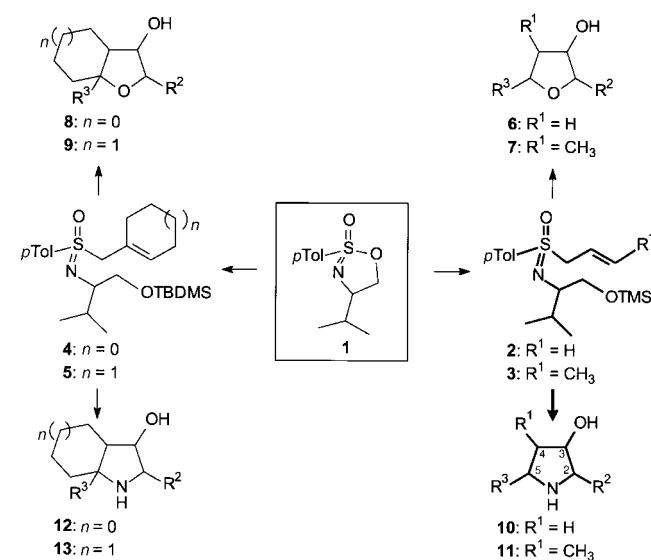


- [2] T. Ushio, R. Tamura, N. Azuma, K. Nakamura, F. Toda, K. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 276, 245–252.
- [3] R. Tamura, T. Ushio, K. Nakamura, H. Takahashi, N. Azuma, F. Toda, *Enantiomer* **1997**, 2, 277–280.
- [4] R. Tamura, T. Ushio, H. Takahashi, K. Nakamura, N. Azuma, F. Toda, K. Endo, *Chirality* **1997**, 9, 220–224.
- [5] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys.* **1848**, 24, 442.
- [6] M. Gernez, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1866**, 63, 843.
- [7] a) A. Collet, M.-J. Brienne, A. Jacques, *Chem. Rev.* **1980**, 80, 215–230; b) E. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 297–322; c) A. Collet in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 113–149; d) K. Kinbara, Y. Hashimoto, M. Sukegawa, H. Nohira, K. Saigo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3441–3449.
- [8] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, W. Krieger Publishing, Malabar, FL, **1994**, S. 104–131.
- [9] a) Röntgenstrukturanalyse von (\pm)-NC: $C_{25}H_{31}O_7N_2Cl$, $M_r = 503.01$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9.896(1)$, $b = 15.250(2)$, $c = 8.496(3)$ Å, $\alpha = 98.20(1)$, $\beta = 91.88(1)$, $\gamma = 71.15(1)$ °, $V = 1200.9(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.391$ g cm⁻³, $Mo_K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 2.91$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 50$ °, $R = 0.043$, $R_w = 0.070$, 4224 unabhängige, 3379 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 303 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte 0.34e Å⁻³. Die fehlgeordneten Atome O2a und O2b wurden anisotrop und isotrop verfeinert, was Temperaturfaktoren von 3.4 Å² (B_{eq}) bzw. 5.0 Å² (B_{iso}) ergab. Das thermische Ellipsoid von O2a ist nicht anomal.^[9c] b) Röntgenstrukturanalyse von (S)-(+)-angereichertem nichtracemischem NC: $a = 9.917(2)$, $b = 15.248(2)$, $c = 8.502(1)$ Å, $\alpha = 98.26(1)$, $\beta = 92.27(1)$, $\gamma = 71.13(1)$ °, $V = 1203.9(4)$ Å³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.387$ g cm⁻³, $Cu_K\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu = 26.07$ cm⁻¹, $2\theta_{\text{max}} = 120.1$ °, $R = 0.039$, $R_w = 0.049$, 3571 unabhängige und 2761 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe, 595 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte 0.32e Å⁻³. Die fehlgeordneten Atome O2'a und O2'b wurden isotrop verfeinert, was Temperaturfaktoren von 3.4 bzw. 5.0 Å² ergab.^[9c] c) Allgemeines: Die Daten wurden mit einem AFC7R-Vierkreisdiffraktometer (Rigaku) gesammelt ($T = 296$ K). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELX86) und anschließenden Fourier-Synthesen (DIRDIF94) gelöst und nach der Methode der Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen $|F|$ verfeinert, wobei alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen fixiert wurden. Es wurden empirische Absorptionskorrekturen angewandt. Alle Rechnungen wurden mit dem Kristallographie-Software-Paket teXsan (Molecular Structure Corporation, **1985**, **1992**) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-101049“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) E. R. Howells, D. C. Phillips, D. Rogers, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 210–214; b) W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 502–510.

