

die hohe Chemoselektivität unseres Zugangs zur Radikalchemie.^[7] Schutzgruppen, die unter basischen Bedingungen wandern können, z.B. Pivaloyl (Piv), Tosyl (Ts) und *tert*-Butyldiphenylsilyloxy (TBDPSO), wandern hier nicht, selbst wenn dies wie beim TBDPS-Ether kinetisch günstig ist.^[15] Ebenso wurde keine Tosylat-Eliminierung festgestellt. Die Alkohole können zwar auch durch Hydroborierung und Oxidation erhalten werden, doch ist die hier beschriebene Methode überlegen, da entfernte Doppelbindungen und Ketone toleriert werden.^[16] So findet die Hydroborierung von 2-Methyl-1,11-dodecadien bevorzugt an der weniger substituierten Doppelbindung statt und ist damit komplementär zu unserer Reaktion (Nr. 4).^[17]

Die reduktive Öffnung von Epoxiden mit nachfolgender Abstraktion eines Wasserstoffatoms sowie inter- oder intramolekularer C-C-Verknüpfung kann also effizient von Titanocendichlorid katalysiert werden, sofern Collidinhydrochlorid als Säure zur Protonierung der Ti-O-Bindung und Mangan oder Zink als Reduktionsmittel in stöchiometrischen Mengen verwendet werden.

Experimentelles

Alle neuen Verbindungen wurden wie üblich charakterisiert.

Synthese von Cyclododecanol: Eine Suspension von Collidinhydrochlorid (197 mg, 1.25 mmol), Titanocendichlorid (12.4 mg, 0.05 mmol), Mangan (60.0 mg, 1.1 mmol), 1,4-Cyclohexadien (425 µL, 4.5 mmol) und Cyclododecenoxid (182 mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) wird bei Raumtemperatur 32 h gerührt. Nach Aufarbeitung durch Extraktion (5 mL 2 M HCl, 2 × 20 mL H₂O) und Chromatographie an SiO₂ (Diethylether/Petrolether 1/3) wird Cyclododecanol (153 mg, 0.83 mmol) in 83 % Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 18. Juli 1997 [Z10701]

Stichwörter: Chemoselektivität • Epoxide • Homogene Katalyse • Radikalreaktionen • Regioselektivität

- [1] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; b) W. B. Motherwell, D. Crich, *Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1991**.
- [2] a) A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, A. K. Serelis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 482; b) W. Smadja, *Synlett* **1994**, 1; D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [3] a) A. Gansäuer, *Chem. Commun.* **1997**, 457; b) *Synlett* **1997**, 363.
- [4] a) W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561; b) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *ibid.* **1989**, *111*, 4525; c) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, M. S. Beattie, *ibid.* **1990**, *112*, 6408; d) T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *ibid.* **1994**, *116*, 986.
- [5] A. S. Rao in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 7 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 358–375.
- [6] J. Aubé in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 819–834.
- [7] J. O. Metzger, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. ed.** 1952–, Vol. E19a/1, S. 147–168.
- [8] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965.
- [9] M. L. H. Green, C. R. Lucas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1000.
- [10] A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468.
- [11] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2533, 12349.
- [12] *Handbook of Chemistry and Physics*, 66. Aufl. (Hrsg.: R. C. Weast), CRC, Boca Raton, FL, **1985**, D159–D161.
- [13] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, R. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 375.
- [14] G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29.

- [15] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**, S. 83, S. 98.
- [16] a) H. C. Brown, P. Heim, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1637; b) E.-I. Negishi in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 255; c) H. Molin, B. G. Pring, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 677.
- [17] J. A. Soderquist in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: L. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 622–630.

