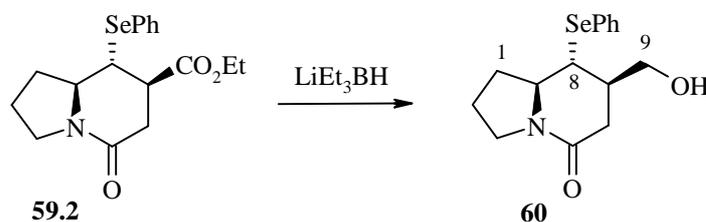


19. Synthese des Dendroprimins

19.1 (7*R*, 8*R*, 8*aS*)-7-Hydroxymethyl-8-phenylselenyl-(8*H*)-indolizidin-5-on (60)



3.7 g (10 mmol, $M = 366.32$, $C_{17}H_{21}NO_3Se$) des Esters **59.2** in einem ausgeheizten Kolben unter Argon in 50 ml absolutem THF lösen.¹ Auf 0°C (Eisbad) abkühlen und unter Rühren 21 ml (21 mmol, 1molare THF-Lsg.) des $LiEt_3B$ -Hydrid tropfenweise (bei großen Mengen über einen Tropftrichter) zufügen. Anfänglich suspendiertes Edukt geht in Lösung. Bei 0°C rühren lassen. Nach 3 bis 4 Stdn. zeigt das DC vollständigen Umsatz. Mit Schlittlers Färbereagenz entsteht ein mittelbrauner, mit $KMnO_4$ -Lsg. ein heller Produkt-Fleck auf dem DC. R_f (Produkt, EE:MeOH=3:1) ≈ 0.5 ; R_f (Produkt, EE pur) ≈ 0.1 ; R_f (Edukt, EE:MeOH=3:1) ≈ 0.6 ; *Aufarbeitung* mittels Säure/Base-Trennung : Mit 1/3 gesättigter $KHSO_4$ -Lsg. (~10 ml) hydrolysieren (pH-Kontrolle : $pH \leq 2$). Organische Phase (THF/ H_2O) abscheiden. Die saure H_2O -Phase noch zweimal mit je ~50 ml Essigester extrahieren. Alle organischen (Produkt-) Phasen vereinigen mit 5 ml Brine (zusätzlich noch etwas festes $NaCl$ zufügen welches restliches H_2O zieht) waschen und über $MgSO_4$ trocknen, davon abfiltrieren und anschließend das Solvens am Rotationsverdampfer abdestillieren. Es verbleibt ein teilweise schon kristallines, braunes Rohprodukt, welches chromatographisch aufgereinigt wird (Solvens : EE pur; mit EE:Hexan=1:1 ist die Zeitdauer zu hoch). Vor den Produkt-Fractionen lassen sich unpolare, nicht weiter charakterisierte, dunkelgelbe, starkriechende, selenhaltige Öle abtrennen. Der Alkohol **60** läßt sich in einer Ausbeute von 81% (2.7 g, 0.81 mmol) als kristalliner Schnee isolieren.

IR (KBr) : $\tilde{\nu} = 3452$ (breit s), 2943(m), 2879(m), 163(vs), 1475(s), 1455(m), 1398(m), 1306(m), 1190(m), 1099(m), 1054(m), 1021(m), 904(m), 739(s), 694(s), 477(m) cm^{-1}

MS (100°C, EI; 70eV) : $m/z(\%) = 70(24)$, 80(5), 83(7), 84(7), 108(7), 136(22), 150(5), 157(4), 158(5), 168(100), 169(11), 214(3), 323(3), 325(7)

¹H-NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 7.55$ (m, 2H, H-Ar), 7.3(m, 3H, H-Ar), 4.1(s breit, 1H, OH), 3.95, 3.8(m, 2H, H-9), 3.45(m, 3H, H-8a, H-3), 2.75(dd, $J'=J''=10$ Hz, 1H, H-8), 2.5(m, 2H, H-6), 2.4(m, 2H, H-7, 2.0), 1.75, 1.6, 1.4(m, 4H, H-2, H-1) ppm

¹ M. Diederich, U. Nubbemeyer *Synthesis* **1999**, No.2, 286-289

$^{13}\text{C-NMR}$ (68MHz, CDCl_3): $\delta = 168.8(\text{C}=\text{O}), 135.5, 130.0, 128.1, 126.8(\text{C-Ar}), 45.9 (\text{C-9}), 45.5 \text{ C-8}, 39.9(\text{C-7}), 34.0 \text{ C-6}, 33.5(\text{C-1}), 21.7(\text{C-2})$ ppm

