

Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] (Standardabweichungen ± 0.005 Å) Carboranyl-Ligand: B1(3)–C2 1.549–1.559, B1(3)–C4(5) 1.558–1.566, C4–C5 1.484, 1.485, B6–B1(3) 1.810–1.822, B6–C2 1.661, 1.674, B6–C4(5) 1.694–1.730; μ -Ligand: B1(3)–C2 1.534, 1.542, B1(3)–C4(5) 1.586, 1.577, C4–C5 1.436.

die elektronischen Analoga zu den η^5 -Cyclopentadienyl(2,3-dihydro-1*H*-1,3-diborolyl)nickel-Komplexen. Somit hat **4** wie der paramagnetische Tripeldecker-Sandwich **6**^[1] 33 Valenzelektronen.

Eingegangen am 23. Juli,
ergänzt am 10. September 1984 [Z 935]

- [1] M. F. Hawthorne in E. L. Muetterties: *Boron Hydride Chemistry*, Academic Press, New York 1975; R. N. G. Grimes in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry 1*, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 459.
[2] J. W. Howard, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 263.
[3] K. Stumpf, unveröffentlicht.
[4] T. Kuhlmann, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1983; T. Kuhlmann, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 1046.
[5] **4b/5b**: 2.8 mmol Ni(η^5 -C₅H₅)₂ und 5.4 mmol **2b** werden in 10 mL Toluol 20 min am Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels

6 H), 1.07 (t, 6 H), 1.8–2.3 (m, 8 H), 3.95 (s, 1 H), 4.20 (s, 1 H). MS: $m/z = 378$ (M^+ , 100%). ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = -3.9$ (s, 1 B, apex), 13.4 (s, 2 B), 37 (br., 2 B, η^5 -C₅B₂). **3b** wandelt sich bei 20°C analog **3c** in **5b** und Ni(**5b**)₂ um [8].

- [6] **3c**: 4.5 mmol Ni(η^5 -C₅H₅)₂ und 9.2 mmol **2c** [12] werden in 20 mL Petrolether 30 min bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergibt die Sublimation ab 50°C/10⁻³ Torr **3c** (2.8 mmol, 62%; Fp > 60°C (rasche Umwandlung)). ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -2.32$ (d, 2 H), 0.13 (d, 2 H), 0.39 (s, 6 H), 0.70 (s, 6 H), 1.48 (s, 6 H), 1.59 (s, 6 H). ¹¹B-NMR (C₆D₆): $\delta = 45.1$ (s, 2 B), 39.4 (s, 2 B). MS: $m/z = 298$ (M^+ , 77%).
[7] Ni(**5c**)₂: Beim Umkristallisieren von **3c** in CH₂Cl₂ entsteht eine tiefgrüne Lösung, aus der durch Sublimation ab 155°C/10⁻³ Torr Ni(**5c**)₂ isoliert wird. ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -0.84$ (s, 6 H), 0.63 (s, 12 H), 0.69 (s, 12 H), 1.41 (s, 12 H), 1.43 (s, 12 H), 3.04 (s, 2 H), 3.08 (s, 2 H). MS: $m/z = 702$ (46%). Der Sublimationsrückstand enthält laut EI-, FD- und FAB-Massenspektren Oligomere mit Massendifferenzen von 177 (\cong ⁵⁸Ni(C₃¹¹B₂Me₂H), Stapeleinheit der Oligomere) und den berechneten Isotopenmustern.
[8] W. Siebert, J. Edwin, W. Herter, unveröffentlicht.
[9] **4b**: P2₁/a, $a = 24.821(7)$, $b = 15.043(5)$, $c = 9.256(4)$ Å, $\beta = 94.36(2)^\circ$, $V = 3446.1$ Å³, $Z = 4$; $R = 0.037$ für 6933 beobachtete Reflexe (Stoeckert-Zweikreisdiffraktometer, MoK α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] H. Pritzkow, unveröffentlicht.
[11] J. Edwin, M. Bochmann, M. C. Böhm, D. E. Brennan, W. E. Geiger, C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff, H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2582.
[12] W. Siebert, U. Ender, W. Herter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

