopropylrest gebunden ist, aber die eindeutige stereochemische Zuordnung gelang erst nach Überführung von **4** in das N-Acetylderivat **6** (Schema 2). Dazu wurde das Imin **4** zunächst in Gegenwart von PdCl₂ einer Hydrogenolyse unterworfen^[12] und danach mit Acetanhydrid acetyliert. Die aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **6** (Tabelle 2) erhaltenen vicinalen Kopplungskonstanten für H-8 zeigen eindeutig die all-*cis*-Anordnung von H-8a, H-8 und H-7. Bestätigt wird diese

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische und analytische Daten der Indolizidine.

2: ¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃): δ = 7.26–7.16 (m, 5 H; Ph), 4.80 (br. s, 2 H; H-10), 3.84 (d, <i>J</i> = 12.7 Hz, 1 H; H-12a), 3.63 (d, <i>J</i> = 12.7 Hz, 1 H; H-12b), 3.08–3.00 (m, 3 H; H-8, H-8a, NH), 2.34 (dd, <i>J</i> = 10.2, 8.4 Hz, 2 H; H-3 _{ax} , H-5 _{ax}), 2.12–1.87 (m, 3 H), 1.86–1.50 (m, 5 H), 1.50 (s, 3 H; H-12), 0.81 (dd, <i>J</i> = 11.2, 6.5 Hz, 1 H; H-7); ¹³ C-NMR (50 MHz, CDCl ₃): δ = 146.3 (s, C-9), 140.6 (C-7), 128.3 (d, <i>J</i> = 160 Hz, C- <i>o</i> , C- <i>p</i>), 126.8 (C- <i>m</i>), 113.5 (t, <i>J</i> = 155 Hz, C-10), 70.5 (d, <i>J</i> = 134 Hz, C-8a), 60.3 (d, <i>J</i> = 131 Hz, C-8), 53.7 (CH ₂ Ph), 53.1 (C-3), 51.9 (C-5), 51.1 (C-7), 30.4 (t, <i>J</i> = 134 Hz, C-6), 30.1 (C-1), 21.1 (C-2), 18.3 (C-11); GC-MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 270 (7) [<i>M</i> ⁺], 201 (3), 186 (13), 173 (75), 158 (66), 122 (2), 110 (33), 98 (38), 91 (100), 84 (64)
3: GC-MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 270(9) [<i>M</i> ⁺], 201 (3), 186 (14), 173 (78), 158 (85), 122 (10), 110 (35), 98 (38), 91 (100), 84 (68)
4: ¹ H-NMR (300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 8.21 (br. s, 1 H; HC = N), 7.91–7.88 (m, 2 H; H- <i>o</i>), 7.35–7.18 (m, 3 H, H- <i>m</i> , H- <i>p</i>), 3.50 (br. s, 1 H; H-8), 3.39 (ddd, <i>J</i> = 10.6, 4.1, 2.6 Hz, 1 H), 3.13 (dd, <i>J</i> = 10.6, 10.6, 2.3 Hz, 1 H), 2.42 (dddd, <i>J</i> = 12.2, 12.2, 4.0 Hz, 1 H), 2.24–2.15 (m, 2 H), 2.06 (dd, <i>J</i> = 8.7, 8.7 Hz, 1 H), 1.97–1.36 (m, 6 H), 1.29–1.20 (m, 1 H), 0.99 (d, <i>J</i> = 6.8 Hz, 3 H; H-10), 0.93 (d, <i>J</i> = 6.4 Hz, 3 H; H-11); ¹³ C-NMR (75 MHz, C ₆ D ₆): δ = 160.4 (HC = N), 137.0 (C-7), 130.4 (C- <i>m</i>), 128.6 (C- <i>o</i> , C- <i>p</i>), 69.3 (C-8), 68.9 (C-8a), 54.4 (C-3), 53.5 (C-5), 49.2 (C-7), 29.2 (C-9), 26.2 (C-1), 25.7 (C-6), 21.3 (C-2), 21.0 (C-11), 20.3 (C-12); GC-MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 270 (9) [<i>M</i> ⁺], 227 (23), 201 (5), 186 (3), 173 (10), 167 (22), 158 (100), 122 (39), 110 (9), 91 (19), 84 (16)
