

Schema 1.

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

2 [a]	Ausb. [%] [c]	Fp (Kp) [°C] ([°C/Torr]) [f]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> , rel. TMS), δ-Werte
<b>a</b>	81	(79–80/10) [g]	7.23 (t, 2H), 6.21 (t, 2H), 1.59 (s, 9H)
<b>b</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)
<b>c</b>	81	8–9 [h]	7.48 (q, 1H), 7.28 (q, 1H), 6.26 (q, 1H), 1.58 (s, 9H)
<b>d</b>	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)
<b>e</b>	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)
<b>f</b>	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)
<b>g</b> [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)
<b>h</b>	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)
<b>i</b>	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]
<b>j</b>	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 Boc<sub>2</sub>O (<sup>1</sup>H-NMR). [e] In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 89% Ausbeute. [f] Unkorrigiert. [g] Lit. [3]: 91–92°C/20 Torr. [h] Aus Petrolether. [i] Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/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 CH<sub>3</sub>CN (10–20 mL) wurden bei RT unter Röhren 122 mg (1.00 mmol) DMAP und 2.62 g (12 mmol) Boc<sub>2</sub>O 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 Boc<sub>2</sub>O durch 349 mg (3.0 mmol) DEAEA (10 min Röhren) zerstört. Verteilung zwischen Ether (100 mL) und 1 M wässriger KHSO<sub>4</sub>-Lösung (50 mL), Waschen des Etherextrakts mit 25 mL-Portionen von 1 M KHSO<sub>4</sub> (5 ×), Wasser (1 ×), 1 M NaHCO<sub>3</sub> und Kochsalzlösung (3 ×), Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Entfernung des Lösungsmittels ergab die Rohprodukte. Die Feststoffe **2g**, **2h** wurden mit kaltem Petrolether gewaschen, um anhaftendes Boc<sub>2</sub>O 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 verminderter Druck destilliert. Analytisch reine Proben von **2b**–**2i** wurden durch Kristallisation aus Petrolether (10 mL/g, –70°C) erhalten.

gungen inert. Zumindest bei den weniger reaktiven Substraten erwies sich CH<sub>3</sub>CN als besseres Lösungsmittel als CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; andere Solventien ergaben schlechtere Ergebnisse.

Die Aufarbeitung ließ sich manchmal (Tabelle 1) dadurch vereinfachen, daß überschüssiges Boc<sub>2</sub>O durch

kurze Behandlung mit 2-Diethylaminoethylamin (DEAEA), gefolgt von Säureextraktion, abgefangen wurde<sup>[12]</sup>. Ein Überschuss an DEAEA und längere Reaktionszeiten sind jedoch zu vermeiden, da viele Boc-Pyrrole mit starken Basen reagieren. So zerstellt sich **2g** in CH<sub>3</sub>CN 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<sup>[13]</sup> 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.<sup>[5]</sup>).

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

- [1] F. Arcamone, S. Penco, P. Orezzi, V. Nicarella, 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 **1b** 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; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 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\*\*

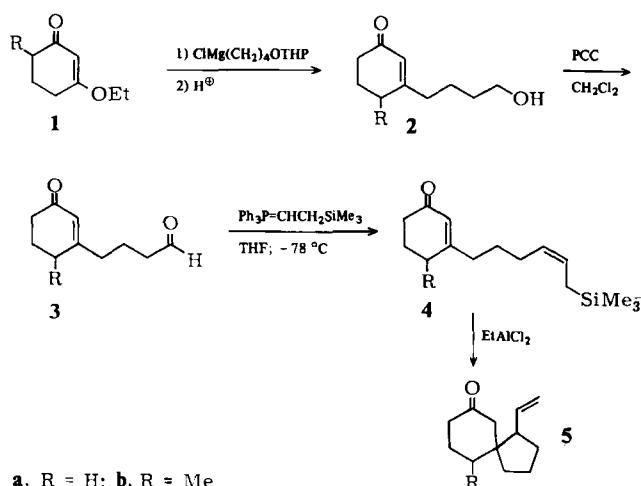
Von Dieter Schinzer\*

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<sup>[1,2]</sup>. 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: BF<sub>3</sub> und SnCl<sub>4</sub> führen lediglich zu

[\*] Dr. D. Schinzer

Institut für Organische Chemie der Universität  
Schnneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

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



Schema 1. THP = Tetrahydropyranyl; PCC = Pyridiniumchlorochromat.

