

siert ist, daß die beiden trigonal-prismatischen Hälften mit je einem Carbido-C-Atom auf einem Zwischengitterplatz besetzt sind^[5]. Cluster, die derartige trigonal-prismatische Gerüstbausteine enthalten, sind $[\text{Rh}_6\text{C}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ ^[6] und die pseudo-eindimensionalen Oligomere $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n^{2-}$ ($n=2-5$)^[7].

In Einklang mit analytischen Daten^[3] sind an zwei Metallatome von **2** weniger CO-Liganden gebunden als an die anderen; wir nehmen an, daß es sich dabei um die beiden Ni-Atome handelt. Der Abstand zwischen den beiden Carbido-C-Atomen beträgt 1.49 Å, und er ist damit kürzer als eine normale CC-Einfachbindung (1.54 Å) und als die meisten C...C-Abstände in anderen Dicarbidoclustern^[8,9]. Nur im neutralen Rh-Cluster $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}]$ und im Trianion $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$ ^[10,11], deren Metallgerüst durch Verknüpfung quadratisch-antiprismatischer bzw. trigonal-prismatischer Bausteine zustande kommt, sind die CC-Abstände ähnlich groß (1.48 bzw. 1.62 Å); ein noch kürzerer Abstand (1.41 Å) wurde im Trianion $[\text{Co}_3\text{Ni}_7\text{C}_2(\text{CO})_{15}]^{3-}$ gefunden^[1].

Sowohl in $[\text{Rh}_{12}\text{C}_2(\text{CO})_{25}]$ als auch in $[\text{Co}_{11}\text{C}_2(\text{CO})_{22}]^{3-}$ ist der Abstand zwischen den Zentren der beiden idealisierten Hohlräume (deren Kanten so lang sind wie durchschnittliche MM-Einfachbindungen) länger (1.98 bzw. 1.80 Å) als der experimentell bestimmte CC-Abstand^[11]. In **2** sind hingegen diese beiden Abstände (1.49 Å) gleich. Dieser Wert wäre in Einklang mit einer lokalisierten bindenden Wechselwirkung zwischen den beiden C-Atomen. Dagegen spricht jedoch Folgendes: Die Zahl der Cluster-Valenzelektronen (n_{CVE}) der bekannten Carbonylcluster von Übergangsmetallen der ersten Reihe ist durch die Beziehung $n_{\text{CVE}} \geq 18N - 2n_{\text{M-M}}$ (N und $n_{\text{M-M}}$ sind die Zahl der Metallatome bzw. M-M-Bindungen im Cluster) gegeben. Extended-Hückel-MO-Berechnungen für einen nackten Cluster mit der idealisierten Struktur der Titelverbindung ergaben 58 Cluster-Valenz-MOs^[12]. **2** muß also mindestens 116 Cluster-Valenzelektronen enthalten; dies ist nur möglich, wenn die interstitiellen C-Atome jeweils ihre vier Valenzelektronen beisteuern. Dazu paßt, daß die thermischen Schwingungsellipsoide der beiden Carbido-C-Atome in CC-Richtung gestreckt sind; dies spricht gegen eine lokalisierte C-C-Bindung in **2** und für eine delokalisierte CC-Wechselwirkung, unterstützt durch die Metallatome des Clustergerüsts.

Eingegangen am 21. Dezember 1983,
ergänzt am 6. Februar 1984 [Z 659]

- [1] G. Longoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola, M. Manassero, M. Perego, G. Piro, M. Sansoni, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 308 (1982) 47.
[2] A. Ceriotti, R. Della Pergola, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
[3] *Arbeitsvorschrift*: Zu 0.42 g des $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ -Salzes von **1** in 20 mL Aceton wird unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 0.24 g **3** in 9 mL Aceton gegeben. Nach 3 h wird das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockne eingedampft, um $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zu entfernen; der Rückstand wird mit 20 mL Aceton extrahiert. Durch Übersichten der Acetonlösung mit *n*-Heptan (30 mL) und langsame Diffusion werden 0.31 g des $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ -Salzes von **2** als schwarze Kristalle erhalten. - **2** ist als $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ -Salz diamagnetisch; im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den Signalen des Kations keine weiteren enthalten (30 und -75°C). IR (THF): $\nu = 2040$ (vw), 2010 (vs), 1987 (sh), 1977 (s), 1931 (ms), 1829 (m) und 1797 (w) cm^{-1} . Elementaranalyse: Ber. $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ 21.62, Co 29.38, Ni 9.76, CO 37.26; $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus} : \text{Co} : \text{Ni} = 1 : 3 : 1$; Gef. $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$ 21.3, Co 29.2, Ni 9.3, $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus} : \text{Co} : \text{Ni} = 1 : 3.03 : 0.98$.
[4] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 9.015(4)$, $b = 20.215(5)$, $c = 13.120(3)$ Å, $\beta = 113.10(4)^\circ$, $V = 2199(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.818$ g cm^{-3} für $Z = 2$. Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $2\theta = 3-48^\circ$; korrigiert (Lorenz-Polarisation und Absorption); Strukturlösung mit direkten Methoden; $R = 0.029$, 1578 unabhängige Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge

