

$C_1$  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( $Et_2$ ) ( $1.89(1)$ – $1.94(1)$  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 Lithium-oligosiloxanaluminate 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**· $4OEt_2$ <sup>[1]</sup> in 10 mL Benzol werden mit  $0.056$  g (0.71 mmol) Pyridin 2 h bei Raumtemperatur gerüht. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft, bis Kristalle von **2** ausfallen (0.366 g, 95%). Korrekte Elementaranalyse. NMR: [D<sub>6</sub>]Benzol, 296 K, TMS. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz):  $\delta = 6.02$  (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); <sup>13</sup>C-NMR (50.31 MHz):  $\delta = 123.87$  (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); <sup>29</sup>Si-NMR (39.7 MHz):  $\delta = -45.98$  (s; SiPh<sub>2</sub>). – Kristallstrukturanalyse:<sup>[8]</sup>  $C_{116}H_{104}Al_4N_4O_{16}Si_8$ ,  $M = 2142.73$  g mol<sup>-1</sup>, tetragonal, Raumgruppe  $I\bar{4}$ ,  $a = b = 1912.3(3)$ ,  $c = 1561.7(3)$  pm,  $V = 5711(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber} = 1.246$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2240$ ,  $T = 293$  K,  $2 < 2\Theta < 48^\circ$ , 18188 Reflexe, davon 4517 ( $R_{int} = 0.054$ ) symmetriuneunabhängig, 4010 Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R_1 = 0.035$ ,  $wR_2 = 0.081$ .
- [5] D. D. Perrin, B. Dempsey, E. P. Serjeant, *pK<sub>a</sub> Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman & Hall, London, **1981**.
- [6] **3**: Zu  $1.398$  g (0.65 mmol) **1**· $4OEt_2$ <sup>[1]</sup> in 20 mL Diethylether gibt man tropfenweise 2.63 mmol Phenyllithium (1.6 M in Diethylether) und röhrt 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. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 0.70$  (t, 24H; OEt), 2.80 (q, 16H; OEt), 7.15 (m, 48H; Ph), 7.97 (m, 16H; Ph), 8.16 (m, 16H; Ph); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 14.34$  (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); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -45.93$  (s; SiPh<sub>2</sub>). – Kristallstrukturanalyse:<sup>[8]</sup>  $C_{112}H_{120}Al_4Li_4O_{20}Si_8$ ,  $M = 2146.48$  g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe  $I2$ , Flack-Parameter: 0.046,  $a = 1812.2(4)$ ,  $b = 1531.9(3)$ ,  $c = 2244.1(4)$  pm,  $\beta = 90.22^\circ$ ,  $V = 6230(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber} = 1.144$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2256$ ,  $T = 293$  K,  $2 < 2\Theta < 48^\circ$ , 14713 Reflexe, davon 9565 symmetriuneunabhängig ( $R_{int} = 0.041$ ), 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 NH<sub>3</sub> 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. <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = -0.90$  (s, 6H; NH<sub>3</sub>), 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); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 14.84$  (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); <sup>29</sup>Si-NMR:  $\delta = -45.83$  (s; SiPh<sub>2</sub>); <sup>15</sup>N-NMR (20.3 MHz):  $\delta = -384.2$  (s; NH<sub>3</sub>). – Kristallstrukturanalyse:<sup>[8]</sup>  $C_{108}H_{116}Al_4Li_4N_2O_{19}Si_8$ ,  $M = 2106.49$  g mol<sup>-1</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1564.1(3)$ ,  $b = 1591.2(2)$ ,  $c = 2689.2(7)$  pm,  $\alpha = 91.93(2)$ ,  $\beta = 92.12(3)$ ,  $\gamma = 118.70(2)^\circ$ ,  $V = 5857(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{ber} = 1.194$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2212$ ,  $T = 293$  K,  $1.7 < 2\Theta < 45^\circ$ , 37024 Reflexe, davon 14208 unabhängig ( $R_{int} = 0.066$ ), 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

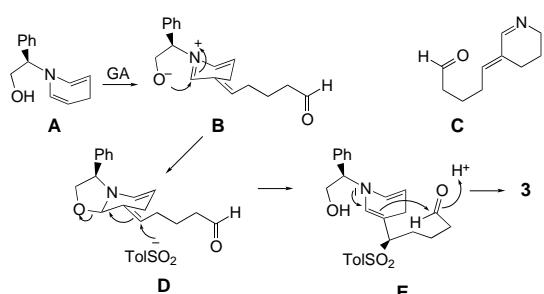
David François, Marie-Christine Lallemand, Mohamed Selkti, Alain Tomas, Nicole Kunesch\* und Henri-Philippe Husson\*