Metallierte 2-Alkenylsulfoximide in der asymmetrischen Synthese: diastereoselektive Herstellung hochsubstituierter Pyrrolidinderivate**

Michael Reggelin* und Timo Heinrich

Metallierte enantiomerenreine 2-Alkenylsulfoximide aus cyclischen Sulfonimidaten **1**^[1] wurden 1994 in die organische Synthese eingeführt und haben sich als leistungsfähige asymmetrische d³-Synthone bewährt.^[2, 3] Unter Verwendung des Reagens **1** konnten über die acyclischen Vorstufen **2** und **3** hochsubstituierte, isomerenreine Tetrahydrofuranderivate **6** bzw. **7**^[4] sowie die Oxabicyclen **8** und **9**^[5] (über **4** bzw. **5**) effizient aufgebaut werden (Schema 1).



Schema 1. Auswahl von Heterocyclen, die über das cyclische Sulfonimidat **1** zugänglich sind. R^2 = Alkyl, Alkaryl, Alkheteroaryl; R^3 = $CH_2S(O)(p\text{-Tol})N_{\text{val}}$, Vinyl, Methyl. TMS = Trimethylsilyl, TBDMS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse erschien es möglich, unsere Heterocyclensynthese auf die Herstellung von Aza-mono- (**10** und **11**) und Azabicyclen (**12** und **13**) zu erweitern. Im folgenden beschreiben wir die stereokontrollierte Synthese der enantiomerenreinen, hochsubstituierten Pyrrolidinderivate **10** und **11**. Dieses Strukturelement kommt in vielen biologisch aktiven Alkaloiden^[5] vor, z.B. in Glycosidase-Inhibitoren,^[6] in Antagonisten excitatorischer Aminosäuren^[7] und in ACE-Hemmern (ACE = Acetylcholinesterase).^[8] Ferner sind gewisse Pyrrolidinderivate von Interesse, die in einer Reihe von organischen Synthesen als asymmetrische

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Reggelin, T. Heinrich

Fachbereich Chemie der Universität

Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Fax: (+49) 69-7982-9128

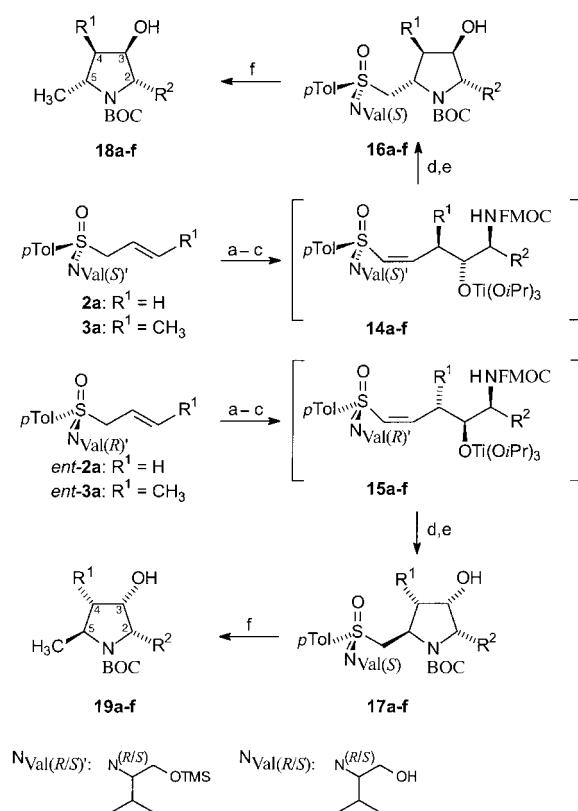
E-mail: re@krypton.org.chemie.uni-frankfurt.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Re 1007/1-4) und von der Fa. Solvay Pharmaceuticals (Hannover) unterstützt. Herrn Prof. Dr. C. Griesinger danken die Autoren für die Unterstützung und der Degussa AG für großzügige Aminosäure-spenden.