Zur Herstellung von Lithiumoligosiloxan-aluminaten und zur Säurestärke von OH-Gruppen in einem molekularen Alumooligosiloxan

Michael Veith,* Maria Jarczyk und Volker Huch

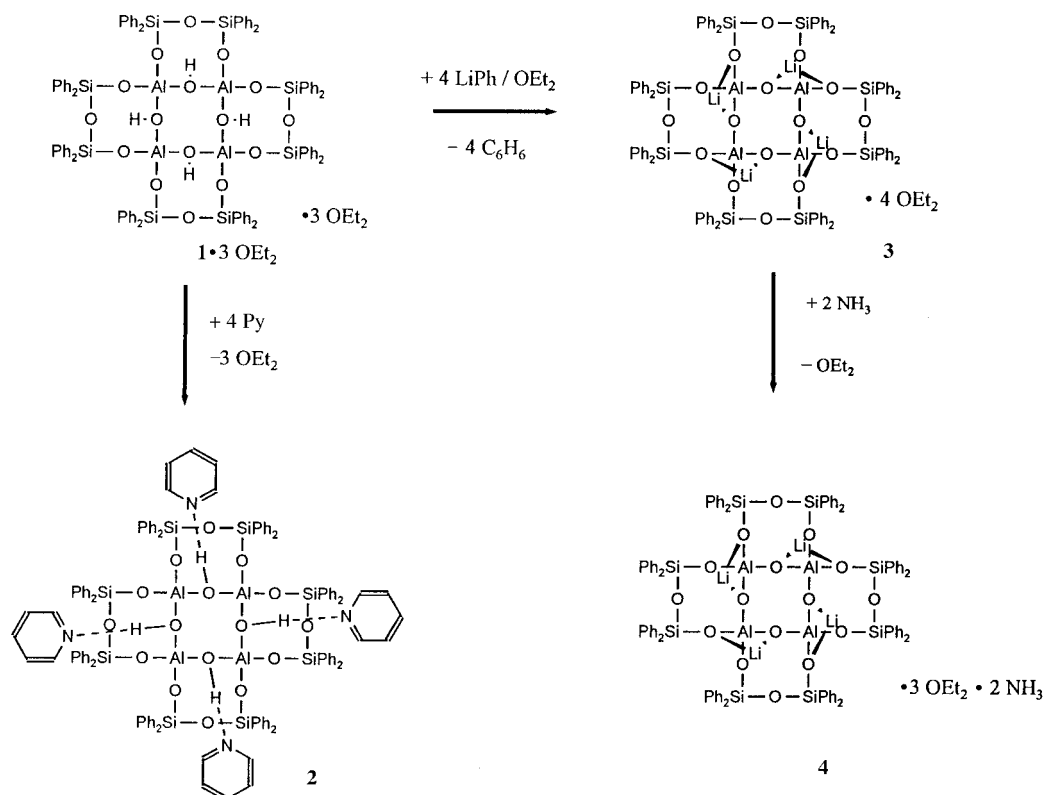
Professor Manfred Weidenbruch
zum 60. Geburtstag gewidmet

Wie wir vor kurzem beschrieben haben, läßt sich das molekulare Alumooligosiloxan **1**, das vier über OH-Brücken zu einem Ring verknüpfte Aluminiumatome enthält, in einer einstufigen Synthese einfach herstellen.^[1] Wir hatten festgestellt, daß die Wasserstoffatome der OH-Gruppen zur Koordination durch Lewis-Basen zur Verfügung stehen; so kann man **1** als Addukt mit drei Diethylethermolekülen isolieren (ein viertes ist im Kristallgitter eingebaut und koordiniert nicht an ein Wasserstoffatom) oder mit Triethylamin zu einem 2:1-Addukt umsetzen, das auch als Ionenpaar der Formel $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]^{2-}(\text{Et}_3\text{NH}^+)_2$ beschrieben werden kann.

