

Tabelle 1. (Durchschnitts-)Werte der wichtigsten Atomabstände [pm] in den Clustern (2).

Bindung	(2a)	(2b)
Fe—Fe	272.4(3)	260.4(2)
Fe—Co	262±2	258±0.03
Co—Co	251.5(3)	249.5(2)
Fe—E	223±0.5	227±0.5
Co—E	227±2	231±2

(2a) und (2b) gehören zu der relativ kleinen Gruppe von Vierkernclustern mit ebenen Metallatom-Gerüsten<sup>[6]</sup>. Ihre Metall-Metall- und Metall-Brückenatom-Abstände finden sich im normalen Bereich für solche Verbindungen. Für beide Komplexe existieren „reine“ Cobalt-Analoga, die Cluster  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}\text{E}_2$  ( $\text{E} = \text{PPh}_3, \text{S}$ ), die durch ungezielte Synthesen entstanden und deren Strukturen bekannt sind<sup>[7]</sup>. Diese Cluster enthalten ebenfalls planare Metallatom-Vierecke, ihre  $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{E}_{2/2}$ -Hälften sind denen der Komplexe (2) sehr ähnlich, und ihre M—M- und M—E-Abstände zeigen den gleichen Gang wie bei (2a) und (2b).

Das wesentlich Neuartige an den Clustern (2) ist demnach ihre systematische Herstellung. Da zahlreiche funktionelle Zweikernkomplexe mit der in (1a) und (1b) gegebenen Schmetterlings-Struktur und zur Umsetzung damit geeignete einfache Carbonylmetalle existieren, sollte der hier beschriebene Weg zu planaren Vierkernclustern nicht auf (2a) und (2b) beschränkt bleiben.

#### Arbeitsvorschrift

Aquimolare Mengen (1–2 mmol) von (1a) bzw. (1b) und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  werden in 50 ml Hexan zusammengegeben. Zur Bildung von (2a) wird 20 d bei Raumtemperatur im Dunkeln stehengelassen, dann an Silicagel chromatographiert und anschließend das aus der dritten Fraktion erhaltene Produkt aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert. Der Komplex (2b) fällt in 12 h bei  $0^\circ\text{C}$  aus der Reaktionsmischung analysenrein aus. Die Ausbeuten an (2a) ( $\text{Fp} = 134^\circ\text{C}$ , Zers.) und (2b) (Zers. bei 100–200 °C ohne erkennbaren Fp) betragen 20–25%.

Eingegangen am 27. Oktober 1980 [Z 821b]

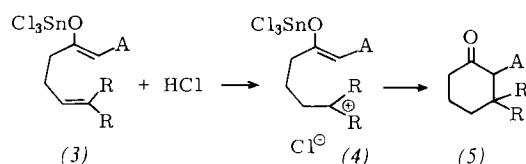
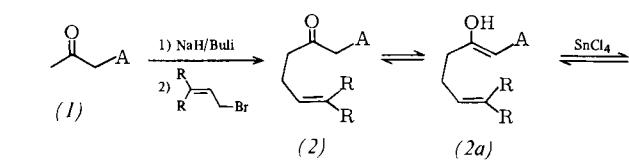
- [1] D. Seyfert, Adv. Organomet. Chem. 14, 97 (1976).
- [2] H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 87, 363 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 322 (1975).
- [3] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 166, C 5 (1979).
- [4] B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 14, 3103 (1975).
- [5] (2a): triklin,  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=962.7(1)$ ,  $b=1567.8(2)$ ,  $c=960.2(2)$  pm,  $\alpha=91.04(1)$ ,  $\beta=109.05(1)$ ,  $\gamma=84.83(1)$ ; 3190 Reflexe,  $R=0.059$ . – (2b): monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ,  $a=1615.4(5)$ ,  $b=655.6(2)$ ,  $c=1872.2(5)$  pm,  $\alpha=115.06(2)$ ; 2946 Reflexe,  $R=0.051$ .
- [6] P. Chini, B. T. Heaton, Top. Curr. Chem. 71, 1 (1977).
- [7] R. C. Ryan, L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. 97, 6904 (1975).

