

so entsteht überraschenderweise ein überdachtes trigonales Prisma mit dem Stickstoffatom in apicaler Position<sup>[18]</sup>. Diese Struktur wird auch in K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub> und K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub> gefunden. Starke interiörische Wechselwirkungen dominieren diese Strukturen<sup>[19]</sup>.

### Experimentelles

Cs<sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup>: Wasserfreies, pulverisiertes CsF reagiert mit einem 5fachen Überschuß an MoF<sub>6</sub> bei 50–60 °C im FEP-Reaktionsrohr zu einem farblosen mikrokristallinen Feststoff. Nichtumgesetztes Hexafluorid wird im Vakuum abgepumpt. Aus CH<sub>3</sub>CN kristallisiert bei –40 °C Cs<sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup> in Form von würfelförmigen Kristallen. Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1020.5 (s), 976 (m), 915 (m), 841.5 (s), 682.5 (sst), 427.5 (s, br), 317.5 (s, br). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 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<sub>Kα</sub>, Graphitmonochromator. Kristallstruktur:  $a$  = 102.8(2) pm,  $P\bar{a}3$  (Nr. 205),  $V$  = 1167.4(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 524 unabhängige Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 29 Parameter,  $R$  = 0.037,  $R_w$  = 0.037.

Cs<sup>+</sup>WF<sub>7</sub><sup>-</sup>: Herstellung wie Cs<sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup>, Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 984.5 (m), 712 (sst), 439 (s, br), 323 (s, br). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 143.9. Korrekte Cs,W,F-Analyse. Kristallstruktur:  $a$  = 1056.5(4) pm,  $P\bar{a}3$  (Nr. 205),  $V$  = 1179(1)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 458 unabhängige Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 29 Parameter,  $R$  = 0.027,  $R_w$  = 0.022.

NO<sub>2</sub><sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup> · CH<sub>3</sub>CN: MoF<sub>6</sub> und NO<sub>2</sub>F reagieren im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei –78 °C zu einem farblosen mikrokristallinen Feststoff. Aus CH<sub>3</sub>CN werden farblose, nadelförmige Einkristalle erhalten. Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1022, 686.5 (st), 662 (ss), 630.5 (s), 514.5 (s), 422.5 (m), 335.5 (s). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 269.67. Kristallstruktur:  $C2/c$ :  $a$  = 2592.1(3),  $b$  = 521.6(2),  $c$  = 1420.4(2) pm,  $\beta$  = 116.79(5)°,  $V$  = 1714.4  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 2112 unabhängige Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ , 136 Parameter,  $R$  = 0.025,  $R_w$  = 0.021.

(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup>: MoF<sub>6</sub> wird in ein FEP-Rohr einkondensiert, das (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>F<sup>-</sup> [13] partiell gelöst in Acetonitril enthält. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abpumpen des überschüssigen Hexafluorids im Vakuum werden durch langsame Abkühlung der Lösung auf –18 °C farblose, nadelförmige Kristalle erhalten. Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 949 (m), 753.5 (m), 679 (sst), 459.5 (s), 429.5 (s), 320 (s, br). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 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)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 524 unabhängige Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 33 Parameter,  $R$  = 0.049,  $R_w$  = 0.044.

(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>WF<sub>7</sub><sup>-</sup> wird auf dieselbe Weise hergestellt. Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 983.5(s), 948.5 (m), 753.5 (m), 707.5 (sst), 683.5 (s), 459.5 (s), 322 (s, br). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 147.6. Korrekte C,H,N,W,F-Analyse. Kristallstruktur:  $a$  = 835.1(5),  $c$  = 703.6(5) pm,  $V$  = 490.8(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $P4/nmm$  (Nr. 129).

C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>N<sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup>: 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidiniumfluorid [14] reagiert mit einem 2fachen Überschuß an MoF<sub>6</sub> in Acetonitril bei Raumtemperatur. Das nicht umgesetzte Hexafluorid wird im Vakuum abgepumpt. Bei –40 °C kristallisiert das farblose Salz aus. <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 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),  $\beta$  = 75.27(2),  $\gamma$  = 79.83(2)°,  $V$  = 791.0(4)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $P\bar{I}$  2552 unabhängige Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 253 Parameter,  $R$  = 0.044,  $R_w$  = 0.034.