Es erschien uns folgerichtig, weitere Lewis-Basen unterschiedlicher Raumauffüllung und Basenstärke auf **1** einwirken zu lassen. Weiterhin wollten wir untersuchen, ob die in der Alumosilicatchemie bekannte Loewenstein-Regel, nach der in solchen Verbindungen die AlO₄-Tetraeder immer durch Siliciumatome getrennt sein sollten, auch auf molekulare Aluminium/Silicium-Sauerstoffverbindungen anwendbar ist,^[2] oder ob sich die Hydroxyverbindung **1** ohne Umlagerung in ein Lithiumderivat überführen läßt. Vor kurzem wurde von Roesky et al. ein molekulares Natriumsiloxoaluminat der allgemeinen Formel $[\{\text{Na}(\text{thf})\}_4][\{\text{EtAlO}_3\text{SiR}\}_4]$ beschrieben, in dem tatsächlich die durch Aluminium- und Siliciumatome zentrierten O₃R-Tetraeder alternierend über Sauerstoffecken verknüpft sind.^[3]

Das Diethyletheraddukt **1**·4OEt₂ reagiert nach Schema 1 glatt mit Pyridin (Py) in nahezu quantitativer Ausbeute zum Pyridinaddukt **2**^[4] unter Freisetzung des Diethylethers. Das IR-Spektrum der kristallisierbaren Verbindung **2** hat eine schmale Bande bei 3630 cm⁻¹, und das ²⁹Si-NMR-Spektrum weist nur ein Signal auf. Der ¹H-NMR-Signalintegration und der Elementaranalyse zufolge enthält **2** ein Pyridinmolekül pro OH-Gruppe. In Abbildung 1 ist als Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse^[4] ein Ausschnitt der Struktur von **2**

[*] Prof. Dr. M. Veith, M. Jarczyk, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken
Telefax: Int. + 681/302-3995
E-mail: veith@rz.uni-sb.de



Schema 1. Synthese der Verbindungen **2–4** aus **1**.

wiedergegeben: Das Molekül ist kristallographisch $S_4(4^-)$ -symmetrisch, wobei vier Pyridinmoleküle über Wasserstoffbrücken an den zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring gebunden sind. Der O-N-Abstand der linearen $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Brücke beträgt $2.548(3) \text{ \AA}$; die benachbarten Al-Atome liegen mit dem N- und dem O-Atom nahezu perfekt in einer Ebene. Im Unterschied zum Triethylamin- (nur zwei Moleküle pro vier OH-Gruppen) und zum Diethyletheraddukt (drei Moleküle pro vier OH-Gruppen)^[1] sind in **2** demnach alle OH-Gruppen „koordinativ abgesättigt“. Die vierfache Einlagerung von

Pyridin wird dadurch erreicht, daß sich die Hälfte der Phenylgruppen der peripheren Silylgruppen parallel zueinander einstellt und mit Pyridinmolekülen eine Sandwichstruktur bildet (der Abstand der Pyridinringebene zu den parallel ausgerichteten Phenylgruppen beträgt im Mittel 3.60 \AA , siehe Abb. 2). Durch die erzwungene Ausrichtung der Arylgruppen wird die zweizählige Symmetrie der $\text{OSi}(\text{Ph})_2\text{O}$ -Henkel etwas gestört; dies wirkt sich am meisten bei den Si-O-Al-Winkeln aus, die $154.4(1)$ und $166.6(1)^\circ$ betragen.

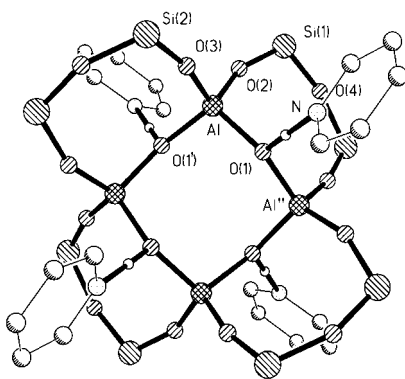


Abb. 1. Das Grundgerüst von **2** im Kristall (die Phenylgruppen an den Siliciumatomen sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt, siehe dazu Abb. 2). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Al-O(3) $1.703(2)$, Al-O(1) $1.768(2)$, Si(1)-O(2) $1.594(2)$, Si(2)-O(3) $1.586(2)$, Al-O(2) $1.714(2)$, Al-O(1') $1.770(2)$, Si(1)-O(4) $1.633(2)$, Si(2)-O(4') $1.632(2)$; O(3)-Al-O(2) $114.6(1)$, O(3)-Al-O(1) $106.6(1)$, O(2)-Al-O(1) $110.7(9)$, O(3)-Al-O(1') $109.7(1)$, O(2)-Al-O(1') $106.8(1)$, O(1)-Al-O(1') $108.3(1)$, Al-O(1)-Al' $132.4(1)$, Si(1)-O(2)-Al $154.4(1)$, Si(2)-O(3)-Al $166.5(1)$.^[8]