#### Allgemeines Verfahren zur intramolekularen $\alpha$ -tert-Alkylierung von Carbonylverbindungen<sup>[\*\*]</sup>

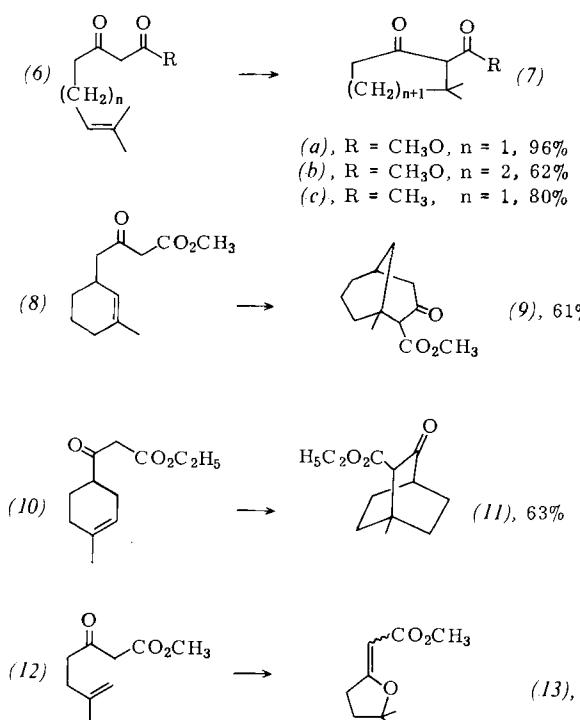
Von Manfred T. Reetz, Ioannis Chatziosifidis und Konrad Schwellnus<sup>[\*]</sup>

Das Problem der  $\alpha$ -tert-Alkylierung von Carbonylverbindungen lässt sich generell lösen, indem man die Silyl-

enoether mit *tert*-Alkylhalogeniden in Gegenwart von Lewis-Säuren umsetzt<sup>[1]</sup>. Wir berichten nun über systematische Untersuchungen zur *intramolekularen*  $\alpha$ -*tert*-Alkylierung<sup>[2]</sup>. Verbindungen mit Silylenoether- und *tert*-Alkylhalogenid-Einheit sind schwer zugänglich<sup>[3]</sup>. Einfach dagegen ist eine alternative Strategie, nach der die aus aktiven Methylenverbindungen (1) leicht erhältlichen Olefine (2)<sup>[4]</sup> mit Lewis-Säuren zu (5) cyclisiert werden (A = aktivierende Gruppe). Im Falle von  $\text{SnCl}_4$  lässt sich dabei die *O*-Stannyllierung der Enolform (2a) unter Bildung von (3) und Freisetzung von  $\text{HCl}$  annehmen, der die Protonierung des Olefins zu (4) und der Ringschluß folgen<sup>[5]</sup>.



Außer katalytischen Mengen von  $\text{SnCl}_4$  eignen sich auch  $\text{TiCl}_4$  sowie  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$ , doch sind die Ausbeuten um 20–30% geringer. Die intramolekularen  $\alpha$ -*tert*-Alkylierungen zu (7), (9) und (11) verlaufen als favorisierte 6- oder 7-*endo*-trigonale Cyclisierungen<sup>[6]</sup>. (12) geht keine „verbogene“ 5-*endo*-trigonale CC-Verknüpfung ein, sondern eine *O*-Alkylierung zu (13).

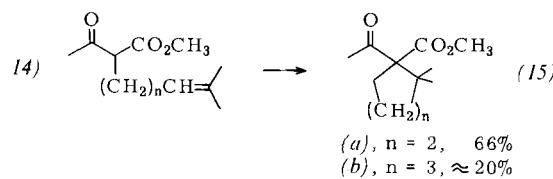


Ringe mit exocyclischer Carbonylfunktion können ebenfalls aufgebaut werden. Während (14a) durch eine bevorzugte 5-*exo*-trigonale Cyclisierung (15a) bildet, vollzieht sich der Ringschluß (14b)  $\rightarrow$  (15b) überraschenderweise sehr