Cs<sup>+</sup>ReOF<sub>6</sub><sup>-</sup>: ReOF<sub>6</sub><sup>-</sup> (erhalten gemäß der Reaktion 2 ReF<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> → 2ReOF<sub>5</sub> + SiF<sub>4</sub>), 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<sup>+</sup>ReOF<sub>6</sub><sup>-</sup> kristallisiert auch aus Acetonitrillösungen von Cs<sup>+</sup>ReF<sub>6</sub><sup>-</sup> aus: Die Hydrolyse erfolgt hier langsam durch Spuren von Feuchtigkeit. Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 999.5 (m,  $\nu_{REO}$ ), 697 (m), 683 (sst), 659 (m), 445 (m), 341.5 (s, br). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 68.80 (d) – 53 (st,  $J_{RF}$  = 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)°,  $V$  = 594.6(3)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $P2_1/c$ , 2220 unabhängige Reflexe mit  $F \geq 3\sigma(F)$ , 82 Parameter,  $R$  = 0.041,  $R_w$  = 0.038.

NO<sub>2</sub><sup>+</sup>ReOF<sub>6</sub><sup>-</sup>: Mit einem 2.5fachen Überschuß an NO<sub>2</sub>F reagiert ReF<sub>6</sub><sup>-</sup> bereits bei –78 °C zu einem hellgelben Salz. Nach Abpumpen des NO<sub>2</sub>F-Überschusses wird das Salz in wenig CH<sub>3</sub>CN gelöst. Einkristalle entstehen durch langsame Hydrolyse beim Abkühlen der Lösung auf –40 °C. Raman (fest):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 1001 (m, 988 (s,  $\nu_{REO}$ ), 702.5 (s), 688 (st), 659.5 (m), 644.5 (m), 450 (m), 419 (s), 342 (s, br)). <sup>19</sup>F-NMR (CH<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 68.44 (d), – 53.35 (st,  $J_{RF}$  = 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)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $P2_1/c$ , 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]

- [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<sub>2</sub><sup>+</sup>MoF<sub>7</sub><sup>-</sup> 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>7</sub>; 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<sup>[1–3]</sup> im Vergleich zu der seit Jahren intensiv untersuchten Carbonyl-En-Reaktion<sup>[4]</sup> im Dornröschenschlaf. Dabei scheint insbesondere die intramolekulare Typ-I-Imino-En-Reaktion<sup>[5]</sup> für die Synthese von Alkaloiden geeignet zu sein, da bei dieser Reaktion in einem Schritt stereo-selektiv ein Ring gebildet und gleichzeitig zwei benachbarte Stereozentren aufgebaut werden, von denen an eines 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<sup>[6]</sup>, insbesondere im Hinblick darauf, daß eine Reihe dieser Alkaloid-Derivate wirksame Glucosidase-Inhibitoren<sup>[7]</sup> 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 Alfried-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 Strukturaufklärung.

gewinnen<sup>[8]</sup>. 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)bzyllamin **1** mit  $\text{FeCl}_3$  entstanden drei stereoisomere Indolizidine im Verhältnis von 90.3:7.0:2.7 (Schema 1, Tabelle 1). Nach chromatographischer Reinigung wurde

das Indolizidingerüst von **4** an Position 8 ein Benzylidenaminorest und an Position 7 ein Isopropylrest gebunden ist, aber die eindeutige stereochemische Zuordnung gelang erst nach Überführung von **4** in das *N*-Acetyl derivat **6** (Schema 2). Dazu wurde das Imin **4** zunächst in Gegenwart von  $\text{PdCl}_2$  einer Hydrogenolyse unterworfen<sup>[12]</sup> und danach mit Acetanhydrid acetyliert. Die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -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.