Protodesilylierung, und mit  $TiCl_4$  tritt Zersetzung ein. Mit Ethylaluminiumdichlorid erhält man hingegen in einer intramolekularen Sakurai-Reaktion<sup>[3]</sup> das gewünschte Spiroketon **5** in guter Ausbeute (Tabelle 1)<sup>[4]</sup>.

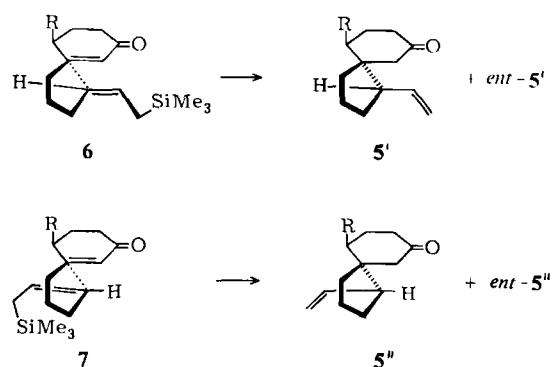


Tabelle 1. Bedingungen der Umsetzung **4** → **5**, Verhältnis der Diastereomere **5'** und **5''** sowie Ausbeute an **5** [a].

Edukt 4	Bedingungen	<b>5'</b> : <b>5''</b>	Ausb. [%]
<b>a</b>	$CH_2Cl_2$ , -78°C	2:1	85
<b>a</b>	Toluol, 0°C	3:1	77
<b>a</b>	Toluol, -78°C	7:1	72
<b>b</b>	Toluol, 0°C	5:1 [b]	75
<b>b</b>	Toluol, -78°C	7.5:1	70

[a] Allgemeine Arbeitsvorschrift am Beispiel von **5a**: Bei 0°C gibt man 0.1 mL (1.1 Äquiv.) Ethylaluminiumdichlorid zur Lösung von 165 mg (0.66 mmol) **4a** in 30 mL wasserfreiem Toluol. Man röhrt 30 min bei 0°C, fügt 10 mL Eiswasser hinzu, trennt die Phasen und extrahiert noch zweimal mit je 30 mL Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Kugelrohr-Destillation (60°C, 0.1 mbar) erhält man 90.5 mg (77%) **5a** (**5a'**:**5a''** = 3:1). Physikalische Daten von **5a**: IR (Film):  $\nu$  = 1715 (s), 920 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.1–2.5 (m, 15 H), 5.1 (m, 2 H), 5.7 (m, 1 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (20.15 MHz):  $\delta$  = 212.4 (s), 138.5 (d), 116.4 (t), 54.4 (d), 50.2 (s), 47.0 (t), 41.2 (t), 35.8 (t), 29.7 (t), 23.5 (t), 21.4 (t). [b] Neben den beiden angegebenen Diastereomeren entsteht noch ein drittes (5:1:0.5). Die Struktur wurde nicht ermittelt.

Die Reaktion verläuft in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel diastereoselektiv (Tabelle 1), wobei bevorzugt ein synclinaler Übergangszustand **6** durchlaufen wird. Das andere Diastereomer wird über einen antiperiplanaren Übergangszustand **7** gebildet. Die Konfiguration

nen der Produkte wurden anhand bekannter  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten<sup>[5]</sup> und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Dimethoxyketale sowie mit Hilfe von Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Experimenten<sup>[6]</sup> zugeordnet. Die Anordnung der Methylgruppe in **5b** konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden.

