

- 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).

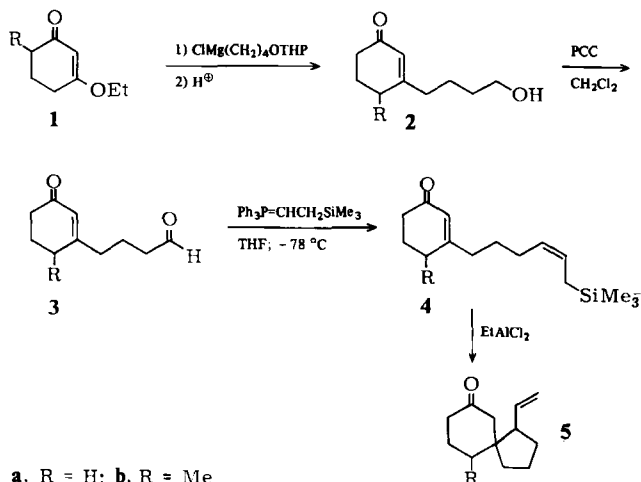
Diastereoselektive Synthese von Spiro[4.5]decanonen durch intramolekulare Sakurai-Reaktionen*

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.



a, R = H; b, R = Me

Schema 1. THP = Tetrahydropyranil; PCC = Pyridiniumchlorochromat.

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

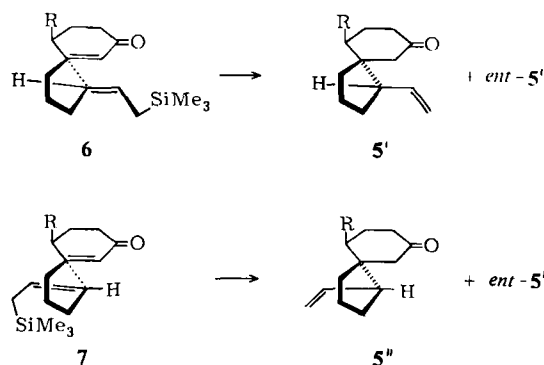


Tabelle 1. Bedingungen der Umsetzung **4** → **5**, Verhältnis der Diastereomere **5'** und **5''** sowie Ausbeute an **5** [a].

Edukt 4	Bedingungen	5' : 5''	Ausb. [%]
a	CH_2Cl_2 , -78°C	2:1	85
a	Toluol, 0°C	3:1	77
a	Toluol, -78°C	7:1	72
b	Toluol, 0°C	5:1 [b]	75
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 rührt 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) 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 Konfiguratio-

nen der Produkte wurden anhand bekannter $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[5] und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Dimethoxyketale sowie mit Hilfe von Nuclear-Overhauser-Effekt(NOE)-Experimenten^[6] 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 Spiroketonen 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.

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

Von Peter Betz, Bernd Krebs und Gerald Henkel*

Kupfer ist in biologischen Systemen häufig anzutreffen, Kupfer-Schwefel-Bindungen wurden in einigen Metallproteinen nachgewiesen^[1]. Zu den mehrkernigen Kupfer(I)-Komplexen mit vollständiger Schwefelkoordination und bekannter Struktur gehören Verbindungen mit Cu_4S_6 -, Cu_4S_8 - oder Cu_8S_{12} -Gerüsten, die trigonal koordinierte Metallatome enthalten^[2]. Verzerrt tetraedrische Schwefelkoordination findet man z. B. im vierkernigen Thioharnstoff-Komplex $[\text{Cu}_4(\text{tu})_8]^{4-}$ neben trigonaler Koordination^[3]. Es sind auch zwei fünfkernige Verbindungen bekannt, in denen sowohl trigonale als auch lineare Schwefelkoordination vorliegt^[4]. 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 Cu_4S_6 -Einheit bevorzugt von Thiolaten und Thioharnstoff gebildet wird, während die achtkernige Cu_8S_{12} -Einheit ihr Stabilitätsmaximum mit 1,1- und 1,2-Dithiolenen sowie Dithioquadratsäure erreicht. Zwei-, drei-, sechs- und siebenkernige $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-S}$ -Komplexe sind noch nicht bekannt^[10].

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

Durch Verwendung von Li_2S 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.