Katalysatoren eingesetzt werden können, z.B. bei der Addition von Dialkylzinkverbindungen an Aldehyde,^[9] bei der enantioselektiven Reduktion von Ketonen^[10] sowie bei asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen.^[11]

Es gibt eine Vielzahl von Möglichkeiten, das Pyrrolidingerüst mit zwei bis vier Substituenten aufzubauen.^[12] Oft ist dabei aber die Zahl der zugänglichen Derivate und, je nach System und angewandter Methode, auch die Zahl der herstellbaren Stereoisomere begrenzt. Dies gilt im wesentlichen auch für Pyrrolidinsynthesen, die von Naturstoffen ausgehen.^[13] Die 1,3-Dipolare Cycloaddition von Azomethin-Yliden an Olefine oder Acetylendipolarophile unter Kontrolle von chiralen Hilfsstoffen^[14] ist eine häufig angewandte Reaktion, um Pyrrolidine aufzubauen. Die elektronischen Eigenschaften des Dipolarophils bedingen, daß hierbei obligatorisch 2-Alkoxy carbonyl-Pyrrolidine erhalten werden. Dieser Ansatz wurde zur kombinatorischen Synthese von Substanzbibliotheken an fester Phase genutzt, was auf die pharmakologische Bedeutung substituierter Pyrrolidine hinweist.^[15]

Im folgenden wird gezeigt, daß durch die Addition von α -Aminoaldehyden an titanierte 2-Alkenylsulfoximide ein konstitutionell und konfigurativ breiter Zugang zu hochsubstituierten Pyrrolidinen in guten Ausbeuten eröffnet werden kann (Schema 2, Tabelle 1). Die Deprotonierung und die Transmetallierung der allylischen Sulfoximide **2a** und **3a** sowie der Enantiomere (*ent*-**2a** und *ent*-**3a**) erfolgten nicht wie in Lit. [2, 3] beschrieben in THF, sondern in Toluol. In



Schema 2. Synthese der Pyrrolidine **18a–f** und **19a–f**, ausgehend von offenkettigen 2-Alkenylsulfoximiden. a) $n\text{BuLi}$, -78°C . b) Chlortris(isopropoxy)titan, 0°C . c) Geschützter Aldehyd (**21a–c**), -78°C . d) Piperidin, 20°C ; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4Cl . e) K_2CO_3 , MeOH ; BOC_2O , NaHCO_3 . f) SmI_2 . FMOC = (9H-Fluoren-9-ylmethoxy)carbonyl.

Tabelle 1. Hochsubstituierte Pyrrolidine aus metallierten 2-Alkenylsulfoximiden.

Nr.	R ¹	R ²	Ausb. [%]	ds [%] ^[a]	$[\alpha]^{20}_{D} [\text{°}]^{\text{[b]}}$	Schmp. [°C]
18a	H	Bn	27	67	-37.71 (0.4)	108.5
18b	H	<i>i</i> Bu	23	65	+28.17 (0.6)	Öl
18c	H	<i>t</i> BuOCH ₂	21	68	+24.46 (0.8)	115.7
18d	CH ₃	Bn	63	≥ 96	-37.29 (1.0)	127.8
18e	CH ₃	<i>i</i> Bu	42	≥ 96	-19.99 (0.9)	96.9
18f	CH ₃	<i>t</i> BuOCH ₂	44	≥ 96	+14.80 (0.3)	Öl
19a	H	Bn	33	59	+6.52 (1.4)	107.7
19b	H	<i>i</i> Bu	36	67	-37.29 (1.0)	Öl
19c^[c]	H	<i>t</i> BuOCH ₂	31	54	+1.80 (0.3)	93.1
19d	CH ₃	Bn	43	≥ 96	+26.70 (1.0)	91.0
19e	CH ₃	<i>i</i> Bu	34	≥ 96	+66.20 (1.0)	97.3
19f^[c]	CH ₃	<i>t</i> BuOCH ₂	30	≥ 96	-20.80 (0.3)	187.2