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.<sup>[1]</sup> Es sind auch einige andere Synthesen der racemischen<sup>[2]</sup> und enantiomerenreinen<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup> 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.<sup>[2]</sup> 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,<sup>[1]</sup> 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. + 33 32 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)

(*R*)-(-)-Phenylglycinol mit Glutaraldehyd im Überschuß eine tetracyclische Verbindung liefert, die das Spiropiperidin-Grundgerüst der *Nitraria*-Alkaloide enthält. Um diese Vorstufe zu (-)- oder (+)-Isonitramin umzusetzen, sind jedoch sechs bzw. acht weitere Schritte erforderlich. Dennoch könnte diese Reaktion die Grundlage für einen biomimetischen Zugang zu den Titel-Alkaloiden bilden. Da der erste Schritt der Reaktion von (*R*)-(-)-Phenylglycinol mit Glutaraldehyd in der Bildung des enantiomerenreinen Zwischenprodukts **A** besteht (Schema 1), gingen wir davon aus, daß die Kondensation mit einem zweiten Molekül Glutaraldehyd (GA) den Aldehyd **B** liefern würde, ein chirales Derivat des Piperidinoaldehyds **C**, der von Koomen als wichtige Zwischenstufe bei der Biosynthese der *Nitraria*-Alkaloide postuliert wurde.<sup>[2]</sup>



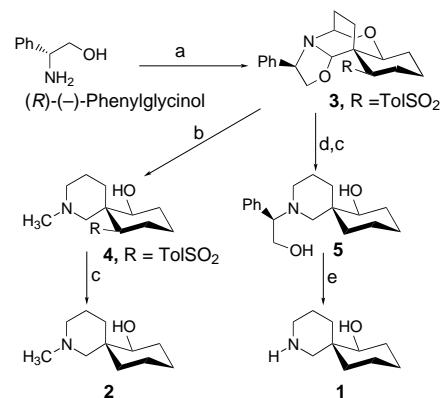
Schema 1. Mechanismus für die Bildung der Spiroverbindung **3**.

Gemäß dieser Hypothese zur Biogenese ist die Reduktion des konjuguierten Iminiumsystems von **C** in ein einfaches Enamin der entscheidende Schritt. Wir nahmen an, daß die stereokontrollierte Michael-Addition eines geeigneten Nucleophils an **B** ein neues stereogenes Zentrum erzeugen sollte, das im weiteren die Spirocyclisierung kontrolliert und durch reduktive Spaltung wieder entfernt werden kann.

Als Nucleophil wählten wir Natrium-*p*-tolylsulfonat in der Erwartung, daß eine 1,4-Addition an das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Oxazolidinsystem von **D** das gewünschte Enamin **E** liefern sollte. Während die 1,4-Addition des Phenylsulfonations an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone gut dokumentiert ist, gibt es nur wenige Beispiele für die Reaktion mit Iminiumsalzen. Bezuglich konjugierter Iminiumionen ist der einzige bekannte Fall von uns bei einer 1,4-Addition im Rahmen einer Umlagerung beobachtet worden.<sup>[5]</sup>

Unsere Synthesesequenz beginnt mit der Kondensation von (*R*)-(-)-Phenylglycinol und Glutaraldehyd (2.5 Äquiv.), worauf die Addition von Natrium-*p*-tolylsulfonat folgt. Als Hauptdiastereomer ist die Spiroverbindung **3** (51% Ausbeute) entstanden, die durch einfache Kristallisation isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> charakterisiert wurde (Schema 2).

Das Ergebnis dieser äußerst effizienten Reaktion legt nahe, daß **3** die thermodynamisch stabilste Verbindung ist, die aus einer Folge von Gleichgewichtsreaktionen hervorgeht. Mögliche Kontrollelemente hierbei sind a) die diastereoselektive, nucleophile 1,4-Addition von  $\text{TolSO}_2^-$  an das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Oxazolidinsystem von **D**<sup>[7]</sup> sowie b) die Addition der substituierten Enamingruppierung von **E** an die Aldehydgruppe



Schema 2. a) Wäßrige Glutaraldehydlösung, 2.5 Äquiv., pH 3.5,  $\text{NaSO}_2$ -Tol, 2.2 Äquiv.,  $\text{ZnBr}_2$ , 3 h (51%); b) W-2 Raney-Ni, MeOH (Rückfluß), 2 h (91%); c)  $\text{Na}(\text{Hg})$ , wasserfreies MeOH, wasserfreies  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 24 h,  $-20^\circ\text{C}$  (95%); d)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  (82%); e)  $\text{H}_2/\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  20%, MeOH, 24 h (85%).