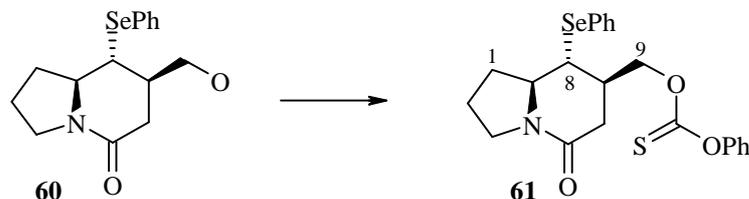
Smp. 83 °C (1Atm)

$[\alpha]_D^{20} = -39.1(c = 0.85, \text{CHCl}_3)$

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Se}$ (324.28)

Ber.	C 55.56	H 5.91
Gef.	C 55.10	H 5.47

19.2 (7*R*,8*R*,8*a**S*)-7-Methoxythiokohlensäurephenylester-8-phenylselenyl-(8*H*)-indolizidin-5-on (**61**)



Unter Argon 1.9 g (5.9mmol) des Alkohol **60** in 40ml abs. CH₂Cl₂ in einem ausgeheizten 100ml-Zweihalskolben (NS14) lösen und dazu 1.8ml (21.83mmol) Pyridin und 1.2ml (6.5mmol) Chlorthioameisensäure-O-phenylester geben. 2 Std. bei RT rühren lassen.¹ Nach Ablauf der Reaktionszeit (DC-Kontrolle, R_f (Produkt, EE pur) ≈ 0.2) das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer abdestillieren und das Reaktionsprodukt in Diethylether aufnehmen. Die Aufreinigung erfolgt durch Säure-Base-Trennung: Die organische Reaktionsprodukt-Phase zweimal mit 20ml 1/10-gesättigter NaHSO₄-Lsg. ausschütteln (pH ≥ 2-3, nicht kleiner; Verseifung) Die wässrigen, sauren Produkt-Phasen vereinigen und mit NaHCO₃-Pulver bis zur Sättigung vorsichtig (Aufschäumen durch CO₂↑!) neutralisieren (pH 8). Die jetzt neutrale H₂O/Produkt-Phase dreimal mit je 30 ml Essigester ausschütteln. Die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ trocknen, abfiltrieren und am Rotationsverdampfer einengen. Das Reaktionsprodukt wird über eine Kieselgelsäule chromatographiert (Solvens EE:Hexan=1:5, u.U. durch Zugabe von Essigester im Verlauf der Chromatographie polarer werden). Der Thiokohlensäureester **61** kann kristallin in einer Ausbeute von 1.56 g (3.4mmol, 57%) isoliert werden.

¹**H-NMR** (250MHz, CDCl₃, TMS): δ = 1.5(m, 1H, H-1'), 1.75(m, 1H, H-2'), 1.9(m, 1H, H-2), 2.4(m, 1H, H-7), 2.5-2.75(m, 3H, H-1, H-6, H-6'), 2.8(dd, J'=J''=10Hz, 1H, H-8), 3.55(m, 3H, H-8a, H-3, H-3'), 4.7(dd, J'=10Hz, J''=1Hz, 1H, H-3); 4.9(dd, J'=10Hz, J''=1Hz, 1H, H-3'), 7.1(m, 2H, Ar-H), 7.25(m, 2H, Ar-H), 7.4(m, 2H, Ar-H), 7.55 (m, 2H, Ar-H) ppm

¹³**C-NMR** (68MHz, CDCl₃): δ = 21.7(C-1), 33.9(C-2), 34.4(C-6), 38.0(C-7), 45.8(C-3), 46.0(C-8a), 63.2(C-8), 75.1(C-9), 121.7, 126.5, 128.5, 129.3, 135.7(Ar-C), 153.2 (O-C-Ar), 167.0(C=O), 194.6(C=S) ppm

MS (EI, 80 eV, 120-150 °C): m/z (%) = 461(17, [M]⁺), 307(27), 305(36), 304(60), 230(20), 156(45), 151(58), 150(100, [O₂SC₅H₆]⁺), 149(58), 136(58), 122(45), 109(27), 108(44), 95(25), 91(45), 83(58), 70(91), 65(56),