[a] Aus den ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts ermittelt. [b] *c* in Dichlormethan. [c] Am Stickstoffatom entschützt und als *p*Toluolsulfonsäuresalz isoliert; Drehwert in Methanol bestimmt.

diesem Lösungsmittel wurden bei der nachfolgenden Aldehyddaddition optimale Ausbeuten bei unverändert hoher Diastereoselektivität ($ds \geq 96\%$, NMR-spektroskopisch aus dem Rohprodukt bestimmt) festgestellt. Die benötigten FMOC-geschützten α -Aminoaldehyde konnten weitgehend racemisierungsfrei durch Dess-Martin-Oxidation^[16] der entsprechenden Aminoalkohole erhalten werden und wurden ohne weitere Reinigung umgesetzt.^[17]

Nach Deprotonierung der Sulfoximide mit *n*-Butyllithium, Transmetallierung mit Chlortris(isopropoxy)titan (CITIPT) und Zugabe der geschützten Aldehyde wurden zunächst die O-titanierten 5-Amino-4-hydroxyvinylsulfoximide **14a–f** und **15a–f** erhalten (Schema 2). Diese wurden jedoch nicht isoliert, sondern nach 1 h Reaktionszeit bei -78°C durch Zugabe von 10 Äquiv. Piperidin entschützt. Das freiwerdende N-Nucleophil griff nun intramolekular unter Ringschluß die acceptorsubstituierte Doppelbindung des Vinylsulfoximides an (Abb. 1). Nachdem das Dibenzofulven-Piperidin-Addukt

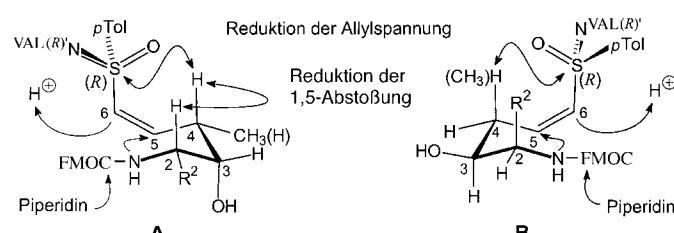


Abb. 1. Stereochemische Aspekte bei der Cyclisierung: Die Topizität des Angriffs des N-Nucleophils auf die 5-Position wird durch das Bestreben des Systems bestimmt, sowohl die Allylspannung als auch die 1,5-Abstoßung zu minimieren.

aus der FMOC-Abspaltung durch Kristallisation aus Methanol und nachfolgende chromatographische Abtrennung des nicht ausgefallenen Anteils entfernt worden war, wurde die Seitenkette desilyliert und das Ringstickstoffatom mit der *tert*-Butoxycarbamoylgruppe geschützt. Die Entfernung der Hilfsgruppe von den so erhaltenen 5-Sulfonimidoylmethylsubstituierten Heterocyclen **16a–f** und **17a–f** gelang mit Samariumdiiodid in Methanol/THF (1/2). Diese Art der Desulfurierung von Sulfoximiden wird hier zum ersten Mal beschrieben und ist bekannten Verfahren trotz des Verlustes

der Hilfsgruppe überlegen.^[18] Um diese Variante der Desulfurierung durchführen zu können, ist es jedoch unabdingbar, die oben beschriebenen Manipulationen an den Heteroatomen vorzunehmen. Wird der Silylether nicht gespalten, erfolgt keine Reaktion mit dem Reduktionsmittel.^[19] Liegt das Ringstickstoffatom als freies, sekundäres Amin vor, liefert die Desulfurierung ein offenketiges Homoolamin.