CB2 1EW, England, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl. Clarendon Press, Oxford 1975, S. 119.
[6] V. G. Albano, M. Sansoni, P. Chini, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 651.
[7] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2614.
[8] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *Prog. Inorg. Chem.* 28 (1981) 203.
[9] V. G. Albano, S. Martinengo, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 654.
[10] V. G. Albano, P. Chini, S. Martinengo, M. Sansoni, D. Strumolo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 459.
[11] V. G. Albano, D. Braga, G. Ciani, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 293.
[12] G. Ciani, A. Sironi, persönliche Mitteilung.

Eine bequeme Methode zur Herstellung von 1-(*tert*-Butoxycarbonyl)pyrrolen**

Von Leif Grehn und Ulf Ragnarsson*

In Verbindung mit Struktur-Aktivitäts-Studien an dem antiviral wirksamen Antibiotikum Distamycin A^[1] synthetisierten wir Analoga ohne einen Alkylrest am Pyrrol-Stickstoff; unter bestimmten Bedingungen fanden wir dabei starke Pyrokoll-Bildung^[2]. Wir nahmen an, daß der *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-Rest als Schutzgruppe für den Pyrrol-Stickstoff dienen könnte, da seine Abspaltung mit Trifluoressigsäure (TFA) mit unserem Syntheseplan vereinbar war^[2]. Wir berichten hier über ein schonendes und bequemes Verfahren, das 1-Boc-Pyrrole in guten Ausbeuten liefert.

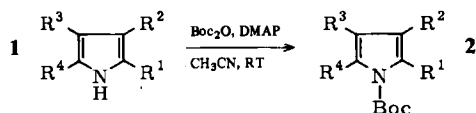
Die beiden Boc-Derivate **2a**^[3] und **2i**^[4] waren schon früher durch Erzeugung des entsprechenden Anions mit einer starken Base und anschließende Umsetzung mit BocN_3 hergestellt worden. Vorversuche wiesen jedoch darauf hin, daß **1h** mit BocN_3 oder Boc_2O in Benzol in Gegenwart von $\text{KO}t\text{Bu}/[18]\text{Krone-6}$ unvollständig reagiert und Teer bildet. Schonendere Bedingungen, erfolgreich beim Schützen von Tryptophan^[5], ergaben ebenfalls entmutigende Resultate: So bildeten sich nur verfärbte Gemische aus **1h** und **2h**, wenn man **1h** mit BocN_3 in CH_2Cl_2 in Gegenwart von festem NaOH (Überschuß) und Tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfat umsetzte. Selbst nach längeren Reaktionszeiten konnte keine Spur von **2h** nachgewiesen werden, wenn **1h** mit BocF/NET_3 in wasserfreiem Ether behandelt wurde^[6].

Eine Methode zur 1-Acylierung von Pyrrolen^[7] erwies sich nach geringfügiger Abänderung bei der Umwandlung einer Reihe von Pyrrolen in die 1-Boc-Derivate als erfolgreich (Schema 1, Tabelle 1). Wenn z. B. **1h** mit Boc_2O in CH_2Cl_2 mit NET_3 als Base in Gegenwart des starken Acylierungskatalysators 4-Dimethylaminopyridin (DMAP)^[8-11] umgesetzt wurde, entstand reines **2h** in 89% Ausbeute. Die Reaktion verläuft auch ohne Base, da die Freisetzung von CO_2 das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschiebt. Katalytische Mengen an DMAP sind jedoch essentiell, und Boc_2O kann nicht durch BocN_3 ersetzt werden.

1b, **1c** und **1f-1j** reagieren unter diesen Bedingungen glatt in befriedigenden Ausbeuten zu **2b**, **2c** bzw. **2f-2j**. **1a**, **1d** und besonders **1e** reagieren jedoch langsamer, und Ethyl-5-nitropyrrol-2-carboxylat ist unter diesen Bedin-

*] Dr. U. Ragnarsson, Dr. L. Grehn
Institute of Biochemistry, BMC, University of Uppsala
Box 576, S-75123 Uppsala (Schweden)

**] Diese Arbeit wurde vom National Swedish Board for Technical Development und vom Swedish Natural Science Research Council unterstützt.