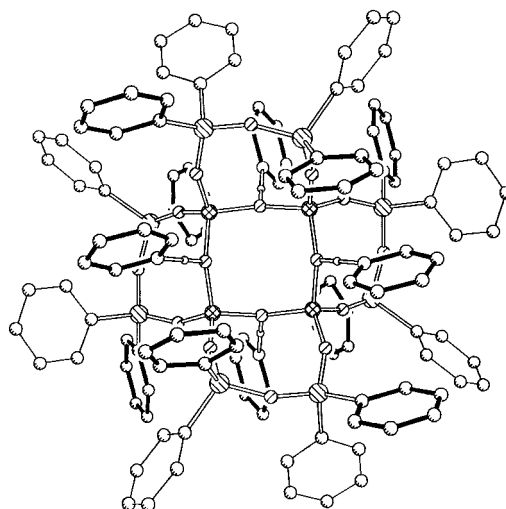


Abb. 2. Die Parallelstellung der Phenylgruppen an den Siliciumatomen und der eingelagerten Pyridin-Moleküle in **2** (hervorgehobene Gruppen).

Für die H...N-Wechselwirkung und die relative Säurestärke der OH-Gruppen besonders aussagekräftig sind die Al-O(H)-Abstände. Sie sind innerhalb der Standardabweichung gleich (Mittelwert 1.769(1) Å) und liegen zwischen den entsprechenden Abständen im Diethyletheraddukt (Mittelwert 1.800 Å) und denen im Triethylaminaddukt (Mittelwert 1.728 Å). In Einklang mit den pK_a -Werten von Diethylether (−3.0), Pyridin (5.2) und Triethylamin (10.8)^[5] besteht eine Korrelation mit den Al-O-Abständen: Erwartungsgemäß zieht die stärkste Base die Wasserstoffatome am stärksten an. Dies führt zu einer negativen Partialladung an den Sauerstoffatomen und damit zu einer Verkürzung der Al-O-Bindung. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen korrelieren übrigens nicht mit der Basenstärke: sie betragen im Diethyletheraddukt **1**·4OEt₂ 2.65, im Triethylaminaddukt 2.72 und bei **2** 2.55 Å. Anscheinend spiegelt sich in diesem Abstand die Raumauffüllung der Basen wider, wobei Pyridin offenbar weniger Platz beansprucht als Diethylether oder Triethylamin, was nach Kalottenmodellen der Moleküle plausibel ist.

Durch Umsetzung von **1**·4OEt₂ mit Phenyllithium gelingt es, alle vier Wasserstoffatome der Hydroxygruppen durch Lithiumatome zu ersetzen^[6] (Schema 1). Das Produkt **3** kann weiter mit NH₃ in Toluol reagieren, wobei unter Bildung der Verbindung **4** zwei NH₃-Moleküle eingebaut werden und ein Diethylethermolekül eliminiert wird^[7] (größere molare Mengen an NH₃ führen zu Produktgemischen, die noch nicht aufgetrennt werden konnten). Die quantitative Umsetzung folgt aus den IR-Spektren der Reaktionsprodukte, die bei **3** keinerlei Banden zwischen 3700 und 3150 cm^{−1} und bei **4** eine intensive Bande bei 3389 cm^{−1} aufweisen. Diese Bande ist den N-H-Schwingungen der NH₃-Moleküle zuzuordnen, die an zwei Lithiumatome koordinativ gebunden sind (im ¹⁵N-NMR-Spektrum tritt ein Signal bei $\delta = -382.4$ auf). An beiden Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden,^[6,7] deren Ergebnisse in den Abbildungen 3 und 4 gezeigt sind.