Anhand eines ¹⁵N-¹H-HMBC-Spektrums^[20] konnte die erfolgreiche Cyclisierung von **14e** zum Pyrrolidin am Primärprodukt, dem N-unsubstituierten Derivat **20**, nachgewiesen werden (Abb. 2). Das Signal bei $\delta = 56.6$ des Pyrrolidinstickstoffatoms zeigt zwei $^3J_{\text{NH}}$ -Korrelationen zur Sulfonimidoyl-flankierten Methylengruppe (H-1 und H-1'), was nur bei

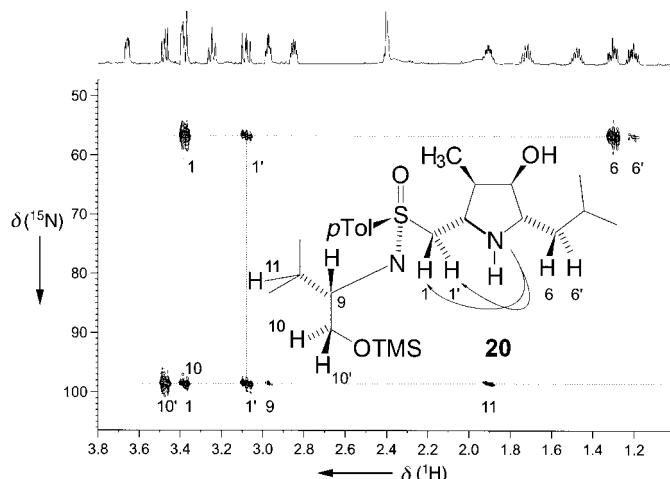


Abb. 2. Ausschnitt aus dem ¹⁵N-¹H-HMBC-Spektrum von **20**; Beweis des Ringschlusses (fett gezeichnete Bindung) durch die Korrelation des Pyrrolidinstickstoffatoms zu den beiden H-Atomen (1,1') der Sulfonimidoylmethylgruppe.

erfolgter Cyclisierung möglich ist. Die relative und absolute Konfiguration der Pyrrolidine, die sich vom Crotylsulfoximid **3a** (mit *S*-Konfiguration am Schwefelatom) ableiten, konnte durch eine Kristallstrukturanalyse des von **14d** abgeleiteten N-tosyierte Derivates bestimmt werden.^[21] Erwartungsgemäß entsprechen die ermittelten absoluten Konfigurationen am ringständigen Alkoholzentrum (C-3) und am benachbarten Zentrum C-4 einem *Re*-Seitenangriff des Allylterminus auf die *Re*-Seite des Aminoaldehyds (*lk*-Prozeß).^[2, 3] Im Einklang mit unserer Deutung des stereochemischen Verlaufs der Cyclisierung befindet sich der Sulfonimidoylmethylrest stets in *trans*-Stellung zur OH-Gruppe an C-3.^[4] Für die von *ent*-**3a** (mit *R*-Konfiguration am Schwefelzentrum) ausgehende Reihe der Crotylsulfoximide findet man, in Einklang mit der Erwartung, absolute Konfigurationen, die sich als Folge eines *Si, Si*-Prozesses ergeben. Als Beleg dafür wurde eine Kristallstrukturanalyse des Pyrrolidins **19d** durchgeführt.^[22]

Die vollständige Kontrolle der absoluten Konfiguration der neugeschaffenen stereogenen Zentren an C-3 und C-4 in den Pyrrolidinen **19a-f** bedarf eines Kommentars: Die Addition eines *R_s*-konfigurierten 2-Alkenylsulfoximids an einen *S*-konfigurierten Aminoaldehyd entspricht einem „ungleichsinnigen Paar“ (mismatched pair),^[23] da die bevorzugte Topizität des Nucleophils (*Si*) nicht der Cram-Seite des Aldehyds (*Re*) entspricht. Ganz im Sinne unserer Ergebnisse

mit den Lactaldehyden^[2, 3] wird auch hier die stereochemische Präferenz des *α*-chiralen Aldehyds vollständig überkompenziert (Reagenskontrolle).