¹ D.H.R. Barton, S.W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574; D.H.R. Barton, W.B. Motherwell, A. Stange, *Synthesis* **1981**, 743; Diederich M., Nubbemeyer, U. *Synthesis* **1999**, 286-289

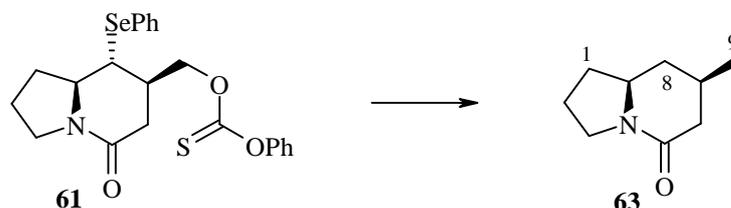
IR (KBr, Film): $\tilde{\nu} = 1627.6(\text{vs}), 1455.9(\text{s}), 1477(\text{m}), 1326.0(\text{m}), 1289.8(\text{vs}), 1220.7(\text{vs}), 740.6(\text{s}), 688.2(\text{s})$

$[\alpha]_D^{20} = -32.0$ ($c = 0.87, \text{CHCl}_3$)

C₂₂H₂₃NO₃SSe (460.45)

Ber. **C** 52.54 **H** 5.41

Gef. **C** 55.03 **H** 5.47

19.3 (7*R*,8*aS*)-7-Methyl-(8*H*)-indolizidin-5-on (**63**)

In einem ausgeheizten 250ml Zweihalskolben (NS14) mit Blasenähler 1g (2.2 mmol, $M = 460.45$, $C_{22}H_{23}NO_3SSe$) des Thioesters **61** in 80 ml abs. Toluol lösen.¹ Die Lösung 15 min mit Argon sättigen. (Unter rühren Argon durch eine ausgezogene Pipettenspitze blubbern). Anschließend 1.5 ml (5.4 mmol) frisch destilliertes $(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$ und ~ 130 mg (0.8 mmol) Azoisobutyronitril (AIBN) zu der Lösung geben. 3 Std. bei 75 °C O_2 -frei rühren lassen. (Dimroth-Kühler, Gummiballon für Druckausgleich).

Nach Ablauf der Reaktionszeit (DC-Kontrolle) vorsichtig das Lösemittel entfernen. (Badtemperatur nicht über 30°C, da sonst auch Produkt abdestilliert). Das Reaktionsprodukt über eine Kieselgelsäule mit EE : Hexan = 1 : 2 als Eluens chromatographieren. Als Färbereagenz für die DC-Kontrolle ist Schlittlers-Reagenz geeignet. Das Produktamid **63** zeigt einen hellen Peak in der iodbraunen Umgebung. Eine weitere Trennung über HPLC ist nötig, da sich die Zinnsalze nicht restlos entfernen lassen. Das Indolizidinon **63** kann in einer Ausbeute von 130 mg (1.7mmol, 40 %) als klares Öl isoliert werden.

¹**H-NMR** (500MHz, 293K, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 1.05$ (m, 4H, H-9, H-7), 1.4(m, 1H, H-1'), 1.75(m, 1H, H-2); 1.85-2.0(m, 2H, H-2', H-8), 2.1(m, 2H, H-1, H-6'), 2.5(dd, $J'=15\text{Hz}$, $J''=1\text{Hz}$, 1H, H-6), 3.45 (m, 2H, H-3', H-8a); 4.6 (m, 1H, H-3) ppm

¹³**C-NMR**(68MHz, 25 °C, $CDCl_3$): $\delta = 21.5$ (C-9), 22.1(C-2), 28.4(C-7), 33.2(C-1), 37.4(C-8), 39.6(C-6), 44.4(C-3), 58.9(C-8a), 168.8(C=O) ppm

IR ($CHCl_3$, KBr-Fenster): $\tilde{\nu} = 1620$ (vs)

MS (EI, 70 eV, 40 °C): m/z (%) = 153(100, $[M]^+$), 125(24), 111(45), 83(100), 70(90), 56(34), 41(39)

$[\alpha]_D^{20} = -2.9$ ($c = 1.2$, $CHCl_3$)