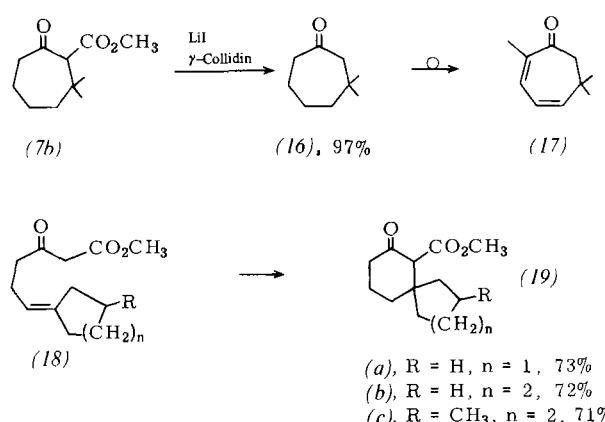
[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dr. I. Chatziosifidis,  
Dipl.-Chem. K. Schwellnus  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

langsam. Nach 4 d sind nur etwa 20% des Produkts entstanden, wobei (14b) zum Teil unverändert bleibt. Vermutlich sind sowohl 6-*exo*- als auch 6-*endo*-trigonale Cyclisierungen favorisiert<sup>[6]</sup>; vergleichende kinetische Daten fehlen aber in der Regel. Entweder gelten die Baldwin-Regeln nicht für kationische Systeme, oder andere (möglicherweise thermodynamische) Faktoren sind im Spiele.



Die Methode dürfte Anwendung in der Terpen- und Steroidchemie finden. So läßt sich z. B. (7b) glatt zum sonst schwer zugänglichen (16) decarboxylieren, einer Vorstufe von Eucarvon (17)<sup>[7]</sup>. Bemerkenswert ist auch der Erfolg des Verfahrens bei der Herstellung von Spiroverbindungen vom Typ (19). Da die Edukte (18)<sup>[8]</sup> leicht zugänglich sind, verdient diese neue Synthese präparatives Interesse.



## *Arbeitsvorschrift*

(7a): Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 2.58 g (14 mmol) Methyl-7-methyl-3-oxo-6-octenoat (*6a*) in 40 mL wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man unter Rühren 0.73 g (2.8 mmol) SnCl<sub>4</sub>, lässt auf Raumtemperatur kommen und röhrt etwa 41 h. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 mL Eiswasser gegossen, zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit einem Kugelrohr (80°C/0.4 Torr) destilliert: 2.48 g (96%) Methyl-2,2-dimethyl-6-oxocyclohexan-carboxylat (*7a*); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (s, 3 H), 1.06 (s, 3 H), 1.33–2.33 (m, 6 H), 3.16 (s, 1 H), 3.66 (s, 3 H).

Eingegangen am 7. Mai 1980,  
ergänzt am 9. Juni 1981 [Z 798]

### CAS-Registry-Nummern:

- (6a): 53067-23-5 / (6b): 78249-27-1 / (6c): 51297-46-2 / (7a): 71135-95-1 /  
 (7b): 78249-28-2 / (7c): 54200-63-4 / (8): 78249-29-3 / (9): 78249-30-6 / (10):  
 6090-11-5 / (11): 78249-31-7 / (12): 59529-68-9 / (13): 78249-32-8 / (14a):  
 24115-69-3 / (14b): 78249-33-9 / (15a): 78249-34-0 / (15b): 78249-35-1 / (16):  
 23438-70-2 / (18a): 78249-36-2 / (18b): 78249-37-3 / (18c): 78249-38-4 / (19a):  
 78249-39-5 / (19b): 78249-40-8 / (19c): 78249-41-9.

[1] M. T. Reetz, W. F. Maier, I. Chatziosifidis, A. Giannis, H. Heimbach, U. Löwe, Chem. Ber. 113, 3741 (1980), zit. Lit.