5: GC-MS (EI, 70 eV): <i>m/z</i> (%): 270 (11) [<i>M</i> ⁺], 227 (21), 201 (4), 186 (2), 173 (12), 167 (22), 158 (100), 122 (38), 110 (10), 91 (21), 84 (28)
6: ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = 7.75 (d, <i>J</i> _{8, NH} = 10.6 Hz, 1 H; NH), 4.63 (ddd, <i>J</i> _{8, NH} = 10.6 Hz, <i>J</i> _{8, 8a} = 2.6, <i>J</i> _{7, 8} = 2.6 Hz, 1 H; H-8), 3.54–3.44 (m, 2 H; H-3 _{ax} , H-5 _{ax}), 2.92 (ddd, <i>J</i> _{1ax, 8a} = 11.9, <i>J</i> _{1ax, 8a} = 6.1, <i>J</i> _{8, 8a} = 2.6 Hz, 1 H; H-8a), 2.62 (ddd, <i>J</i> _{2ax, 3ax} = 11.2, <i>J</i> _{3ax, 3ax} = 9.3, <i>J</i> _{2ax, 3ax} = 8.8 Hz, 1 H; H-3 _{ax}), 2.58 (ddd, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 12.0, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 11.8, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 4.2 Hz, 1 H; H-5 _{ax}), 1.97 (s, 3 H; COCH ₃), 2.04–1.77 (m, 5 H; H-1 _{ax} , H-2, H-6), 1.68 (dddd, <i>J</i> _{1ax, 8a} = 11.8, <i>J</i> _{1ax, 2ax} = 11.8, <i>J</i> _{1ax, 1ax} = 10.6, <i>J</i> _{1ax, 2ax} = 5.3 Hz, 1 H; H-1 _{ax}), 1.39 (dddd, <i>J</i> _{7, 9} = 6.7, <i>J</i> _{9, 10} = 6.7, <i>J</i> _{9, 11} = 6.7, <i>J</i> _{8, 9} = 2.9 Hz, 1 H; H-9), 1.27–1.15 (m, 1 H; H-7), 0.81 (d, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3 H; H-10), 0.78 (d, <i>J</i> = 6.6 Hz, 3 H; H-11); ¹³ C-NMR (50 MHz, CDCl ₃): δ = 171.2 (CO), 69.4 (C-8a), 52.0 (C-3), 51.5 (C-5), 45.4 (C-7), 45.0 (C-8), 28.6 (C-9), 24.0 (C-1), 23.0 (C-6), 22.7 (COCH ₃), 20.5 (C-10, C-11), 19.7 (C-2)
7: ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = 6.18 (d, <i>J</i> _{8, NH} = 10.7 Hz, 1 H; NH), 3.66 (ddd, <i>J</i> _{8, NH} = 10.7, <i>J</i> _{8, 8a} = 10.7, <i>J</i> _{7, 8} = 10.7 Hz, 1 H; H-8), 3.09–2.92 (m, 2 H; H-3 _{ax} , H-5 _{ax}), 2.12 (ddd, <i>J</i> _{2ax, 3ax} = 8.7, <i>J</i> _{2ax, 3ax} = 8.7, <i>J</i> _{3a, 3a} = 8.7 Hz, 1 H; H-3 _{ax}), 1.95 (ddd, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 11.7, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 11.4, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 2.8 Hz, 1 H; H-5 _{ax}), 1.86 (s, 3 H; COCH ₃), 1.85–1.47 (m, 7 H), 1.39 (dddd, <i>J</i> _{6ax, 6ax} = 12.3, <i>J</i> _{6ax, 7} = 12.3, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 11.8, <i>J</i> _{5ax, 6ax} = 4.4 Hz, 1 H; H-6 _{ax}), 1.19–1.11 (m, 1 H; H-7), 0.79 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3 H; H-10), 0.71 (d, <i>J</i> = 6.9 Hz, 3 H; H-11); ¹³ C-NMR (50 MHz, CDCl ₃): δ = 169.6 (CO), 69.3 (C-8a), 54.0 (C-3), 52.0 (C-8), 51.5 (C-5), 47.0 (C-7), 28.4 (C-1), 26.2 (C-9), 23.4 (C-6), 23.2 (COCH ₃), 21.1 (C-10), 20.6 (C-2), 16.2 (C-11)