Wie bereits bei den THF-Derivaten diskutiert, führt die Abwesenheit der terminalen Methylgruppe im Allylsystem (**2a** und *ent*-**2a**) zu einem Einbruch der Stereokontrolle an C-5 (Abb. 1).^[4] Die Topizität des Angriffs des N-Nucleophils auf die 5-Position wird durch zwei Faktoren bestimmt: das Bestreben des Systems, einerseits die Allylspannung und andererseits die 1,5-Abstoßung zu minimieren. Bei den Vinylsulfoximiden **3**, die zu den 4-methylsubstituierten Pyrrolidinen führen, gibt es dafür eine optimale Lösung: Konformation **A**. Dagegen können die Derivate **2**, die zu 4-unsubstituierten Pyrrolidinen führen, auch über die Konformation **B** unter Inversion der absoluten Topizität des Angriffs auf die 5-Position reagieren. Da **B** jedoch bezüglich der 1,5-Abstoßung ungünstiger ist als **A**, erwartet man bei diesem Modell eine leichte Bevorzugung der über **A** gebildeten 3,5-*trans*-Produkte. Dies ist auch tatsächlich der Fall (Tabelle 1). Als Strukturbeweis wurde von den Unterschüßdiastereomeren *5-epi*-**19a** und *5-epi*-**18a** jeweils eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, die die vorhergesagte 3,5-*cis*-Relativkonfiguration bestätigen.^[24]

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Die γ -Hydroxyalkylierung der enantiomeren Allyl- bzw. Crotylsulfoximide **2a/3a** sowie *ent*-**2a/ent**-**3a** mit *α*-Aminoaldehyden liefert die isomerenreinen Vinylsulfoximide **14** bzw. **15**, die mit Piperidin entschützt und zu hochsubstituierten Pyrrolidinen **16** bzw. **17** cyclisiert werden können.
- 2) Die absolute Konfiguration an den neugeschaffenen stereogenen Zentren C-3 und C-4 hängt ausschließlich von derjenigen am Schwefelatom ab (Reagenskontrolle). Die Konfiguration an C-5 wird durch konformative Präferenzen der Cyclisierungsvorstufe bestimmt, wodurch nur die Crotylderivate eine vollständige Kontrolle an diesem stereogenen Zentrum ermöglichen.
- 3) Als überlegenes Desulfurierungsreagens für die Sulfonimidoyleinheit wurde erstmals SmI₂ verwendet.

Die Ausdehnung dieser neuen Synthesestrategie zur Herstellung von isomerenreinen, gesättigten Stickstoffheterocyclen auf die Synthese von substituierten 1- und 2-Azabi- und -tricyclen durch entsprechende Kombination offenkettiger bzw. cyclischer 2-Alkenylsulfoximide mit offenkettigen bzw. cyclischen Aminoaldehyden ist bereits gelungen (z.B. **12**, **13**, Schema 1) und wird in Kürze publiziert werden. Des weiteren könnten wir zeigen, daß durch die Wahl von pharmakophoren Substituenten R² und deren Einführung, z.B. durch Benzylie rung der freien OH-Gruppe, pharmakologisch interessante Pyrrolidine synthetisiert werden können.^[25]

Experimentelles

18d: In 2 mL wasserfreiem Toluol werden 329 mg (0.89 mmol) **3a** gelöst, bei -78°C mit 492 mg *n*BuLi (2.27 mmol g⁻¹ in *n*-Hexan) 15 min deprotoniert und 30 min bei 0°C mit 487 mg CITIPT (2.50 mmol g⁻¹ in *n*-Hexan) transmetalliert. Nach dem Abkühlen auf -78°C gibt man eine Lösung von 754 mg (1.79 mmol) **21a** in 3 mL THF hinzu und röhrt 60 min bei konstanter Temperatur. Dann gibt man 0.9 mL (8.90 mmol) Piperidin zu und erwärmt auf 0°C . Nach 10 h gießt man den Ansatz auf eine mit 4 mL

EtOAc überschichtete, intensiv gerührte, gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (25 mL). Nach ca. 30 min Rühren trennt man die Phasen, schüttelt die organische Phase mit 15 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit EtOAc. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert man das Piperidin-Benzofulven-Addukt aus Methanol, trennt den nicht ausgefallenen Anteil durch eine Säulenfiltration über Kieselgel ab (Eluenten: Diethylether/Hexan, 1/1; EtOAc) und desilyliert den Rohansatz mit 136 mg (0.99 mmol) K_2CO_3 in 3 mL Methanol. Das Pyrrolidin (desilyliertes **3a**) wird in 4 mL 1,4-Dioxan und 8 mL H_2O mit 350 mg (1.60 mmol) Di-*tert*-butoxydicarbonat (BOC_2O) und 100 mg (1.2 mmol) NaHCO_3 umgesetzt und dann durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Diethylether/Hexan) das verbliebene Edukt und überschüssiges BOC_2O abgetrennt.