über einen sesselartigen Übergangszustand, bei dem sich das Sulfon und der entstehende sekundäre Alkohol in einer diäquatorialen Anordnung befinden, die eine stereokontrollierte Spiroaldolisierung ermöglicht.

Schließlich wurde natürliches (-)-Sibirin (-)-**2** in einem zweistufigen Verfahren aus **3** durch Hydrogenolyse/Alkylierung mit Raney-Nickel in MeOH<sup>[8]</sup> und nachfolgender Sulfon-Eliminierung erhalten (86% Ausbeute).<sup>[9]</sup> Die Synthese von (-)-Isonitramin (-)-**1** erforderte Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ , die Sulfon-Eliminierung und eine hydrogenolytische Abspaltung des chiralen N-Substituenten (Ausbeute über drei Stufen aus **3**: 66%).<sup>[10]</sup> Natürliches (+)-Isonitramin (+)-**1** konnte ausgehend vom enantiomeren (*S*)-(+)-Phenylglycinol erhalten werden. Diese Ergebnisse verdeutlichen die entscheidende Rolle des chiralen Phenylglycinols, das nicht nur dem Chiralitätstransfer, sondern auch der Stabilisierung der Iminium-Zwischenstufe dient.

Die Nitramin-Alkaloide (2-Azaspido[5.5]undecan-7-ol-Derivate) sind den neurotoxischen Histrionicotoxin-Alkaloiden strukturell ähnlich;<sup>[11]</sup> diese enthalten ein 1-Azaspido[5.5]undecan-8-ol-Grundgerüst mit ungesättigten, lipophilen Seitenketten. Die Einführung solcher Seitenketten in das Nitramin-Grundgerüst ist daher von besonderem Interesse. Das Zwischenprodukt **3** bietet die Möglichkeit für eine Reihe von Substitutionen a) an den zum Stickstoff des Piperidinrings benachbarten Kohlenstoffatomen durch selektive Öffnung des Oxazolidins und/oder des 1,3-Oxazins eines Iminiums und b) am Cyclohexanring über die Sulfonfunktionalität.

### Experimentelles

Alle neuen Verbindungen wurden durch 2D-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- sowie IR-Spektren,  $[\alpha]_D$ -Werte, einfache Massenspektren sowie hochauflöste Massenspektren oder Elementaranalysen charakterisiert.

(*R*)-(-)-Phenylglycinol (6.9 g, 50 mmol) wurde zu einer Lösung von Citronensäure (24 g) in 200 mL destilliertem Wasser gegeben. Die Mischung wurde bis zur vollständigen Auflösung des Phenylglycinols kräftig gerührt und dann auf 0–5 °C gekühlt (Eis/Wasser-Bad). 47 mL einer 25proz. wäßrigen Lösung von Glutaraldehyd (125 mmol) wurden über 30 min zugetropft, dann wurden gleichzeitig 19.6 g (110 mmol) Natrium-*p*-tolylsulfonat und 120 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Die Reaktionsmischung

wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wäßrige Phase wurde mit 80 mL 5 N wäßriger NaOH neutralisiert und dann mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert (3 × 150 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden im Vakuum eingeengt, in 50 mL MeOH aufgenommen und mit  $\text{ZnBr}_2$  (2 g, 8.9 mmol) 12 h behandelt. Verdampfen des Lösungsmittels lieferte ein öliges Rohprodukt, das aus MeOH kristallisierte. In zwei Ernten wurden 11.19 g (51%) **3** erhalten.