- a, R¹-R⁴ = H; b, R¹ = CO₂Et, R²-R⁴ = H;
 c, R¹ = COCCl₃, R²-R⁴ = H; d, R¹ = CO₂Et, R⁴ = Me, R²,
 R³ = H; e, R¹ = CO₂Et, R², R⁴ = Me, R³ = H; f, R¹, R³ = CO₂Et,
 R², R⁴ = Me; g, R¹ = CO₂Bzl, R³ = NO₂, R², R⁴ = H;
 h, R¹ = CO₂Bzl, R³ = BocNH, R², R⁴ = H
 i, Indol; j, 3-Methylindol

Schema 1.

Tabelle 1. Ausbeute und physikalische Daten der Boc-Derivate 2a-2j [1].

2 [a]	Ausb. [%] [c]	Fp (Kp) [°C] (°C/Torr) [f]	¹ H-NMR (CDCl ₃ , rel. TMS), δ-Werte
a	81	(79-80/10) [g]	7.23 (t, 2H), 6.21 (t, 2H), 1.59 (s, 9H)
b	85	9.5-10.5 [h] (89-91/0.09)	7.31 (q, 1H), 6.82 (q, 1H), 6.16 (t, 1H), 4.30 (q, 2H), 1.58 (s, 9H), 1.35 (t, 3H)
c	81	8-9 [h]	7.48 (q, 1H), 7.28 (q, 1H), 6.26 (q, 1H), 1.58 (s, 9H)
d	94 [d]	27.5-28 [h]	6.76 (d, 1H), 5.89 (q, 1H), 4.28 (q, 2H), 2.36 (br. s, 3H), 1.59 (s, 9H), 1.33 (t, 3H)
e	94 [d]	5-6 [h]	5.75 (br. s, 1H), 4.30 (q, 2H), 2.31 (d, 3H), 2.19 (s, 3H), 1.56 (s, 9H), 1.34 (t, 3H)
f	81	32-32.5 [h]	4.33 (q, 2H), 4.30 (q, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 1.59 (s, 9H), 1.36 (t, 6H)
g [b]	87	100.5-101.0 [i]	8.06 (d, 1H), 7.38 (s, 5H), 7.29 (d, 1H), 5.31 (s, 2H), 1.57 (s, 9H)
h	80 [e]	126-126.5 [i]	7.36 (überlagertes s, 6H), 6.70 (d, 1H), 6.31 (br. s, 1H), 5.26 (s, 2H), 1.52 (s, 9H), 1.49 (s, 9H)
i	82	(113-114/0.2) [j]	8.15 (m, 1H), 7.56 (m, 2H), 7.26 (m, 2H), 6.56 (q, 1H), 1.66 (s, 9H) [k]
j	93	(131-132/0.75)	8.11 (m, 1H), 7.56-7.20 (m, 4H), 2.26 (d, 3H), 1.65 (s, 9H)

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben passende Elementaranalysen (C, H, N).
 [b] Zur Synthese des Ausgangsmaterials siehe [14]. [c] Rohprodukt. [d] Ohne DEAEA-Behandlung. Das Rohprodukt enthielt einige Prozent Boc₂O (¹H-NMR). [e] In CH₂Cl₂ 89% Ausbeute. [f] Unkorrigiert. [g] Lit. [3]: 91-92°C/20 Torr. [h] Aus Petrolether. [i] Aus CH₂Cl₂/Petrolether. [j] Lit. [4]: 110°C/0.08 Torr. [k] Stimmt mit dem veröffentlichten Spektrum [4] nicht überein. [l] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung (oder Suspension) von 1a-1j (10 mmol) in wasserfreiem CH₃CN (10-20 mL) wurden bei RT unter Rühren 122 mg (1.00 mmol) DMAP und 2.62 g (12 mmol) Boc₂O gegeben. Es trat Gasentwicklung ein, und die Lösung klärte sich innerhalb weniger Minuten. Nach 1 h war das Ausgangsmaterial verbraucht (DC-Kontrolle); 1a und besonders 1e benötigten jedoch mindestens 15 h für eine vollständige Reaktion. Bei 2a-2c, 2f, 2i und 2j wurde überschüssiges Boc₂O durch 349 mg (3.0 mmol) DEAEA (10 min Rühren) zerstört. Verteilung zwischen Ether (100 mL) und 1 M wäßriger KHSO₄-Lösung (50 mL), Waschen des Etherextrakts mit 25 mL-Portionen von 1 M KHSO₄ (5 ×), Wasser (1 ×), 1 M NaHCO₃ und Kochsalzlösung (3 ×), Trocknen (MgSO₄) und Entfernung des Lösungsmittels ergab die Rohprodukte. Die Feststoffe 2g, 2h wurden mit kaltem Petrolether gewaschen, um anhaftendes Boc₂O zu entfernen, und kristallisiert. Die öligen Produkte 2a-2f und 2i, 2j wurden in Petrolether gelöst, mit Norit behandelt und wieder vom Solvens befreit (2a ist flüchtig!), wobei farblose Öle entstanden. 2a, 2b, 2i, 2j wurden unter vermindertem Druck destilliert. Analytisch reine Proben von 2b-2f wurden durch Kristallisation aus Petrolether (10 mL/g, -70°C) erhalten.

gungen inert. Zumindest bei den weniger reaktiven Substraten erwies sich CH₃CN als besseres Lösungsmittel als CH₂Cl₂; andere Solventien ergaben schlechtere Ergebnisse.