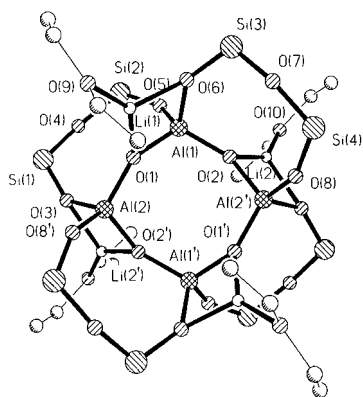


Abb. 3. Ausschnitt aus der Struktur von **3** im Kristall (die Phenylgruppen an den Siliciumatomen sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände[Å] und Winkel[°]: Al(1)–O(2) 1.720(4), Al(1)–O(1) 1.729(4), Al(1)–O(5) 1.734(4), Al(1)–O(6) 1.799(4), Al(2)–O(1) 1.727(4), Al(2)–O(2') 1.734(4), Al(2)–O(8') 1.736(4), Al(2)–O(3) 1.786(4), Si(1)–O(3) 1.616(4), Si(1)–O(4) 1.618(5), Si(2)–O(5) 1.593(4), Si(2)–O(4) 1.631(5), Si(3)–O(6) 1.605(4), Si(3)–O(7) 1.617(5), Si(4)–O(8) 1.593(4), Si(4)–O(7) 1.630(5), O(1)–Li(1) 1.85(1), O(2)–Li(2) 1.84(1), O(3)–Li(2') 2.03(1), O(6)–Li(1) 1.95(1), Li(1)–O(9) 1.91(1), Li(2)–O(10) 1.88(1); O(2)–Al(1)–O(1) 118.9(2), O(1)–Al(2)–O(2') 116.4(2), Al(2)–O(1)–Al(1) 133.6(2), Al(1)–O(2)–Al(2') 134.6(2).^[8]

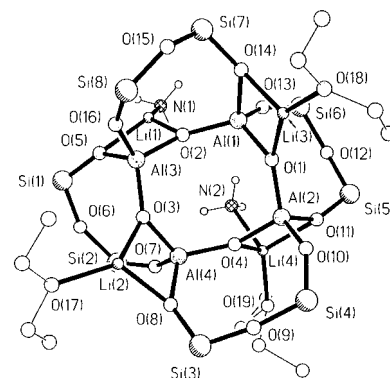


Abb. 4. Zu Abb. 3 analoger Ausschnitt aus der Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Abstände[Å] und Winkel[°]: Al(1)–O(2) 1.715(3), Al(1)–O(13) 1.734(4), Al(1)–O(1) 1.746(3), Al(1)–O(14) 1.791(3), Al(2)–O(4) 1.733(3), Al(2)–O(1) 1.738(3), Al(2)–O(10) 1.748(3), Al(2)–O(11) 1.786(4), Al(3)–O(3) 1.727(3), Al(3)–O(2) 1.733(4), Al(3)–O(16) 1.743(4), Al(3)–O(5) 1.789(3), Al(4)–O(4) 1.714(3), Al(4)–O(3) 1.744(3), Al(4)–O(7) 1.757(3), Al(4)–O(8) 1.781(4), O(1)–Li(3) 1.85(1), O(2)–Li(1) 1.87(1), O(3)–Li(2) 1.85(1), O(4)–Li(4) 1.90(1), N(1)–Li(1) 2.00(1), N(2)–Li(4) 2.09(2); O(2)–Al(1)–O(1) 117.1(2), O(4)–Al(2)–O(1) 114.9(2), O(3)–Al(3)–O(2) 114.9(2), O(4)–Al(4)–O(3) 119.3(2), Al(2)–O(1)–Al(1) 127.1(2), Al(1)–O(2)–Al(3) 137.8(2), Al(3)–O(3)–Al(4) 128.5(2), Al(4)–O(4)–Al(2) 141.0(2).^[8]