**3:** Schmp. 222–223 °C;  $[\alpha]_D = -77$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$  (m, 1 H, H-9), 1.50–2.10 (m, 6 H, H-5, Hs-8, H-9 und Hs-10), 1.95–2.10 (m, 1 H, H-5), 2.15–2.35 (m, 2 H, Hs-4), 2.44 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  Tol), 3.28 (dd, 1 H,  $J = 13$  und 4 Hz, H-7), 3.66 (dd, 1 H,  $J = 9.5$  und 8.5 Hz, H-13), 3.97 (dd, 1 H,  $J = 11.5$  und 4.5 Hz, H-11), 4.30 (dd, 1 H,  $J = 3.5$  und 1.5 Hz, H-6), 4.35 (dd, 1 H,  $J = 8.5$  und 6.5 Hz, H-13), 4.60 (dd, 1 H,  $J = 9.5$  und 6.5 Hz, H-12), 5.86 (s, 1 H, H-2), 7.20–7.45 (m, 7 H, Ar Hs), 7.78 (d, 1 H,  $J = 8$  Hz, Tol H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.4$  (C-4), 21.4 ( $\text{CH}_3$  Tol), 21.4 (C-9), 23.6 (C-10), 27.2 (C-5), 28.2 (C-8), 40.7 (C-3), 62.6 (C-7), 63.2 (C-12), 70.4 (C-11), 73.0 (C-13), 78.5 (C-6), 91.3 (C-2), 127.3, 128.2, 129.5 (Ar CH), 136.9 (Ar C), 139.9 (Ar C), 144.3 (Ar C).

**4:** Schmp. 211–213 °C (MeOH);  $[\alpha]_D = -3$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1$ –1.2 (m, 1 H), 1.3–2.0 (m, 8 H), 2.0–2.2 (m, 4 H), 2.30 (s, 3 H, N-Me), 2.42 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$  Tol), 2.5–2.9 (b. m, 2 H), 3.5–3.7 (m, 2 H), 7.32 (d, 1 H,  $J = 8$  Hz, Tol H), 7.72 (d, 1 H,  $J = 8$  Hz, Tol H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.4$  ( $\text{CH}_3$  Tol), 21.7 ( $\text{CH}_2$ ), 22.3 ( $\text{CH}_2$ ), 23.2 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ), 43.0 (C-3), 46.0 (N-Me), 55.3 (C-6), 65.4 (C-2), 68.6 (C-7), 81.9 (C-11), 128.1 (Tol CH), 129.6 (Tol CH), 137.2 (Tol C), 144.3 (Tol C).

**5:**  $[\alpha]_D = -17$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.7$ –1.0 (m, 2 H), 1.0–1.8 (m, 8 H), 1.85 (d, 1 H,  $J = 11$  Hz, H-2), 2.0–2.1 (m, 2 H), 2.25 (td, 1 H,  $J = 10$  und 3 Hz, H-6), 2.67 (d, 1 H,  $J = 11$  Hz, H-2), 2.8–2.9 (m, 1 H), 3.5–3.6 (m, 2 H), 3.80 (dd, 1 H,  $J = 11$  und 6 Hz), 4.08 (dd, 1 H,  $J = 11$  und 8 Hz), 7.0–7.4 (m, 5 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.3$  ( $\text{CH}_2$ ), 22.8 ( $\text{CH}_2$ ), 23.8 ( $\text{CH}_2$ ), 28.1 ( $\text{CH}_2$ ), 29.5 ( $\text{CH}_2$ ), 35.9 (C-3), 51.8 (C-6), 62.1 (C-2), 62.7 (C-13), 71.0 (C-12), 79.0 (C-11), 127.8 (Ar CH), 128.4 (Ar CH), 128.6 (Ar CH), 147.5 (Ar C).

Eingegangen am 25. Juli 1997 [Z 10731]