Zuordnung durch ein NOESY-Experiment, bei dem sowohl ein Kern-Overhauser-Effekt (NOE) zwischen H-8a und H-8 als auch zwischen H-8 und H-7 beobachtet wird. Die Anwendung der gleichen Hydrierungs-/Hydrogenolyse-/Acetylierungssequenz auf **2** lieferte das diastereomere N-Acetylprodukt **7**, dessen vicinale Kopplungskonstanten von H-8 die all-*trans*-Konfiguration von **4** nachwiesen. Obwohl sich die stereochemische Konfiguration der beiden Nebenprodukte **3** und **5** nicht mit Sicherheit klären ließ, wird die gemäß Schema 1 getroffene Zuordnung durch die Massenspektren von **3** und **5** nahegelegt. Das Massenspektrum von **3** weist ein nahezu identisches Fragmentierungsmuster und vergleichbare Intensitäten wie dasjenige von **2** auf; entsprechend ähnelt das Spektrum von **5** sehr stark demjenigen von **4**.

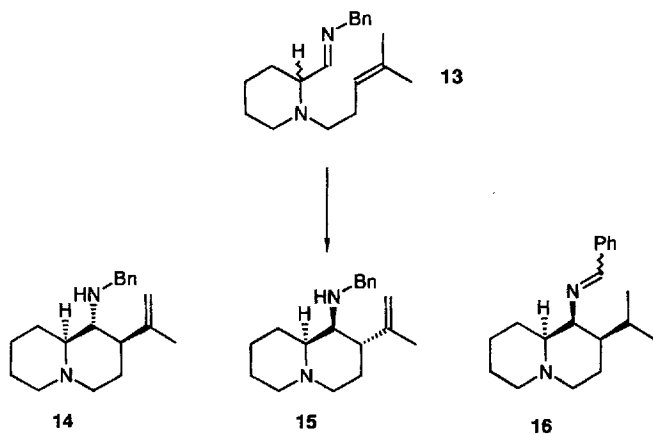


Schema 2. Synthese der N-Acetylindolizidine **6** und **7**. Reaktionsbedingungen: a) 1 Äquiv. PdCl₂, MeOH, 1 atm H₂, 20 °C, 4 h; b) 1.1 Äquiv. Ac₂O, 3 Äquiv. NEt₃, CH₂Cl₂, Rückfluß, 12 h.

Die Bildung der Produkte 2 und 3 läßt sich durch eine intramolekulare Typ-I-Hetero-En-Reaktion (Schema 3) erklären. Auch ein alternativer mehrstufiger Mechanismus ist denkbar, bei dem zunächst ein Angriff des Alkens am primär gebildeten Iminium-Ion 9 unter Bildung der Carbenium-Ionen 10 stattfindet^[14, 15].