Die Aufarbeitung ließ sich manchmal (Tabelle 1) dadurch vereinfachen, daß überschüssiges Boc₂O durch

kurze Behandlung mit 2-Diethylaminoethylamin (DE-AEA), gefolgt von Säureextraktion, abgefangen wurde^[12]. Ein Überschuß an DEAEA und längere Reaktionszeiten sind jedoch zu vermeiden, da viele Boc-Pyrrole mit starken Basen reagieren. So zersetzt sich 2g in CH₃CN bei Raumtemperatur in Anwesenheit eines geringen Überschusses an DEAEA schon innerhalb von 5 min vollständig.

Die Abspaltung der Boc-Schutzgruppe verlief bei 2h glatt und lieferte nahezu reines Benzyl-4-amino-2-pyrrolcarboxylat. Nach dem früher von uns beschriebenen Verfahren^[13] konnten wir 2f in 97% Ausbeute in 1f umwandeln. Aus 2j entstand mit TFA (RT, 2 min) primär 3-Methyl-1-indolcarbonsäure (90%), die in siedendem Benzol zu 1j als einzigem Produkt decarboxyliert werden konnte. Nach diesen Befunden könnte die Boc-Gruppe eventuell auch zum Schutz des Indolteils in Tryptophan genutzt werden (andere geeignete Tryptophan-Schutzgruppen vgl.^[5]).

Eingegangen am 21. November 1983;
 in veränderter Fassung am 31. Januar 1984 [Z 628]

- [1] F. Arcamone, S. Penco, P. Orezzi, V. Nicoletta, A. Pirelli, *Nature (London)* 203 (1964) 1064.
- [2] L. Grehn, U. Ragnarsson, B. Eriksson, B. Öberg, *J. Med. Chem.* 26 (1983) 1042.
- [3] L. A. Carpino, D. E. Barr, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 764.
- [4] I. Hasan, E. R. Marinelli, L.-C. C. Lin, F. W. Fowler, A. B. Levy, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 157.
- [5] Y. Kiso, M. Inai, K. Kitagawa, T. Akita, *Chem. Lett.* 1983, 739.
- [6] L. Wackerle, I. Ugi, *Synthesis* 1975, 598.
- [7] K. Nickisch, W. Klose, F. Bohlmann, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2036.
- [8] L. M. Litvinenko, A. I. Kirichenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 176 (1967) 97.
- [9] W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem.* 81 (1969) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 981.
- [10] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 569.
- [11] E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 129.
- [12] M. Löw, L. Kisfaludi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 44 (1965) 61.
- [13] L. Grehn, U. Ragnarsson, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3492.
- [14] Das Ausgangsmaterial wurde aus 4-Nitro-2-pyrrolcarbonsäure in Analogie zur Synthese von 1h hergestellt [2]. Die Ausbeute an Rohprodukt, das eine unpolare Verunreinigung enthielt, betrug 84%. Umkristallisation aus Toluol (50 mL/g, Norit) lieferte reines 1g als weiße Kristalle (Fp = 149.5-150.5°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.73 (dd, 1H), 7.40 (überlagertes s, 6H), 5.35 (s, 2H).

Diastereoselektive Synthese von Spiro[4.5]decanonen durch intramolekulare Sakurai-Reaktionen*

Von Dieter Schinzer*

In jüngster Zeit hat man sich bemüht, neue Synthesen von Spiro[4.5]decan-Derivaten, wie sie z. B. in Lubimin und α-Acoradien vorkommen, zu finden^[1,2]. Wir berichten hier über eine neue Lewis-Säure-katalysierte Cyclisierung, die stereoselektiv zu funktionalisierten Spiroketonen führt (4 → 5). Allylsilane vom Typ 4 sind, ausgehend von 3-Ethoxy-2-cyclohexenonen 1, leicht zugänglich (Schema 1). Für die Cyclisierung von 4 ist die Lewis-Säure von entscheidender Bedeutung: BF₃ und SnCl₄ führen lediglich zu

*] Dr. D. Schinzer
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium) unterstützt.