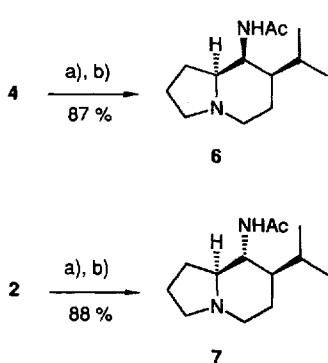
2:	$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.26 - 7.16$ (m, 5 H; Ph), 4.80 (br. s, 2 H; H-10), 3.84 (d, $J = 12.7$ Hz, 1 H; H-12a), 3.63 (d, $J = 12.7$ Hz, 1 H; H-12b), 3.08 - 3.00 (m, 3 H; H-8, H-8a, NH), 2.34 (dd, $J = 10.2, 8.4$ Hz, 2 H; H-3äq, H-5äq), 2.12 - 1.87 (m, 1 H), 1.86 - 1.50 (m, 5 H), 1.50 (s, 3 H; H-12), 0.81 (dd, $J = 11.2, 6.5$ Hz, 1 H; H-7); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 146.3$ (s, C-9), 140.6 (C-i), 128.3 (d, $J = 160$ Hz, C-o, C-p), 126.8 (C-m), 113.5 (t, $J = 155$ Hz, C-10), 70.5 (d, $J = 134$ Hz, C-8a), 60.3 (d, $J = 131$ Hz, C-8), 53.7 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 53.1 (C-3), 51.9 (C-5), 51.1 (C-7), 30.4 (t, $J = 134$ Hz, C-6), 30.1 (C-1), 21.1 (C-2), 18.3 (C-11); GC-MS (EI, 70 eV): $m/z$ (%): 270 (7) [ $M^+$ ], 201 (3), 186 (13), 173 (75), 158 (66), 122 (2), 110 (33), 98 (38), 91 (100), 84 (64)
3:	$^1\text{H-NMR}$ (70 eV): $m/z$ (%): 270(9) [ $M^+$ ], 201 (3), 186 (14), 173 (78), 158 (85), 122 (10), 110 (35), 98 (38), 91 (100), 84 (68)
4:	$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 8.21$ (br. s, 1 H; HC = N), 7.91 - 7.88 (m, 2 H; H-o), 7.35 - 7.18 (m, 3 H, H-m, H-p), 3.50 (br. s, 1 H; H-8), 3.39 (ddd, $J = 10.6, 4.1$ , 2.6 Hz, 1 H), 3.13 (ddd, $J = 10.6, 10.6, 2.3$ Hz, 1 H), 2.42 (dd, $J = 12.2, 12.2, 12.2$ , 4.0 Hz, 1 H), 2.24 - 2.15 (m, 2 H), 2.06 (dd, $J = 8.7, 8.7$ Hz, 1 H), 1.97 - 1.36 (m, 6 H), 1.29 - 1.20 (m, 1 H), 0.99 (d, $J = 6.8$ Hz, 3 H; H-10), 0.93 (d, $J = 6.4$ Hz, 3 H; H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = 160.4$ (HC = N), 137.0 (C-i), 130.4 (C-m), 128.6 (C-o, C-p), 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): $m/z$ (%): 270 (9) [ $M^+$ ], 227 (23), 201 (5), 186 (3), 173 (10), 167 (22), 158 (100), 122 (39), 110 (9), 91 (19), 84 (16)
5:	$^1\text{H-NMR}$ (70 eV): $m/z$ (%): 270 (11) [ $M^+$ ], 227 (21), 201 (4), 186 (2), 173 (12), 167 (22), 158 (100), 122 (38), 110 (10), 91 (21), 84 (28)