Die Verbindung **3** hat die von **1** bekannte zentrale, cyclische Struktureinheit, die durch vier anellierte AlO₂Li-Ringe ergänzt wird; an jedes Lithiumatom ist als weiterer Ligand ein Diethylethermolekül gebunden, so daß nahezu trigonal-planare LiO₃-Einheiten resultieren. Alternativ kann man die innere Einheit auch als vier eckenverknüpfte AlO₄-Tetraeder beschreiben, wobei je eine Kante von Lithiumatomen überbrückt wird. Die Ähnlichkeit zu Lithiumalumosilicaten läßt sich auch durch die Formel $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8][\{\text{LiAlO}_2\}_4] \cdot 4\text{OEt}_2$ ausdrücken. Die Punktsymmetrie des Moleküls im Kristall ist C₂(2), wobei jedoch die Abweichung von der S₄(4)-Symmetrie nur gering ist. Im übrigen kristallisiert **3** enantiomerenrein in einer azentrischen Raumgruppe. Die Al-O-Abstände im zentralen Al₄O₄-Ring alternieren systematisch, je nachdem, ob sich die Bindung innerhalb des AlO₂Li-Rings (Mittelwert 1.732(3) Å) oder außerhalb (Mittelwert 1.723(3) Å) befindet. Im übrigen sind die Abstände denen im Triethylaminaddukt von **1** ähnlich,^[1] was gleichartige Ladungszustände an den Sauerstoffatomen vermuten läßt. Von den Li-O-Abständen ist der Abstand Li–O(Al)₂ erwartungsgemäß am kleinsten (Mittelwert 1.85(2) Å), dann folgt Li–O(Et)₂ (Mittelwert 1.89(2) Å) und schließlich Li–O(Al,Si) (Mittelwert 1.99(2) Å).

Der Grundaufbau des Gerüsts von **4** ähnelt dem von **3**, wobei auch hier die Al-O-Abstände des zentralen Al₄O₄-Rings alternieren. Anders als bei **3** sind die vier Lithiumatome unterschiedlich koordiniert: Die Atome Li(2) und Li(3) werden durch Diethylether koordiniert, woraus eine leicht verzerrte trigonal-planare Koordinationsumgebung resultiert, während an Li(1) ein Ammoniakmolekül und an Li(4) sowohl ein Diethylether- als auch ein Ammoniakmolekül gebunden sind. Li(4) erreicht somit die Koordinationszahl 4. Die asymmetrische Ligandenverteilung führt zur Punktsymmetrie

C_1 im Kristall. Wie bei **3** ist der kürzeste Li-O-Abstand der zwischen den Li-Atomen und den O-Atomen des zentralen Al_4O_4 -Rings (1.846(9)–1.865(9) Å). Die Abstände Li-O(Et₂) (1.89(1)–1.94(1) Å) sind größer (ebenso Li-N mit 2.00(1) Å), die Abstände Li-O(Al,Si) am größten (2.01(1)–2.03(1) Å). Wegen der höheren Koordinationszahl an Li(4) sind hier alle Abstände etwas größer (z. B. Li(4)-N(2) 2.09(2) Å).

Wie die Strukturuntersuchungen an **3** und **4** eindeutig ergeben, wird das Grundgerüst durch die Einführung der Lithiumatome in **1** nicht umstrukturiert. Damit scheint die Loewenstein-Regel für die hier betrachteten molekularen Lithiumoligosiloxanaluminate nicht zu gelten; ihre Bildung ist anscheinend eher „kinetisch“ als „thermodynamisch kontrolliert“. Überdies wird gegenüber **1** der Angriff von Basen erleichtert (**3** enthält vier Diethyletherdonoren, das entsprechende Addukt von **1** nur drei). Die $OSi(Ph)_2OSi(Ph)_2O$ -Henkel werden über Sauerstoffatome koordinativ durch die Lithiumatome in Anspruch genommen, was zu Cyclisierungen führt. Es ist zu erwarten, daß größere Metallatome noch mehr Sauerstoffatome zur Bindung beanspruchen.