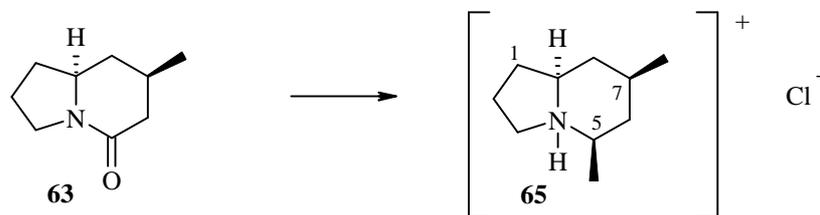
C₉H₁₅NO (153.23)

Ber. C 70.55 H 9.87

Gef. C 71.17 H 10.24

¹ D.H.R. Barton, S.W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574; D.H.R. Barton, W.B. Motherwell, A. Stange, *Synthesis* **1981**, 743; M. Diederich, U. Nubbemeyer *Synthesis* **1999**, No.2, 286-289

HPLC Säule: Nucleosil 50-5 μ m, 4x125mm, Nr.22. UV: 220nm. RI: Range 8. Flow: 2ml/min.
Solvens: 10% Isopropanol/n-Hexan, $T_{Ret} = \sim 6.7$ min. (Produktamid) und 8.3 min. (Edukt-Thioester).

19.4 (5R, 7S, 8aS)-5,7-Dimethylindolizidin (65)((–)-8a-*epi*-Dendroprimin)¹

In einem ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben unter Argon 60 mg (0.39 mmol, C₉H₁₅NO, M = 153.23) des Indolizidinons **63** in 2 ml abs. Ether lösen. Bei 0 °C 0.4 ml (1.2 mmol, 3 molare THF-Lsg.) MeMgCl dazugeben. Eisbad entfernen und 30 - 60 Minuten rühren lassen. Die Reaktion ist meist nach einer halben Stunde beendet (DC-Kontrolle mit Schlittlers-Reagenz). Anschließend erneut auf 0 °C kühlen und 1.8 ml Eisessig und 30 mg (0.78 mmol) NaBH₄ zu der Lösung geben., dann bei RT rühren lassen. *Aufarbeitung* : Nach 1 Std. 20 ml Ether und 10 ml 10% Na₂CO₃/H₂O dazugeben. Die wässrige Phase weitere zweimal mit 20ml Ether extrahieren. Die vereinigten organischen Phasen mit 5 ml Brine waschen, danach über MgSO₄ trocknen. Das Trockenmittel abfiltrieren, dann 0.1 ml 25% HCl dazugeben. (Achtung, das freie Amin ist flüchtig). Den Ether am Rotationsverdampfer vollständig abdestillieren, anschließend nochmals in Toluol aufnehmen und das restliche H₂O/HCl abdestillieren (diesen Vorgang dreimal wiederholen). Es verbleiben 33 mg (0.21 mmol, 55%) des *epi*-Dendroprimin-Hydrochlorids **65** als gelbbraunes Öl, welches sich nicht auskristallisieren lässt.

¹H-NMR (500MHz, 323K, DMSO, D₂O): δ = 0.92 (d, 3H, J = 6Hz, 7-CH₃), 1.28 (d, 3H, J=7Hz, 5-CH₃), 1.35 (m_C, 2H, 6-H', 8-H'), 1.65 (m, 1H, 1-H'), 1.7(m, 1H, 7-H), 1.8(dd ,br s, 1H, J=11Hz, 6-H''), 1.90 (m, 2H, 2-H, 2-H'), 1.95(m, 1H, 8-H'), 2.08 (m_C, 1H, 1-H''), 2.88 (m_C, 1H, 3-H'), 3.09 (m_C, 2H, 5-H, 8a-H), 3.49 (m_C, 1H, 3-H) ppm

¹³C-NMR (68MHz, CDCl₃): δ = 17.8 (C-9), 19.4 (C-2), 20.7 (C-10), 28.1 (C-1), 30.2 (C-7), 34.9 (C-8), 39.2 (C-6), 49.8 (C-3), 60.0 (C-5), 67.3 (C-8a) ppm

¹ M. Diederich, U. Nubbemeyer *Synthesis* **1999**, No.2, 286-289

^1H - ^{13}C -COSY(DMSO, 323K): Kreuzpeak $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}(\text{Nr.}) = 17.5/0.9$ (10), 19.0/1.9 (2), 21.0/1.25 (9), 27.7/1.65, 2.1 (1), 29,2/1.7 (7), 35.0/1.35, 19.5 (8), 39.0/1.35, 1.8 (6), 49.0/2.9, 3.5 (3), 58.2/3.15 (5), 66.0/3.1 (8a) ppm