Ausgehend von 10 kann dann entweder eine Umprotonierung via 11 stattfinden, die zu den Benzylaminen 2 und 3 führt, oder eine Hydridverschiebung zum Benzyl-Kation 12, aus dem nach Abspaltung der Lewis-Säure die Imine 4 und 5 entstehen. Die Stereochemie der Cyclisierungsprodukte 2–5 kann als Hinweis dafür dienen, daß die konkurrierenden Wege Umprotonierung oder Hydridverschiebung von der relativen Konfiguration an C-7/C-8 des Carbenium-Ions 10 abhängen, d.h. daß nur bei räumlicher Nähe von Benzyl- und Isopropylgruppe C-7/C-8-*cis*) eine Hydridverschiebung begünstigt ist. Jedoch haben wir bisher keine sinnvolle Erklärung, warum die beiden Lewis-Säuren FeCl₃ und TiCl₄ so unterschiedlich hinsichtlich der Stereochemie des Ringschlusses reagieren. Die unterschiedliche Koordinationsgeometrie der beiden Lewis-Säuren kann jedenfalls nicht die Ursache sein, da andere Lewis-Säuren, beispielsweise SnCl₄, ein dem FeCl₃-Fall vergleichbares Isomerenverhältnis liefern.

Eine entsprechende Abhängigkeit der Diastereoselektivität von der eingesetzten Lewis-Säure beobachtet man auch bei der analogen Umsetzung von racemischem Piperidincarbaldimin 13 zu den Chinolizidinen 14–16 (Schema 4). Andere Produkte wur-



Schema 4. Cyclisierung von *rac*-13. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur jeweils ein Enantiomer von 14–16 dargestellt. Reaktionsbedingungen: 2.5 Äquiv. Lewis-Säure, CH₂Cl₂, Raumtemperatur.

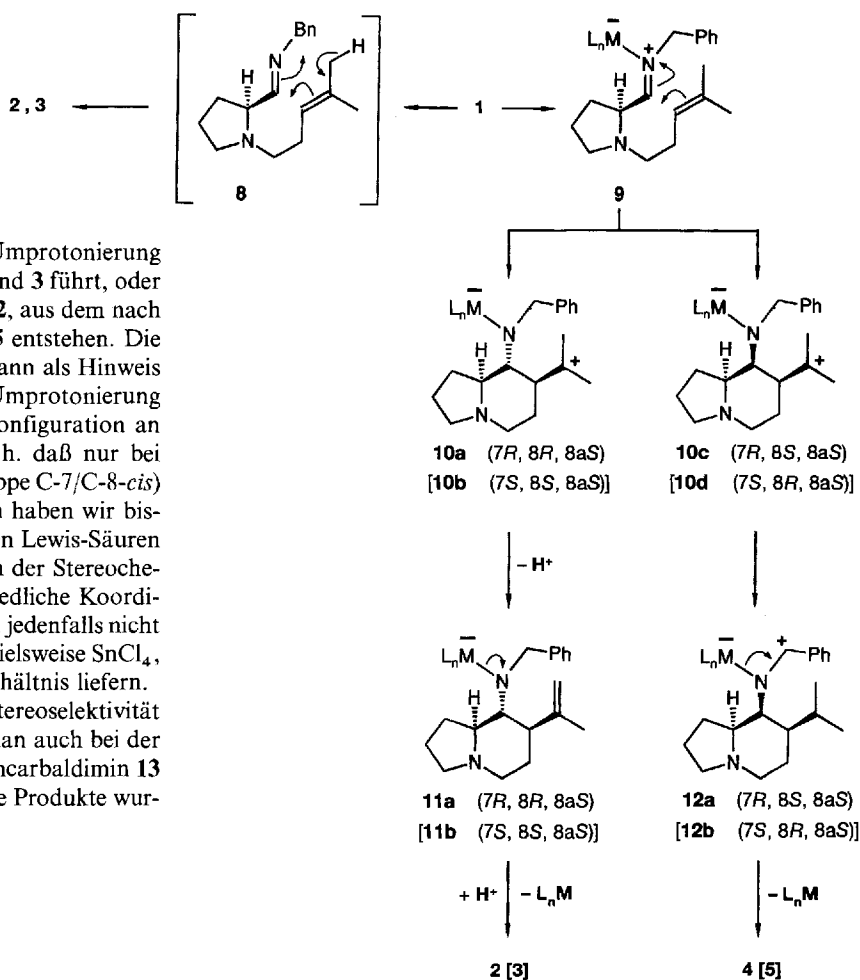
Tabelle 3. Umsetzung von 13 mit Lewis-Säuren [a].