Zur Desulfurierung suspendiert man 545 mg (3.63 mmol) Samarium in 12 mL THF und gibt bei 0°C 860 mg (3.21 mmol) Diiodmethan tropfenweise hinzu. Nach 15 min lässt man 60 min bei 20°C nachröhren und injiziert dann das in 1.5 mL Methanol und 3 mL THF gelöste Pyrrolidin. Nach 4 h wird wässrig aufgearbeitet und die Suspension solange mit 0.5 N HCl versetzt, bis zwei klare Phasen entstanden sind. Nach dreimaliger Extraktion mit Diethylether (20 mL) und Trocknen über Natriumsulfat reinigt man das Pyrrolidin durch Flash-Chromatographie an Kieselgel (Ether/Hexan, 1/1) und erhält 129 mg **18d** (63%). Schmp. 127.8°C ; $[\alpha]_D^{20} = -37.29$ ($c = 1.00$ in Dichlormethan); $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_{10}]$ Xylol, 80°C): $\delta = 0.849$ (d, $^3J = 6.9$ Hz, 3H; 4-CH₃), 1.230 (d, $^3J = 6.1$ Hz, 3H; 5-CH₃), 1.448 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.618 (dq, $^3J = 8.8$, $^2J = 6.9$, $^3J = 6.1$ Hz, 1H; 4-H), 2.459 (dd, $^3J = 9.4$, $^2J = 13.6$ Hz, 1H; A-H), 2.988 (dd, $^3J = 4.6$, $^2J = 13.6$ Hz, 1H; B-H), 3.427 (dq, $^3J = 8.8$, $^3J = 6.1$ Hz, 1H; 5-H), 3.591 (br. s, 1H; 3-H), 3.934 (ddd, $^3J = 9.4$, $^3J = 4.6$, $^3J = 5.7$ Hz, 1H; 2-H), 7.013–7.177 (m, 5H; arom.); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, $[\text{D}_{10}]$ Xylol, 80°C): $\delta = 11.12$ (C-4'), 19.44 (C-5'), 28.88 (C(CH₃)₃), 40.97 (C-A/B), 44.62 (C-4), 59.33 (C-5), 69.46 (C-2), 75.73 (C-3), 79.00 (C(CH₃)₃), 126.71, 128.63, 129.23 (5C, arom.), 139.75 (ipso-arom.), 154.49 (C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3430.1$ (OH), 2973.0, 2930.6 (CH₃), 1672.4 (C=O) cm⁻¹; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ (305.41): C 70.79, H 8.91, N 4.59; gef.: C 70.59, H 8.93, N 4.63.

Eingegangen am 29. Mai 1998 [Z11917]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen • Heterocyclen • Pyrrolidine • Samarium • Sulfoxime

- [1] a) M. Reggelin, H. Weinberger, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6959–6962; b) M. Reggelin, R. Welcker, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5885–5886.
- [2] M. Reggelin, H. Weinberger, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 489–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 444–446.
- [3] a) M. Reggelin, H. Weinberger, M. Gerlach, R. Welcker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4765–4777; b) M. Reggelin, M. Gerlach, M. Vogt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] M. Reggelin, H. Weinberger, T. Heinrich, *Liebigs Ann.* **1997**, 1881–1886.
- [5] W. H. Pearson in *Studies in Natural Product Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: Atta-Ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam, **1988**, S. 323–358.
- [6] a) G. W. Fleet, *Top. Med. Chem.* **1988**, 65, 149–162; b) R. T. Schwarz, R. Datema, *Trends Biochem. Sci.* **1984**, 9, 32–34; c) V. Wehner, V. Jäger, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1180–1182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1169–1171, zit. Lit.
- [7] R. J. Bridges, F. E. Lovering, J. M. Humphrey, M. S. Stanley, T. N. Blakely, M. F. Cristopharo, A. R. Chamberlin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, 3, 115–121, zit. Lit.
- [8] a) E. W. Petrillo, M. A. Ondetti, *Med. Res. Rev.* **1982**, 2, 1–41; b) H. S. Cheung, D. W. Cushman, *Biochim. Biophys. Acta.* **1973**, 293, 451–463.
- [9] K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 833–856.
- [10] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. J. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 105, 5551–5553.
- [11] S. Kobayashi, M. Murakami, T. Harada, T. Mukayama, *Chem. Lett.* **1991**, 1341–1344.
- [12] M. Pichon, B. Figadère, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 927–964.
- [13] a) R. H. Wightman, *Tetrahedron* **1993**, 49, 3827–3840; b) F. Nicotra, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4555–4558; c) C. Kibayashi, *J. Org. Chem.*