**Stichwörter:** Alkaloide • Asymmetrische Synthesen • Biomimetische Synthesen • Naturstoffe • Spiroverbindungen

- [1] J.-C. Quirion, D. S. Grierson, J. Royer, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 3311–3314.
- [2] M. J. Wanner, G.-J. Koomen in *Studies in Natural Products Chemistry; Stereoselectivity in Synthesis and Biosynthesis of Lupine and Nitraria Alkaloids*, Vol. 14 (Hrsg.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1994**, S. 731–768, zit. Lit.
- [3] a) D. Kim, W. J. Choi, J. Y. Hong, I. Y. Park, Y. B. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1433–1434; b) T. Yamane, K. Ogasawara, *Synlett* **1996**, 925–926; c) M. Keppens, N. De Kimpe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 3916–3918, zit. Lit.; d) B. Westermann, H. G. Schermann, I. Kortmann, *Tetrahedron: Asym.* **1993**, 4, 2119–2122; e) T. Imanishi, T. Kurumada, N. Maezaki, K. Sugiyama, C. Iwata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1409–1411; f) P. J. McCloskey, A. G. Schultz, *Heterocycles* **1987**, 25, 437–447.
- [4] a) C. Yue, I. Gauthier, J. Royer, H.-P. Husson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4949–4954; b) H.-P. Husson, J. Royer in *Advances in the Use of Synthons in Organic Chemistry: Chemistry of Potential and Reversed Iminium Systems*, Vol. 2 (Hrsg.: A. Dondoni), JAI Press, Greenwich, CT, USA, **1995**, S. 1–68.
- [5] D. S. Grierson, J.-L. Bettoli, I. Buck, H.-P. Husson, M. Rubiralta, A. Diez, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6414–6421.
- [6] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100690“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] a) P. Mangeney, A. Alexakis, J.-F. Normant, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1803–1808; b) M. Huche, J. Aubouet, G. Poncelot, J. Berlan, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 585–586.

- [8] a) X.-S. He, A. Brossi, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 1741–1746; b) W. Meise, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1980–, Vol. 4/1c, S. 257.
- [9] B. M. Trost, H. C. Arndt, P. E. Strege, T. R. Verhoeven, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3477–3478.
- [10] (–)-Isonitramin (–)-**1** konnte in einem Schritt durch Behandlung von **3** mit Raney-Nickel bei 80 °C und 25 bar in THF erhalten werden, die Ausbeute war jedoch mäßig (20%, nicht optimiert).
- [11] J. W. Daly, H. Martin Garrallo, T. F. Spande in *The Alkaloids: Amphibian Alkaloids*, Vol. 43 (Hrsg.: G. A. Cordell), Academic Press, New York, **1993**, S. 185–288.

## Ligandenaustausch als Weg zu heteroleptischen Carbenhomologen – Synthese des ersten Plumbandiy-Dimers\*\*

Karl W. Klinkhammer,\* Thomas F. Fässler\* und Hansjörg Grützmacher\*

Professor Manfred Weidenbruch  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen höheren Homologen des Kohlenstoffs  $\text{R}_2\text{E}=\text{ER}_2$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$ ) zeigen sowohl in ihrem Aufbau als auch in ihrem chemischen Verhalten auffällige Unterschiede zu den Alkenen. Die Natur der Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen war und ist Gegenstand kontroverser Diskussionen.<sup>[1]</sup> Diplumbene  $\text{R}_2\text{Pb}=\text{PbR}_2$ , Derivate des schwersten Homologen, waren bislang unbekannt. Einige ihrer zugrundeliegenden Fragmente, carbenhomologe Plumbandyle  $\text{PbR}_2$ , konnten jedoch isoliert werden. Sie sind auch im Festkörper als Monomere beständig, während die ebenfalls bekannten Stannandiyle  $\text{SnR}_2$  unter diesen Bedingungen häufig zu Distannenen  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}_2$  dimerisieren.

Was geschieht aber, wenn zwei Carbenhomologe mit unterschiedlicher Dimerisierungstendenz zusammengebracht werden, sind auf diese Weise gemischte Distannene  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{SnR}'_2$  und gar Stannaplumbaethene  $\text{R}_2\text{Sn}=\text{PbR}'_2$  zu gänglich?

Für unsere Untersuchungen wählten wir das als Monomer stabile Stannandiyl [2,4,6-( $\text{CF}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2$ ]<sub>2</sub> $\text{Sn}$  **1**,<sup>[3]</sup> das Distannen  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Sn}=\text{Sn}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  **2**<sub>2</sub>, und das Plumbandiy  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}]_2\text{Pb}$  **3**.<sup>[4]</sup> In Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel liegen **1**, **2** und **3** als monomere  $\text{R}_2\text{E}$ -Carbenanaloga in einem Singulettzustand vor. Werden äquimolare Lösungen von **1** und **2** oder **1** und **3** gemischt, entstehen quantitativ die heteroleptischen Verbindungen **4** und **5** (Schema 1).

[\*] Dr. K. W. Klinkhammer

Institut für Anorganische Chemie der Universität

Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart

Telefax: Int. + 711/685 4241

E-mail: kw@anorg55.chemie.uni-stuttgart.de

Dr. T. F. Fässler, Prof. Dr. H. Grützmacher

Laboratorium für Anorganische Chemie, ETH-Zürich

Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Telefax: Int. + 1/632 1090

E-mail: gruetz@inorg.chem.ethz.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gefördert.