Cyclisierung von 3-Allyloxy-carbonsäuren zu Tetrahydrofuranen durch Kolbe-Elektrolyse**

Von Matti Huhtasaari, Hans J. Schäfer* und Lisa Becking
Professor Wolfgang Lüttke zum 65. Geburtstag gewidmet

5-Hexenyl-Radikale cyclisieren in einer 5-*exo-trig*-Reaktion^[1] zu Fünfringen^[2]. Diese Addition wurde jüngst für elegante Synthesen carbo-^[3] und besonders heterocyclischer^[4] Fünfringe genutzt.

Bei der gemischten Kolbe-Elektrolyse ungesättigter Carbonsäuren R–CH=CH–(CH₂)_n–CO₂H fanden wir für $n = 4$ bzw. 5 als Nebenprodukte substituierte Cyclopentane bzw. Cyclohexane^[5]. Wir können nun zeigen, daß sich diese anodische Cyclisierung zur Umwandlung von 3-Allyloxy-carbonsäuren **2** in substituierte Tetrahydrofurane **5** anwenden läßt (Tabelle 1). Die 3-Allyloxy-carbonsäuren

Tabelle 1. Gemischte Kolbe-Elektrolyse von 3-Allyloxy-carbonsäuren **2** mit Carbonsäuren **3** zu substituierten Tetrahydrofuranen **5** (und Ethern **6**).

Nr.	R ¹	R ²	Carbonsäuren R ³	R ⁴	2 : 3 [a]	Ausb. [%]	Produkte	Ausb. [%]		
1	2a	H	H	3a	CH ₃	1 : 4	5aa	36 [b]	6aa	25 [b]
2	2b	H	CH ₃ [c]	3a	CH ₃	1 : 3	5ba	42 [b]	6ba	24 [b]
3	2c	H	CH ₃	3a	CH ₃	1 : 3	5ca	71 [b]	6ca	13 [b]
4	2d	CH ₃	H	3a	CH ₃	1 : 4	5da	70 [b]	6da	1 [b]
5	2d	CH ₃	H	3b	(CH ₂) ₄ CH ₃	1 : 4	5db	52		
6	2d	CH ₃	H	3c	(CH ₂) ₄ CO ₂ CH ₃	1 : 4	5dc	41		
7	2e	–(CH ₂) ₂ –	H	3a	CH ₃	1 : 3.5	5ea	65 [b]	6ea	9 [b]
8	2e	–(CH ₂) ₂ –	H	3d	(CH ₂) ₂ CO ₂ CH ₃	1 : 5	5ed	41 [d, e]		
9	2e	–(CH ₂) ₂ –	H	3e	CH ₂ CO ₂ CH ₃	1 : 4	5ee	43 [e, f]		
10	2f	–(CH ₂) ₃ –	H	3a	CH ₃	1 : 3	5fa	53 [b]		

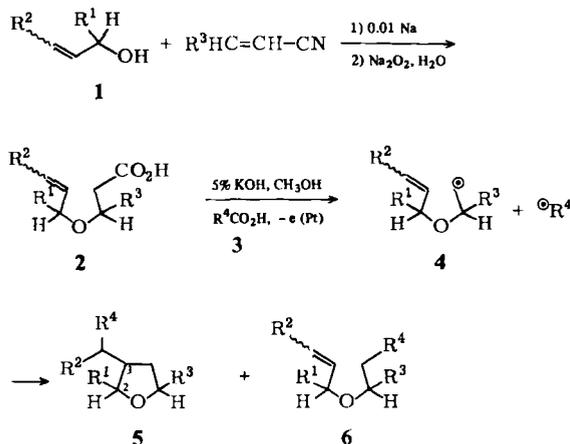
[a] Molverhältnis. [b] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [c] *trans*-Isomer. [d] R⁴ = (CH₂)₂CO₂H. [e] Nach Verseifung. [f] R⁴ = CH₂CO₂H.