1987, 32, 1956–1962; d) T. Livinghouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11458–11489.

- [14] a) P. Deprez, J. Royer, H. P. Husson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 1189–1192; b) P. Garner, W. B. Ho, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3973–3975; c) P. Garner, F. Arya, W. B. Ho, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 412–414; d) R. M. Williams, W. Zhai, D. Aldous, S. C. Aldous, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6527–6532, zit. Lit.; e) W. J. Lown in *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: A. Padwa), Wiley, New York, 1984.
- [15] a) G. Liu, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7712–7713. b) M. M. Murphy, J. R. Schulke, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7029–7030.
- [16] a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7277–7287; b) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4156–4158.
- [17] M. Reggelin, T. Heinrich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] Raney-Nickel führt erst in hohem Überschuss (>10 Äquiv.) zu befriedigenden Umsätzen und neigt sehr zur Adsorption des gebildeten Pyrrolidins. Lithiumnaphthalenid desulfuriert zwar rasch, führt aber zu ringgeöffneten Produkten.
- [19] Im Fall der TMS-schützten Derivate erfolgt die Desilylierung bereits in situ während der Desulfurierung. Andere Silylether müssen zuvor in einem separaten Schritt gespalten werden.
- [20] $^{13}\text{C}-^1\text{H-HMBC}$: A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093–2094.
- [21] M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1997**, C53, IUC 9700029.
- [22] J. Bats, T. Heinrich, M. Reggelin, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [23] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1–31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 1–30.
- [24] J. Bats, T. Heinrich, M. Reggelin, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.
- [25] M. Reggelin, T. Heinrich, B. Junker, J. Antel, U. Preuschhoff, DE-B 19821418.9, **1998**.

$[\text{Te}_6\text{N}_8(\text{TeCl}_4)_4]$ – durch Tellurtetrachlorid stabilisiertes Tellurnitrid

Werner Massa, Carsten Lau, Michael Möhlen, Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Tellurnitrid wurde erstmalig vor genau 100 Jahren durch Reaktion von Tellurtetrabromid mit flüssigem Ammoniak erhalten.^[1] Dem gelben, extrem schwerlöslichen und brisannten Stoff wurde die Zusammensetzung TeN zugeschrieben, was angesichts der Analogie zu den kristallographisch wohl charakterisierten Homologen S_4N_4 ^[2] und Se_4N_4 ^[3] bis heute nicht völlig ausgeschlossen wird.^[4] Allerdings machten spätere analytische Arbeiten die Zusammensetzung Te_3N_4 mit vierwertigem Tellur wahrscheinlich.^[5–7] Auch die in den letzten Jahren charakterisierten Tellurverbindungen mit Nitridfunktionen leiten sich von Tellur(+IV) ab. Zu ihnen zählen die Komplexe vom Typ **1** mit $\text{X} = \text{Cl}$ ^[8] und F ^[9] die dem Strukturmotiv **A** mit pyramidaler Nitridfunktion entsprechen, die Nitridhalogenide **2**^[10] und **3**^[11] mit dem Strukturmotiv **B** und trigonal-planarer Nitridfunktion, die auch in **4** mit dem Strukturmotiv **C**^[12] realisiert ist.

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Prof. Dr. W. Massa, Dr. C. Lau, Dr. M. Möhlen, Priv.-Doz. Dr. B. Neumüller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-8917