Eingegangen am 8. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 27. Januar 1984 [Z 651]

- [1] A. Murai, S. Sato, T. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 513.
- [2] W. Oppolzer, F. Zutterman, K. Bättig, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 522.
- [3] A. Hosomi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1673; T. A. Blumenkopf, C. H. Heathcock, *ibid.* 105 (1983) 2354; G. Majetich, A. M. Casares, D. Chapman, M. Behnke, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1909; G. Majetich, R. Desmond, A. M. Casares, *ibid.* 24 (1983) 1913.
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Die Spiroketone riechen angenehm fruchtig.
- [5] W. Oppolzer, L. Garrichon, T. G. C. Bird, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 186.
- [6] Ich danke Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF) in Braunschweig-Stöckheim, für die NOE-Experimente.

### $[\text{Cu}_{12}\text{S}_8]^{4\ominus}$ : ein geschlossener binärer Kupfer(I)-sulfid-Käfig mit kubooktaedrischer Metall- und kubischer Schwefelanordnung\*\*

Von Peter Betz, Bernt Krebs und Gerald Henkel\*

Kupfer ist in biologischen Systemen häufig anzutreffen, Kupfer-Schwefel-Bindungen wurden in einigen Metallproteinen nachgewiesen<sup>[1]</sup>. Zu den mehrkernigen Kupfer(I)-Komplexen mit vollständiger Schwefelkoordination und bekannter Struktur gehören Verbindungen mit  $\text{Cu}_4\text{S}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{S}_8$ - oder  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Gerüsten, die trigonal koordinierte Metallatome enthalten<sup>[2]</sup>. Verzerrt tetraedrische Schwefelkoordination findet man z. B. im vierkernigen Thioharnstoff-Komplex  $[\text{Cu}_4(\text{tu})_9]^{4\ominus}$  neben trigonaler Koordination<sup>[3]</sup>. Es sind auch zwei fünfkernige Verbindungen bekannt, in denen sowohl trigonale als auch lineare Schwefelkoordination vorliegt<sup>[4]</sup>. In allen diesen Verbindungen sind die Schwefelatome funktioneller Bestandteil von Thiolaten, von ungesättigten 1,1- oder 1,2-Dithiolaten (Dithiolenen) oder von Dithioquadratsäure sowie Thioharnstoff, wobei die vierkernige  $\text{Cu}_4\text{S}_6$ -Einheit bevorzugt von Thiolaten und Thioharnstoff gebildet wird, während die achtkernige  $\text{Cu}_8\text{S}_{12}$ -Einheit ihr Stabilitätsmaximum mit 1,1- und 1,2-Dithiolenen sowie Dithioquadratsäure erreicht. Zwei-, drei-, sechs- und siebenkernige  $\text{Cu}^1\text{-S-Komplexe}$  sind noch nicht bekannt<sup>[10]</sup>.

Bei systematischen Untersuchungen mehrkerniger Metall-Thiolat- und Metall-Sulfid-Thiolat-Komplexe konnten wir im System Kupfer/Schwefel/Ethanthiolat neben dem neuartigen Sechskerncluster  $[\text{Cu}_6(\text{S}_4)_3(\text{S}_5)]^{2\ominus}$ <sup>[5]</sup> die vierkernigen Anionen  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_2(\text{S}_5)]^{2\ominus}$  und  $[\text{Cu}_4(\text{S}_4)(\text{S}_5)]^{2\ominus}$  isolieren und strukturell charakterisieren<sup>[6]</sup>. Unter modifizierten Reaktionsbedingungen gelingt es auch, den Dreikerncluster  $[\text{Cu}_3(\text{S}_4)]^{3\ominus}$  neben dem vierkernigen gemischtvalenten Anion  $[\text{Cu}^3\text{Cu}^{11}(\text{S}_4)_3]^{2\ominus}$  in einer  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Cu}_4(\text{S}_4)_3]$ -Matrix abzufangen<sup>[7]</sup>.

Durch Verwendung von  $\text{Li}_2\text{S}$  anstelle von elementarem Schwefel kann die Bildung der stabilen Tetra- und Penta-sulfido-Komplexe umgangen werden. Wir berichten hier

[\*] Dr. G. Henkel, P. Betz, Prof. Dr. B. Krebs  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.