6:	$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.75$ (d, $J_{8,\text{NH}} = 10.6$ Hz, 1 H; NH), 4.63 (ddd, $J_{8,\text{NH}} = 10.6$ Hz, $J_{8,\text{s}a} = 2.6$ , $J_{7,\text{s}a} = 2.6$ Hz, 1 H; H-8), 3.54 - 3.44 (m, 2 H; H-3äq, H-5äq), 2.92 (ddd, $J_{1\text{ax},\text{s}a} = 11.9$ , $J_{1\text{eq},\text{s}a} = 6.1$ , $J_{8,\text{s}a} = 2.6$ Hz, 1 H; H-8a), 2.62 (ddd, $J_{2\text{ax},\text{s}a} = 11.2$ , $J_{3\text{ax},\text{s}a} = 9.3$ , $J_{2\text{ax},\text{3ax}} = 8.8$ Hz, 1 H; H-3ax), 2.58 (dd, $J_{5\text{ax},\text{6ax}} = 12.0$ Hz, $J_{5\text{ax},\text{5ax}} = 11.8$ , $J_{5\text{ax},\text{6ax}} = 4.2$ Hz, 1 H; H-5ax), 1.97 (s, 3 H; COCH <sub>3</sub> ), 2.04 - 1.77 (m, 5 H; H-1äq, H-2, H-6), 1.68 (dd, $J_{1\text{ax},\text{s}a} = 11.8$ , $J_{1\text{ax},\text{2ax}} = 11.8$ , $J_{1\text{ax},\text{1äq}} = 10.6$ , $J_{1\text{ax},\text{2ax}} = 5.3$ Hz, 1 H; H-1ax), 1.39 (ddd, $J_{9,\text{9}} = 6.7$ , $J_{9,\text{10}} = 6.7$ , $J_{9,\text{11}} = 6.7$ , $J_{8,\text{9}} = 2.9$ Hz, 1 H; H-9), 1.27 - 1.15 (m, 1 H; H-7), 0.81 (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H; H-10), 0.78 (d, $J = 6.6$ Hz, 3 H; H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 171.2$ (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 <sub>3</sub> ), 20.5 (C-10, C-11), 19.7 (C-2)
7:	$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 6.18$ (d, $J_{8,\text{NH}} = 10.7$ Hz, 1 H; NH), 3.66 (ddd, $J_{8,\text{NH}} = 10.7$ , $J_{8,\text{s}a} = 10.7$ , $J_{7,\text{s}a} = 10.7$ Hz, 1 H; H-8), 3.09 - 2.92 (m, 2 H; H-5äq, H-3äq), 2.12 (ddd, $J_{2\text{ax},\text{3ax}} = 8.7$ , $J_{2\text{ax},\text{3ax}} = 8.7$ , $J_{3\text{ax},\text{3ax}} = 8.7$ Hz, 1 H; H-3ax), 1.95 (ddd, $J_{5\text{ax},\text{6ax}} = 11.7$ , $J_{5\text{ax},\text{5ax}} = 11.4$ , $J_{5\text{ax},\text{6ax}} = 2.8$ Hz, 1 H; H-5ax), 1.86 (s, 3 H; COCH <sub>3</sub> ), 1.85 - 1.47 (m, 7 H), 1.39 (ddd, $J_{6\text{ax},\text{6ax}} = 12.3$ , $J_{6\text{ax},\text{7}} = 12.3$ , $J_{5\text{ax},\text{6ax}} = 11.8$ , $J_{5\text{ax},\text{6ax}} = 4.4$ Hz, 1 H; H-6ax), 1.19 - 1.11 (m, 1 H; H-7), 0.79 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H; H-10), 0.71 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H; H-11); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 169.6$ (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 <sub>3</sub> ), 21.1 (C-10), 20.6 (C-2), 16.2 (C-11)