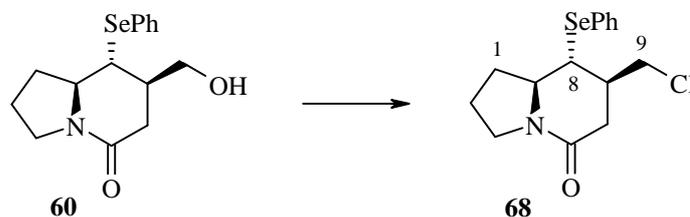
MS (EI, 70 eV, 40 °C): m/z (%) = 153(15, $[\text{M}]^+$), 138(100), 110(13), 96(20), 70(9), 36(9)

$[\alpha]_D^{20} = -45.8$ (c = 0.72, CHCl_3)

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ (153.27)

Ber. **C** 74.46 **H** 11.18

Gef. **C** 74.11 **H** 10.89

19.5 (7*R*, 8*R*, 8*aS*)-7-Chlormethyl-8-phenylselenyl-(8*H*)-indolizidin-5-on (68)

3.2 g des Alkohols **60** (10 mmol, $M = 324.3$, $C_{15}H_{19}NO_2Se$) in einem ausgeheizten Kolben unter Argon in 20 ml absolutem Tetrachlorkohlenstoff ($M = 153.8$) lösen.¹ Unter rühren 2.6 g (10 mmol, $M = 262.3$) Triphenylphosphin dazugeben und für 2 bis 3 Stdn. zum Rückfluß erwärmen (Dimroth-Kühler, Trockenrohr). Darauf achten, daß auch unter Rückfluß genug CCl_4 als Lösungsmittel im Kolben verbleibt. DC-Kontrolle gelingt mit $KMnO_4$ oder Schlittlers Reagenz. R_f (Produkt, EE pur) ≈ 0.2 ; R_f (Edukt, EE pur) ≈ 0.1 ; R_f (PPh_3 , EE pur) ≈ 0.8 , R_f ($OPPh_3$, EE pur) ≈ 0.35 . Nach abkühlen empfiehlt es sich die Reaktionslösung auf Kieselgel aufzuziehen. Das Solvens behutsam über einen Tropfenfänger am Rotationsverdampfer abdestillieren. Es soll gerade ein rieselfähiges Pulver entstehen. Vor dem Eindampfen eine entsprechende Menge Kieselgel zufügen. Das erhaltene Kieselgel/Reaktionsproduktpulver über eine Kieselgelsäule chromatographieren. (Solvens: Anfangs EE pur, dann EE:MeOH=10:1; Füllhöhe ~ 11 cm bei $\varnothing = 8.8$ cm). Das Triphenyl-phosphinoxid „schmiert“ in die ersten Produktfraktionen hinein. Das Chlorid **68** läßt sich in einer Ausbeute von 74 % (2.5 g, 7.4 mmol) als weißer, feinpulveriger Feststoff isolieren.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2933w, 1620vs, 1478w, 1468w, 1417w, 1315w, 736m, 690m$ cm^{-1} .

MS (100°C, EI; 70eV): $m/z(\%) = 70$ (12), 136 (16), 186 (100), 187 (13), 188 (36), 341 (4), 343 (8), 345 (4).

1H -NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 7.6$ (m, 2H, H-Ar), 7.35 (m, 3H, H-Ar), 4.2 (dd, $J'=10Hz$, $J''=5Hz$, 1H, H-9), 3.8 (dd, $J=10Hz$, $J=3Hz$, 1H, H-9), 3.5 (m, 4H, 2H-3, 2H-6), 2.9 (dd, $J'=J''=10Hz$, 1H), 2.65 (m, 2H), 2.5 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 1.95 (m, 1H, CH_2), 1.75 (m, 1H, CH_2), 1.5 (m, 1H, CH_2) ppm.