Lewis-Säure	τ [h]	Produktverhältnis [b]			Ausb. [%]
		14	15	16	
FeCl ₃	48	71.6	14.8	13.6	68 (14)
TiCl ₄	48	2.0	1.4	96.6	50 (16)

[a] Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1, Fußnote [a]. [b] Vergleiche Tabelle 1, Fußnote [c].

den nicht beobachtet, und die Diastereoselektivitäten liegen deutlich niedriger als die der entsprechenden Indolizidine (Tabelle 3).

Unabhängig von den oben diskutierten Mechanismen liefert die hier vorgestellte Hetero-En-Reaktion von 1 und 13 einen einfachen und diastereoselektiven Zugang zu α -Amino-funktio-



Schema 3. Mögliche Reaktionsmechanismen für die Produktbildung von 2–5.

nalisierten Indolizidinen bzw. Chinolizidinen, der neue Perspektiven in der Naturstoffsynthese ermöglicht.

Experimentelles

Zu einer eingekühlten Lösung von 1.00 mmol Imin 1 oder 13 in 28 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ wird innerhalb von 30 min 2.50 mmol Lewis-Säure (FeCl₃: 1.0 M Lösung in Et₂O; TiCl₄: 1.0 M Lösung in CH₂Cl₂) zuge tropft und die resultierende Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC-Kontrolle) wird durch Zusatz von 2 N NaOH hydrolysiert und dreimal mit 100 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über MgSO₄ und Einengen wird das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester/Triethylamin 79:16:5) gereinigt.

Eingegangen am 28. August,
veränderte Fassung am 5. November 1993 [Z 6323]

- Übersichten zur En-Reaktion: a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556; b) W. Oppolzer, V. Snieckus, *ibid.* **1978**, *90*, 506 bzw. **1978**, *17*, 476; c) B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1–27.
- Aktivierte, –M-substituierte Imine: a) J. M. Liu, K. Koch, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 167; b) K. Koch, J. M. Liu, F. W. Fowler, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1581; G. E. Keck, R. R. Webb, J. B. Yates, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4007; d) D. M. Tschaen, E. Turos, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 5058; c) K. Mikami, M. Kaneko, T. Yajima, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4841; f) L. F. Tietze, M. Bratz, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 997; g) L. F. Tietze, M. Bratz, M. Praetor, *ibid.* **1989**, *122*, 1955; h) L. F. Tietze, M. Bratz, *Synthesis* **1989**, 439; i) *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 559.
- Nichaktivierte Imine: a) G. Demailly, G. Solladie, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1885; b) *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3102; c) J. Cossy, A. Bouzide, M. Pfau, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4883.
- Übersichten: a) K. Mikami, M. Terada, S. Narisawa, T. Nakai, *Synlett* **1992**, 255; b) K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1021; c) B. B. Snider in

- Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, 1991, S. 527–561.
- [5] Klassifizierung von En-Reaktionen (Typ I–IV) laut: D. F. Taber, *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin, 1984, S. 61–94.
- [6] Bisher wurde nur kurz über eine Synthese von Indolizidinen durch intramolekulare Carbonyl-En-Reaktion berichtet: S. Y. Dike, M. Mahalingam, A. Kumar, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 4641.
- [7] Übersichten: a) L. E. Fellows, G. W. J. Fleet in *Natural Products Isolation* (Hrsg.: G. H. Wafman, R. Cooper), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 539–559; b) A. D. Elbein, R. J. Molyneux, *Alkaloids: Chem. Biol. Perspect.* 1987, 5, 1.
- [8] a) B. D. Walker, M. Kowalski, W. C. Goh, K. Kozarsky, M. Krieger, C. Rosen, L. Rohrschneider, W. A. Haseltine, J. Sodroski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1987, 84, 8120; b) A. Karpas, G. W. J. Fleet, R. A. Dwek, S. Petrusson, S. K. Namgoong, N. G. Ramsden, G. S. Jacob, T. W. Rademacher, *ibid.* 1988, 85, 9229; c) D. C. Montefiori, W. E. Robinson, W. M. Mitchel, *ibid.* 1988, 85, 9248; d) P. S. Sunkara, D. L. Taylor, M. S. Kang, T. L. Bowlin, P. S. Liu, A. S. Tysms, A. Sjoerdsma, *Lancet* 1989, 1206; A. S. Tysms, E. M. Berri, T. A. Ryder, R. J. Nash, M. P. Hegarty, D. L. Taylor, M. A. Mobberley, J. M. Davis, E. A. Bell, D. J. Jeffries, D. Taylor-Robinson, L. E. Fellows, *ibid.* 1987, 1025.
- [9] Die Enantiomerenreinheit der Produkte 2 und 4 (jeweils >98% ee) wurde unter Verwendung von einem Moläquivalent (–)-(R)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol im 200 MHz-¹H-NMR-Spektrum bestimmt nach: W. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 384.
- [10] Die isolierten Produkte 2 oder 4 epimerisieren beim erneuten Umsetzen mit 2.5 Äquiv. Lewis-Säure in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur nicht. Nach mehr als 4 h Reaktionszeit wird jedoch eine zunehmende Zersetzung unter Bildung von Benzylamin im Gaschromatogramm beobachtet. Der gleiche Effekt tritt bei deutlich verlängerten Reaktionszeiten beim Benzylimin 1 auf.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von 2: C₁₈H₂₆N₂, farblos, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, Nr. 19, a = 5.566(2), b = 32.751(14), c = 8.948(4) Å, α = β = γ = 90.0°, V = 1631(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.101 g cm⁻³, μ = 0.6 cm⁻¹, MoKα-Strahlung (Graphit-Monochromator); 2773 unabhängige Reflexe, beobachtet 1387, R = 0.065, wR² = 0.1724; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [13]); Verfeinerung von 181 Parametern nach F² (SHELXL-93). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57921 angefordert werden.
- [12] T. Kaseda, T. Kikuchi, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 4539.
- [13] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Clarendon, Oxford, 1985, S. 175.
- [14] In vergleichbaren Imino-En-Reaktionen wurde von Tietze et al. ein kationischer Prozeß nachgewiesen (vgl. dazu Lit. [2f–i]).
- [15] Vergleiche Cyclisierungsreaktionen von Acyliminium-Ionen mit Allyl/Vinylsilanen: a) W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 1985, 41, 4367; b) H. Hiemstra, H. P. Fortgens, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 3155; c) C. Flann, T. C. Malone, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6097; d) P. A. Grieco, W. F. Fobare, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 5067; e) S. D. Larsen, P. A. Grieco, W. F. Fobare, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3512; f) L. F. Tietze, J. R. Wünsch, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1697; g) L. F. Tietze, J. R. Wünsch, M. Noltemeyer, *Tetrahedron* 1992, 48, 2081.

Neuartige Trimerisierung von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Rutheniumkomplexen**

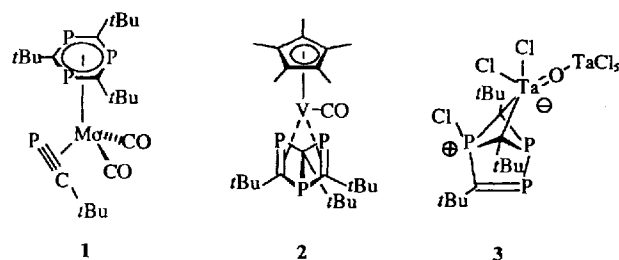
Peter B. Hitchcock, Cameron Jones und John F. Nixon*