Eingegangen am 23. Juli 1997 [Z10723]

Stichwörter: Aluminium • N-Liganden • O-Liganden • Polycyclen • Silicium

- [1] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 117.
- [2] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92.
- [3] M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504.
- [4] **2**: 0.380 g (0.18 mmol) **1**·4OEt₂^[1] in 10 mL Benzol werden mit 0.056 g (0.71 mmol) Pyridin 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft, bis Kristalle von **2** ausfallen (0.366 g, 95%). Korrekte Elementaranalyse. NMR: [D_6]Benzol, 296 K, TMS. ¹H-NMR (200 MHz): δ = 6.02 (m, 8H; Py), 6.65 (m, 4H; Py), 7.03 (m, 48H; Ph), 7.53 (m, 16H; Ph), 7.85 (m, 8H; Py), 7.90 (m, 16H; Ph); ¹³C-NMR (50.31 MHz): δ = 123.87 (s; Py), 127.39–128.11 (m; Ph), 134.89 (s; Ph), 135 (s; Ph/Py), 137.59 (s; Ph), 139.19 (s; Ph), 139.62 (s; Ph), 146.86 (s; Py); ²⁹Si-NMR (39.7 MHz): δ = –45.98 (s; SiPh₂). – Kristallstrukturanalyse:^[8] $C_{116}H_{104}Al_4N_4O_{16}Si_8$, M = 2142.73 g mol^{–1}, tetragonal, Raumgruppe $I\bar{4}$, $a = b = 1912.3(3)$, $c = 1561.7(3)$ pm, $V = 5711(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.246$ Mg m^{–3}, $F(000) = 2240$, $T = 293$ K, $2 < 2\theta < 48^\circ$, 18188 Reflexe, davon 4517 ($R_{\text{int}} = 0.054$) symmetrieeunabhängig, 4010 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.035$, $wR_2 = 0.081$.
- [5] D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant, *pK_a Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman & Hall, London, **1981**.
- [6] **3**: Zu 1.398 g (0.65 mmol) **1**·4OEt₂^[1] in 20 mL Diethylether gibt man tropfenweise 2.63 mmol Phenyllithium (1.6 M in Diethylether) und rührt 30 min, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach weiteren 30 min bildet sich ein Niederschlag, der aus Diethylether umkristallisiert werden kann. Ausbeute: 0.989 g (70%). Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR: δ = 0.70 (t, 24H; OEt), 2.80 (q, 16H; OEt), 7.15 (m, 48H; Ph), 7.97 (m, 16H; Ph), 8.16 (m, 16H; Ph); ¹³C-NMR: δ = 14.34 (s; OEt), 65.36 (s; OEt), 127.5–129.06 (m; Ph), 134.91 (s; Ph), 135.61 (s; Ph), 139.50 (s; Ph), 141.37 (s; Ph); ²⁹Si-NMR: δ = –45.93 (s; SiPh₂). – Kristallstrukturanalyse:^[8] $C_{112}H_{120}Al_4Li_4O_{20}Si_8$, M = 2146.48 g mol^{–1}, monoklin, Raumgruppe $I2$, Flack-Parameter: 0.046, $a = 1812.2(4)$, $b = 1531.9(3)$, $c = 2244.1(4)$ pm, $\beta = 90.22^\circ$, $V = 6230(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.144$ Mg m^{–3}, $F(000) = 2256$, $T = 293$ K, $2 < 2\theta < 48^\circ$, 14713 Reflexe, davon 9565 symmetrieeunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.041$), 6036 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.069$, $wR_2 = 0.164$.
- [7] **4**: 172 mg (0.079 mmol) **3** werden in 5 mL Toluol mit einer Toluollösung von 0.2 mmol NH₃ 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der Rückstand wird aus