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

Lewis-Säure	Produktverhältnis [c]	Ausb. [%]			
		2	3	4	5
$\text{FeCl}_3$	48	90.3	7.0	2.7	-
$\text{TiCl}_4$	21.5	1.2	3.7	94.7	0.3

[a] Die Reaktionen wurden mit 2.5 Äquiv. Lewis-Säure in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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<sup>[9]</sup>. Wurde jedoch  $\text{TiCl}_4$  als Lewis-Säure verwendet, so drehte sich das Isomerenverhältnis komplett um (Tabelle 1), und es entstand ein weiteres Indolizidin, **5**<sup>[10]</sup>. Aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[11]</sup> kann Produkt **2** eindeutig die in Schema 1 gezeigte all-*trans*-Konfiguration zugeordnet werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß an



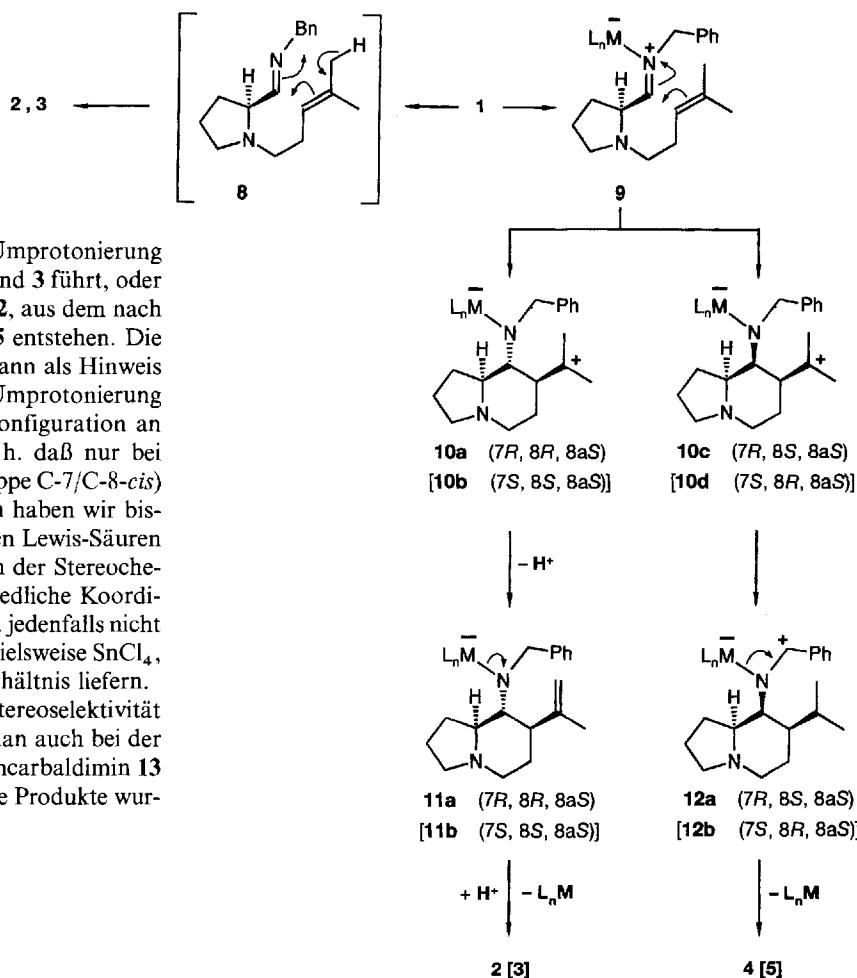
Schema 2. Synthese der *N*-Acetyl-indolizidine **6** und **7**. Reaktionsbedingungen: a) 1 Äquiv.  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{MeOH}$ , 1 atm  $\text{H}_2$ , 20 °C, 4 h; b) 1.1 Äquiv.  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 3 Äquiv.  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Rückfluß, 12 h.

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**.

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 des Carbenium-Ionen **10** stattfindet<sup>[14, 15]</sup>.

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  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{TiCl}_4$  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  $\text{SnCl}_4$ , in dem  $\text{FeCl}_3$ -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 3. Mögliche Reaktionsmechanismen für die Produktbildung von **2–5**.

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

#### Experimentelles

Zu einer eiskühlten Lösung von 1.00 mmol Imin **1** oder **13** in 28 mL wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird innerhalb von 30 min 2.50 mmol Lewis-Säure ( $\text{FeCl}_3$ : 1.0 M Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$ ;  $\text{TiCl}_4$ : 1.0 M Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zugetropft 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  und Einengen wird das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Essigester/Triethylamin 79:16:5) gereinigt.

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

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,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur.

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

Lewis-Säure	<i>t</i> [h]	Produktverhältnis [b]			Ausb. [%]
		<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	
$\text{FeCl}_3$	48	71.6	14.8	13.6	68 ( <b>14</b> )
$\text{TiCl}_4$	48	2.0	1.4	96.6	50 ( <b>16</b> )

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

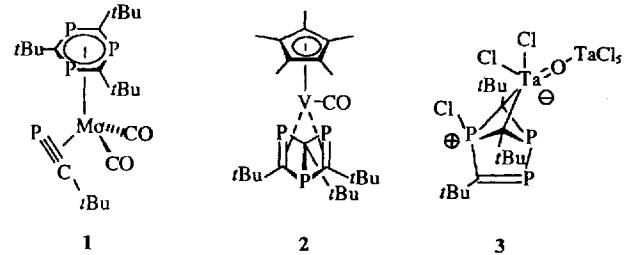
den nicht beobachtet, und die Diastereoselektivitäten liegen deutlich niedriger als die der entsprechenden Indolizidine (Tabelle 3).