Obwohl die Oligomerisierung von Phosphaalkinen an Übergangsmetallzentren ein aktuelles Forschungsgebiet ist^[1], wurden bislang nur wenige Komplexe mit einer koordinierten trimeren Phosphaalkeneinheit beschrieben. Dazu zählen der Molybdänkomplex 1 mit 1,3,5-Triphosphabenzol als Liganden^[2], der Vanadiumkomplex 2 mit gebundenem Dewar-Triphosphabenzol^[3]

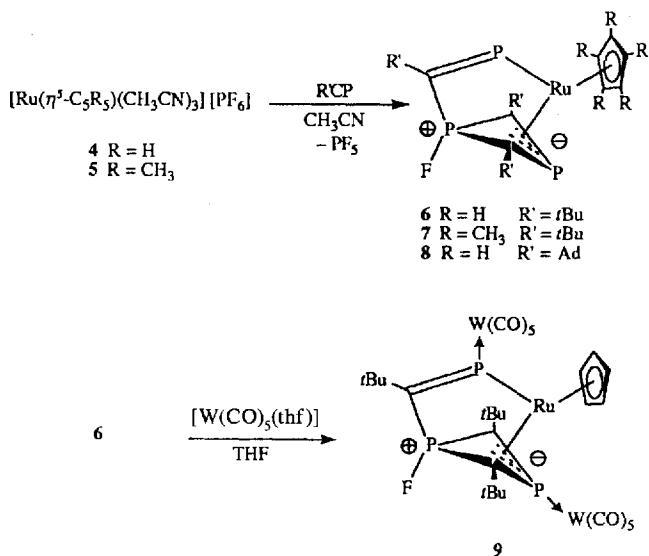
* Prof. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. C. Jones
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 273/67 71 96

** Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.

und der ungewöhnliche Tantalkomplex 3^[4]. Die für 1 vorgeschlagene Struktur konnte jedoch von anderen Arbeitsgruppen nicht bestätigt werden. Wir beschreiben hier einen neuen Strukturtyp von trimeren Phosphaalkinen mit einer erstmals beobachteten 2-Phosphaallyleinheit, die η³ und η¹ an zwei unterschiedliche Metallzentren koordinieren kann.



Die Umsetzungen der ionischen Rutheniumkomplexe 4 und 5^[5] mit R'C≡P^[6] [R' = *t*Bu oder Adamantyl (Ad)] liefern die neutralen gelben Komplexe 6–8 (Schema 1), die durch Umkristallisieren oder, wie im Fall von 6 und 7, durch Sublimieren (10⁻³ mbar, 100 bzw. 130 °C) gereinigt werden können. Bei Raumtemperatur reagiert 6 leicht mit zwei Äquivalenten [W(CO)₅(thf)] zu orangen Kristallen von 9.



Schema 1. Synthese der Verbindungen 6–9.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[7] kann 6 als Verbindung mit einer Metallphosphaalkeneinheit (Ru-P3-C11), die über ein Fluor-substituiertes Phosphoniumzentrum (P2) an einen viergliedrigen P₂C₂-Ring gebunden ist, betrachtet werden (Abb. 1). Die positive Ladung am Phosphoniumzentrum wird durch die über die Atome C1-P1-C2 delokalisierte negative Ladung ausgeglichen. Diese neuartige 2-Phosphaallyleinheit kann als 4-Elektronendonator für das Ru^{II}-Zentrum fungieren.

Komplex 6 kristallisiert mit fünf unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei sich diese in bezug auf die Geometrie nicht signifikant unterscheiden. Aufgrund des Allylcharakters der C1-P1-C2-Einheit ist der viergliedrige Ring beträchtlich verdreht; der Diederwinkel zwischen den beiden PC₂-Ebenen beträgt 25.7(7)°. Dieser Winkel ähnelt demjenigen zwischen den entsprechenden Ebenen in [Mo(η⁵-C₉H₇)(CO)₂(η³-