wenig Diethylether umkristallisiert. Ausbeute 135 mg (81%). Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR: δ = –0.90 (s, 6H; NH₃), 0.69 (t, 18H; OEt), 2.81 (q, 12H; OEt), 7.15 (m, 48H; Ph), 7.53 (m, 16H; Ph), 8.15 (m, 16H; Ph); ¹³C-NMR: δ = 14.84 (s; OEt), 65.80 (s; OEt), 127.7–129.4 (m; Ph), 134.93 (s; Ph), 135.66 (s; Ph), 139.81 (s; Ph), 141.45 (s; Ph); ²⁹Si-NMR: δ = –45.83 (s; SiPh₂); ¹⁵N-NMR (20.3 MHz): δ = –384.2 (s; NH₃). – Kristallstrukturanalyse:^[8] $C_{108}H_{116}Al_4Li_4N_2O_{10}Si_8$, M = 2106.49 g mol^{–1}, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1564.1(3)$, $b = 1591.2(2)$, $c = 2689.2(7)$ pm, $\alpha = 91.93(2)$, $\beta = 92.12(3)$, $\gamma = 118.70(2)^\circ$, $V = 5857(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.194$ Mg m^{–3}, $F(000) = 2212$, $T = 293$ K, $1.7 < 2\theta < 45^\circ$, 37024 Reflexe, davon 14208 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.066$), 10208 Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R_1 = 0.070$, $wR_2 = 0.205$.

- [8] Allgemeines zu den Kristallstrukturanalysen: Stoe-IPDS-Diffraktometer, Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung (SHELXL-93) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffpositionen geometrisch fixiert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407811 (**2**), 407812 (**3**) und 407813 (**4**) angefordert werden.

Einfache enantioselektive biomimetische Synthese der *Nitraria*-Alkaloide (+)-Isonitramin und (–)-Sibirin

David François, Marie-Christine Lallemand, Mohamed Selkti, Alain Tomas, Nicole Kunesch* und Henri-Philippe Husson*

Isonitramin **1** (Schema 2) ist ein typisches *Nitraria*-Alkaloid, eine Verbindungsklasse mit großer struktureller Vielfalt; allerdings enthalten alle Verbindungen dieser Klasse einen Piperidinring. Wir berichteten schon früher über die enantioselektiven Synthesen der Spiropiperidin-Alkaloide (+)- und (–)-Isonitramin.^[1] Es sind auch einige andere Synthesen der racemischen^[2] und enantiomerenreinen^[3] Verbindungen beschrieben worden, von denen manche aber viele Schritte erfordern und eine geringe Gesamtausbeute ergeben. In Anknüpfung an unsere auf dem Einsatz von Glutaraldehyd zum Aufbau von Piperidin-Alkaloiden basierenden Arbeiten^[4] beschreiben wir hier die kürzesten Synthesen der Naturstoffe (–)-Sibirin (–)-**2** sowie (+)- und (–)-Isonitramin, (+)- bzw. (–)-**1**, aus käuflichen Ausgangsverbindungen.

Trotz der bedeutenden Arbeiten von Koomen et al.^[2] über die biomimetische Synthese von *Nitraria*-Alkaloiden sind noch nicht alle Ziele erreicht. So ist die Erzeugung eines nichtracemischen, chiralen biogenetischen Zwischenprodukts geeigneter Oxidationsstufe ein ungelöstes Problem. Wir haben bereits früher gezeigt,^[1] daß die Kondensation von

- [*] Dr. N. Kunesch, Prof. H.-P. Husson, D. François, Dr. M.-C. Lallemand
URA 1310 associée au CNRS
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
Université René-Descartes
4, Avenue de l'Observatoire, F-75270 Paris Cedex 06 (Frankreich)
Telefax: Int. + 1/43 29 14 03
E-mail: husson@pharmacie-univ.paris5.fr
Dr. M. Selkti, Prof. A. Tomas
Laboratoire de Biocristallographie
Université René-Descartes
4, Avenue de l'Observatoire, F-75270 Paris Cedex 06 (Frankreich)