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

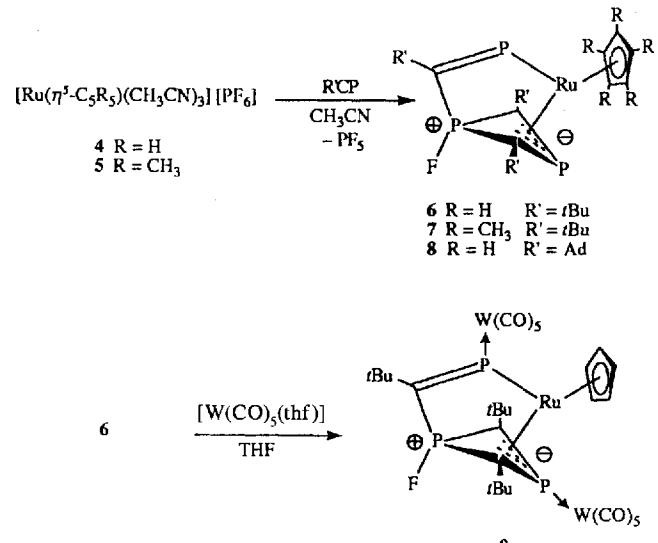
- [1] Übersichten zur En-Reaktion: a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556; b) W. Oppolzer, V. Snieckus, *ibid.* **1978**, *90*, 506 bzw. **1978**, *17*, 476; c) B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1–27.
- [2] 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; e) 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.
- [3] 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.
- [4] 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, *Intromolecular 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. Tym, A. Sjoerdsema, *Lancet* 1989, 1206; A. S. Tym, E. M. Berri, T. A. Ryder, R. J. Nash, M. P. Hegarty, D. L. Taylor, M. A. Mohberley, 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-trifluorethan im 200 MHz-<sup>1</sup>H-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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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**:  $C_{18}H_{26}N_2$ , farblos, orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , Nr. 19,  $a = 5.566(2)$ ,  $b = 32.751(14)$ ,  $c = 8.948(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 1631(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.101 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ , Mo $K_\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator); 2773 unabhängige Reflexe, beobachtet 1387,  $R = 0.065$ ,  $wR^2 = 0.1724$ ; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [13]); Verfeinerung von 181 Parametern nach  $F^2$  (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 Acyliuminium-Ionen mit Allyl/Vinyllanen: 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.

und der ungewöhnliche Tantalkomplex **3**<sup>[4]</sup>. Die für **1** vorgeschlagene Struktur konnte jedoch von anderen Arbeitsgruppen nicht bestätigt werden. Wir beschreiben hier einen neuen Strukturtyp von trimeren Phosphaalkinen mit einer erstmal beobachteten 2-Phosphaallyleinheit, die  $\eta^3$  und  $\eta^1$  an zwei unterschiedliche Metallzentren koordinieren kann.



Die Umsetzungen der ionischen Rutheniumkomplexe **4** und **5**<sup>[5]</sup> mit  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{P}^{\ddagger}$  [ $\text{R}' = \text{tBu}$  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  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  zu orangen Kristallen von **9**.



Schema 1. Synthese der Verbindungen **6**–**9**.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse<sup>[7]</sup> kann **6** als Verbindung mit einer Metalliphosphaalkeneinheit ( $\text{Ru}-\text{P}_3-\text{C}_{11}$ ), die über ein Fluor-substituiertes Phosphoniumzentrum ( $\text{P}_2$ ) an einen viergliedrigen  $\text{P}_2\text{C}_2$ -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  $\text{Ru}^{II}$ -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 verdrillt; der Diederwinkel zwischen den beiden  $\text{PC}_2$ -Ebenen beträgt 25.7(7)°. Dieser Winkel ähnelt demjenigen zwischen den entsprechenden Ebenen in  $[\text{Mo}(\eta^5-\text{C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2(\eta^3-$

## 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<sup>[1]</sup>, wurden bislang nur wenige Komplexe mit einer koordinierten trimeren Phosphaalkineinheit beschrieben. Dazu zählen der Molybdänkomplex **1** mit 1,3,5-Triphosphabenzol als Liganden<sup>[2]</sup>, der Vanadiumkomplex **2** mit gebundenem Dewar-Triphosphabenzol<sup>[3]</sup>

[\*] 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. +273/677196

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