sublimiert ab 65°C/10⁻² Torr **5b** (0.05 mmol, 2%, Fp = 47°C) und ab 130°C/10⁻² Torr **4b** (0.2 mmol, 15%, Fp = 81°C); MS: $m/z = 609$ (M^+ , 100%). **4b**⁺ (erhalten aus **4b** und Kalium): ¹H-NMR ([D₄]THF): $\delta = -0.85$ (s, 6 H, B–CH₃, apex), 0.44 (s, 12 H), 0.55 (s, 1 H), 0.63 (s, 6 H), 1.03 (t, 12 H), 1.18 (t, 6 H), 1.61 (q, 4 H), 1.8–1.9 (m, 8 H), 2.23 (s, 2 H). ¹¹B-NMR ([D₄]THF): $\delta = 10$ (br., 6 B), –24.7 (s, 2 B, apex). – **5b**: ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -0.51$ (s, 3 H), 0.53 (s, 6 H), 0.74 (s, 6 H), 0.87 (t,

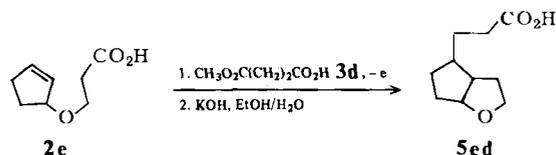
[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. M. Huhtasaari, cand. chem. L. Becking
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 31. Mitteilung: D. Hermeling, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 233.

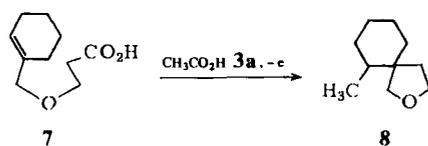
sind durch Michael-Addition von substituierten Allylalkoholen **1** an α,β -ungesättigte Nitrile^[6] und anschließende Verseifung der Nitrilgruppe (alkalisches H₂O₂, Raumtemperatur) in 47–80% Ausbeute zugänglich^[7].



Die Produktbildung läßt sich wie folgt deuten: Das Kaliumsalz von **2** wird anodisch zum Alkylradikal **4** decarboxyliert, das sich intramolekular an die Doppelbindung addiert und mit dem Radikal R^4 der Cosäure zu **5** kuppelt. Daneben vereinigt sich **4** vor der Cyclisierung mit R^4 zum Allylether **6**. Methylgruppen ($\text{R}^1, \text{R}^3 = \text{CH}_3$), die im Produkt ringständig sind, fördern die Cyclisierung durch den *gem*-Dialkyleffekt^[8] (Tabelle 1, Nr. 3, 4).



Aus **2e** und **3a, d, e** bzw. **2f** und **3a** entstehen je zwei Diastereomere im Verhältnis 3:2 bzw. 1:1 (Nr. 7–10). Durch die Geometrie des Übergangszustandes bei der Cyclisierung müssen der Tetrahydrofuran- und Cyclopentan- bzw. Cyclohexanring *cis*-anelliert sein. Sterische Faktoren bei der Radikalkombination machen es ferner wahrscheinlich, daß der Substituent im überwiegenden Diastereomer von **5ea, 5ed** und **5ee** *exo*-ständig ist. Der 3-Substituent läßt sich über die Säure $\text{R}^4\text{CO}_2\text{H}$ **3** zwanglos variieren; bei den bisherigen radikalischen Hydrocyclisierungen war dies nicht möglich, denn R^4 war durch die Radikalkettenaddition meist^[9] Wasserstoff.



Mit Allylestern wie **7** führt die Reaktion zu Spirotetrahydrofuranen wie **8** (Molverhältnis **7** : **3a** = 1 : 3,5, gaschromatographisch bestimmte Ausbeute 23%).