¹ L.F.Tietze, T.H. Eicher, Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium, Thieme Verlag Stuttgart, 2. Auflage 1991, S.50; M. Diederich, U. Nubbemeyer *Synthesis* 1999, No.2, 286-289

$^{13}\text{C-NMR}$ (68MHz, CDCl_3): $\delta = 167.2$ (C=O), 135.8, 129.3, 128.6, 126.4 (C-Ar), 63.3 (C-9), 48.3 (- CH_2X), 46.8 (C-8), 45.8(- CH_2X), 39.4 (C-7), 34.4(C-6), 33.9 (Ring- CH_2 -), 21.7 (Ring- CH_2 -) ppm.

Smp. 95.2 °C (1Atm)

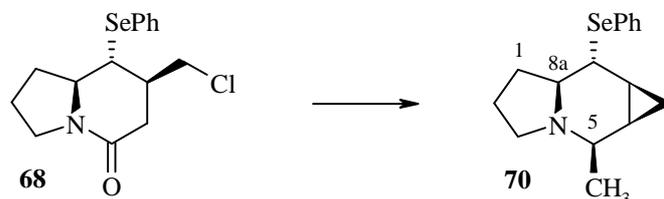
$[\alpha]_D^{20} = 23.2$ (c = 0.76, CHCl_3)

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NOSe}$ (342.73)

Ber. **C** 48.78 **H** 5.63

Gef. **C** 48.97 **H** 5.88

19.6 (5*R*, 6*S*, 7*S*, 8*R*, 8*aS*)-6,7-cyclopropylen-8-phenylselenenyl-(8*H*)-indolizidin-5-on (70)



1.) In einem ausgeheizten Kolben unter Argon 3.4 g (10.0 mmol) des Chlorids **68** ($M = 342.7$, $C_{15}H_{18}NOSe$) in 20 ml abs. THF lösen.¹ 7.2 ml (24.0 mmol, 3 molare THF-Lsg) des Grignard-Reagenz unter rühren zutropfen, anschließend 6 Stdn. zum Rückfluß erwärmen (Dimroth-Kühler, Trockenrohr).

2.) Nach abkühlen auf RT folgt die Djerassi-Reduktion durch Zugabe von 380 mg (10.0 mmol, $M = 37.8$) $NaBH_4$ und 15ml Eissessig. Bei RT noch 1H rühren lassen. Zur *Aufarbeitung* mit ges. $NaHCO_3$ hydrolysieren ($pH \geq 8$, evtl. bis zur Sättigung noch festes $NaHCO_3$ zufügen). Die basische H_2O -Phase mehrmals mit Essigester extrahieren. (Die DC-Kontrolle der basischen Reaktionslösung läßt kein Edukt mehr erkennen). R_f (Produkt, EE pur) ≈ 0.5 ; R_f (Edukt, EE pur) ≈ 0.2 ; Die vereinigten org. Phasen über $MgSO_4$ trocknen, davon abfiltrieren und anschließend das Solvens am Rotationsverdampfer abdestillieren. Es verbleibt ein gelbbraunes Reaktionsprodukt, welches chromatographisch aufgereinigt wird (Solvens : EE:Hexan=1:5). Es lassen sich 2.2 g (7.2 mmol, 71% Ausbeute) des Cyclopropan **70** als gelbe, feinkristalline Substanz isolieren.

IR (KBr) : $\tilde{\nu} = 2962(vs), 2924(s), 2865(s), 2789(vs), 1580(s), 1481(vs), 1434(s), 1369(vs), 1155(vs), 1075(s), 1011(s), 734(vs), 690(s), 669(m), 460(m) \text{ cm}^{-1}$.

MS (100°C, EI; 70eV) : $m/z(\%) = 39(13), 41(25), 53(12), 55(12), 69(10), 70(13), 77(19), 78(10), 79(23), 80(17), 81(100), 97(47), 120(11), 134(17), 150(43), 157(10), 236(20), 238(41), 307(6)$.

¹H-NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS) : $\delta = 7.6(m, 2H), 7.25(m, 3H), 3.2(m, 2H, H-8, H-3), 2.45(m, 1H, H-5), 2.1(m, 3H, H-8a), 2.0(dd, J=10Hz, 1H, H-3'), 1.8-1.6(m, 2H, H-2, H-1, H-2'), 1.45(m, 3H, H-7), 1.35(m, 1H, H-1), 1.2(d, J=6Hz, 3H), 1.05(m, 1H, H-6), 0.55(m, 2H, H-6a) \text{ ppm}$.