[2] Für solche Prozesse sind nur vereinzelte Beispiele bekannt. Die Cyclisierung von (6a) ist bereits unabhängig von uns beschrieben worden: F. W. Sum, L. Weiler, J. Am. Chem. Soc. 101, 4401 (1979); vgl. auch andere Strategien: E. J. Corey, N. N. Girota, C. T. Mathew, ibid. 91, 1557 (1969); G. Ohloff, F. Näf, R. Decozrant, W. Thommen, E. Sundt, Helv. Chim. Acta 56, 1414 (1973); J. C. Fairlie, G. L. Hodgson, T. Money, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1973, 2109.

[3] G. Anastassiou, Diplomarbeit, Universität Bonn 1980.

[4] S. N. Huckin, L. Weiler, J. Am. Chem. Soc. 96, 1082 (1974).

[5] Das Verfahren ist mit der *tert*-Butylierung von Dicarbonylverbindungen unter Friedel-Crafts-Bedingungen verwandt: P. Boldi, H. Militzer, W. Thielecke, L. Schulz, Justus Liebigs Ann. Chem. 718, 101 (1969).

[6] J. E. Baldwin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 734.

[7] R. A. Barnes, W. J. Houlihan, J. Org. Chem. 26, 1609 (1961).

[8] (18a-c) wurde analog (1)→(2) gewonnen. Die erforderlichen Allylbromide lassen sich klassisch durch Addition von Vinylmagnesiumbromid an cyclische Ketone und anschließende Behandlung mit HBr herstellen.

## NEUE BÜCHER

**Comprehensive Biochemistry.** Herausgegeben von *M. Florkin* †, *A. Neuberger* und *L. L. M. van Deenen*. Vol. 19, Part B1: Protein Metabolism. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1980. XX, 528 S., 64 Abb., geb. Dfl 168.00.

Dieser Band von „Comprehensive Biochemistry“<sup>(1)</sup> beginnt mit einem entwaffnenden Bonmot: “The Editors were faced with alternate possibilities: one either tried to deal with the major topic in a comprehensive manner, but this would have meant almost unavoidably a degree of superficiality which was unacceptable...”. Sie haben deshalb entschieden, Fortschrittsberichte über etwas willkürlich gewählte, besonders aktuelle Gebiete des Proteinstoffwechsels zu geben.

*V. M. Pain* und *M. J. Clemens* verstehen, in ihrem Kapitel zusammenfassend über die gegenwärtige Kenntnis der vielen Komponenten zu informieren, die in der Proteinsynthesemaschinerie der Eukaryontenzelle mitwirken, die Mechanismen ihrer Wechselwirkungen zu beschreiben und die wichtigsten Aspekte der Regulation der Translation zu geben. Dies ist unter Einbeziehung von über einem halben

Tausend Literaturstellen bis ins Jahr 1979 und aufbauend auf einem entsprechenden Kapitel in Band 24 (1977) gut und verständlich gelungen. Wie lange sich diese Information auf einem so schnell fortschreitenden Gebiet frisch hält, ist eine Frage, die man sich immer wieder beim Benutzen dieses offenbar als Dauerinvestition gedachten Gesamtwerks stellt.

Dem Umsatz der Plasmaproteine und der Enzyme als Fließgleichgewicht von kontinuierlicher Synthese und kontinuierlichem Abbau in verschiedenen Geweben und im Gesamtorganismus sind die Abschnitte von *P. J. Garlick* und von *D. J. Millward* gewidmet. Der erste beschäftigt sich mehr mit der Regulation der Geschwindigkeit dieser Reaktionen in vivo und dem Beitrag, den sie für die Stickstoff-Gesamtbilanz eines Tieres liefert, der zweite mit den Abbauwegen in Muskel und Leber. Auch in diese von Fleiß und Koordinationsfähigkeit zeugenden Aufsätze sind über 500 Publikationen zu übersichtlichen und lesbaren Gesamtdarstellungen eingearbeitet.

Proteinstoffwechsel und Proteinstruktur sind eng miteinander verflochten. A. J. Bailey und D. J. Etherington meinen daher, daß die Kenntnisse der allgemeinen Strukturchemie und des Stoffwechsels von Kollagen und Elastin

[\*] Vgl. Angew. Chem. 90, 925 (1978).