¹ M. Diederich, U. Nubbemeyer *Synthesis* **1999**, No.2, 286-289

$^{13}\text{C-NMR}$ (68MHz, CDCl_3) : $\delta = 133.1\text{u}, 129.9\text{u}, 128.8\text{u}, 126.7\text{u}, 66.9\text{u}, 56.9\text{u}, 52.9\text{g}, 45.9\text{u}, 31.2\text{g}, 20.7\text{u}, 20.5\text{g}, 20.2\text{u}, 18.3\text{u}, 9.0\text{g}$ ppm.

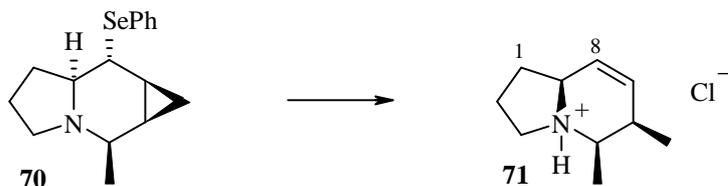
Smp. 66 °C (1Atm)

$$[\alpha]_D^{20} = -12.2 \text{ (c=0.55, CHCl}_3\text{)}$$

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NSe}$ (306.31)

Ber. **C** 62.74 **H** 6.91

Gef. **C** 62.92 **H** 7.31

19.7 (5*R*, 6*S*, 8*aS*)-5,6-Dimethyl-(6*H*)-indolizidin-7-en Hydrochlorid (**71**)

In einem ausgeheizten Kolben 3.0 g (10 mmol, $M = 306.31$, $C_{16}H_{21}NSe$) des Cyclopropans **70** in 25 ml abs. Toluol lösen.¹ Die Lösung 15 min mit Argon sättigen (unter rühren Argon durch eine ausgezogene Pipettenspitze blubbern). Anschließend 5.8 g (20 mmol, $M = 291.05$) abs. Tributylzinn-Hydrid dazugeben. (Je frischer das Tributylzinn-Hydrid destilliert wurde, desto besser sind die Ausbeuten). Nach Zugabe von 80 mg (0.5 mmol, $M = 164.2$) α,α' -Azoisobutyronitril 4 Std. unter Luftausschluß zum Rückfluß erwärmen (Dimroth-Kühler, Gummiblase für Druckausgleich). Zur *Aufarbeitung* mit 5 ml 12.5 % iger HCl versetzen und anschließend die saure H_2O -Phase 3x mit 20 ml Diethylether extrahieren. Die so erhaltene zinnsalzfreie, wässrige Produkt-Phase läßt sich durch mehrmaliges versetzen mit Toluol und anschließendem abdestillieren am Rotationsverdampfer eintrocknen. Es lassen sich 0.99 g (5.3 mmol, 53%) des Hydrochlorids **71** als gelbbraunes Öl isolieren.

IR (KBr, Film) : $\tilde{\nu} = 3419.2(s), 3032.6(s), 2974.0(vs), 2943.4(vs), 2880(vs), 2828.2(vs), 2738.6(s), 2645.5(vs), 2581.9(vs), 2517.7(vs), 1624.5(m), 1451.9(vs), 1387.0(vs), 1083.9(s), 922.4(vs), 728.8(vs), 642.0(m) \text{ cm}^{-1}$

MS (DMSO/Glyc./Xenon, CH5 DF//FAB POS) : $m/z(\%) = 41(13), 45(11), 57(16), 58(25), 70(12), 75(12), 93(36), 150(11), 151(11), 152(100, [C_{10}H_{18}N]^+), 153(26), 185(10), 339(10, [M + C_{10}H_{18}N]^+)$.

1H -NMR (270MHz, $CDCl_3$, TMS) : $\delta = 12.2(s, 1H, N^+-H), 5.8(m, 1H, H-7), 5.5(d\text{-breit}, J=11\text{Hz}, H-8), 4.3(m, 1H, H-8a), 3.65(m, 1H, H-5), 3.55(m, 1H, H-3), 3.1(m, 1H, H-3'), 2.6(m, 1H, H-6), 2.3(m, 1H, H-1), 2.0(m, 2H, H-2), 1.75(m, 1H, H-1), 1.35(d, J=7\text{Hz}, 3H, -CH_3 \text{ an C-5}), 1.05(d, J=7\text{Hz}, 3H, -CH_3 \text{ an C-6}) \text{ ppm}$.

¹ M. Diederich, U. Nubbemeyer *Synthesis* **1999**, No.2, 286-289