Arbeitsvorschrift

5ed: 0,5 g (3,2 mmol) **2e** und 2,1 g (16 mmol) **3d** werden in 25 mL Methanol gelöst, mit 5proz. KOH neutralisiert und bei 40°C in einer ungeteilten Zelle an Platinelektroden (3 cm²/Elektrode) mit einer Stromdichte von $i = 360$ mA/cm² bis zum Erreichen von pH 8 elektrolysiert. Zur Aufarbeitung wird mit 20 mL Wasser und 10 g NaCl versetzt und etwa 12 h mit Ether extrahiert.

Nach Abdampfen des Ethers werden die Ester mit KOH (Molverhältnis 1 : 2) in 30 mL Ethanol und 15 mL Wasser durch 3 h Kochen verseift. Nach üblicher Aufarbeitung wird **5ed** durch Digerieren mit siedendem Petrolether von der Bernsteinsäure getrennt; Kugelrohrdestillation ergibt 0,24 g (41%) **5ed** ($K_p = 135^\circ\text{C}/0,03$ Torr). – IR: $\tilde{\nu} = 3500\text{--}2500$ (OH), 1760–1740 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 10,8$ (s, 1H), 4,45 (m, 1H), 3,9–3,5 (m, 2H), 2,35 (t, 2H), 2,2–1,5 (m, 9H), 1,25 (m, 1H). – MS (Methylester) (70 eV): m/z 198 (5%, M^+), 111 (100%, $M^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$).

Eingegangen am 13. Juni,
in veränderter Fassung am 3. August 1984 [Z 881]

- [1] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734; A. L. J. Beckwith, C. J. Easton, A. K. Serelis, *ibid.* 1980, 482.
- [2] A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in P. de Mayo: *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 1, Academic Press, New York 1980, S. 162.
- [3] A. L. J. Beckwith, G. Phillipou, A. K. Serelis, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2811; N. N. Marinovic, H. Ramanathan, *ibid.* 24 (1983) 1871; C. P. Chuang, D. J. Hart, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1782.
- [4] Y. Ueno, K. Chino, M. Watanabe, O. Moriya, M. Okawara, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5564; D. J. Hart, Y. M. Tsai, *ibid.* 104 (1982) 1430; G. Stork, R. Mook, Jun., S. A. Biller, S. D. Rychnovsky, *ibid.* 105 (1983) 3741; G. Stork, R. Mook, Jun., *ibid.* 105 (1983) 3720; G. Stork, P. M. Sher, *ibid.* 105 (1983) 6765; L. Stella, *Angew. Chem.* 95 (1983) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 337.
- [5] M. Huhtasaari, H. J. Schäfer, H. Luftmann, *Acta Chem. Scand.* B37 (1983) 537.
- [6] H. A. Bruson, *Org. React.* 5 (1949) 79, speziell S. 89.
- [7] H. L. Vaughn, M. D. Robbins, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 1187.
- [8] R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.* 1915, 1080; C. K. Ingold, *ibid.* 1921, 305.
- [9] Bisher wurde nur die Nitrilgruppe mit *tert*-Butylisocyanid als Abfänger eingeführt: G. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6765.

Totalsynthese von Hexaacetylcelenamid A**

Von Ulrich Schmidt* und Jochen Wild

Drei Typen cyclischer Peptidalkaloide mit 12-, 13- und 14gliedrigem Ringsystem wurden bisher aus Pflanzen isoliert^[1]. Ihr Vorkommen ist streng auf Rhamnaceen und Sterculiaceen beschränkt. Die Isolierung eng verwandter linearer Verbindungen aus Pazifikschwämmen – also einem völlig andersartigen biologischen Substrat – durch Andersen et al.^[2] war deshalb überraschend. Diese linearen Peptidalkaloide – z. B. Celenamid **1a**, die alle als Peracetylderivate isoliert wurden – leiten sich von den cyclischen Peptidalkaloiden, z. B. Interregin **2**, formal durch Ringöffnung unter β -Eliminierung (gestrichelter Pfeil in **1**) und Übergang in das *trans*-*N*-Styrylamid ab. Nach der Totalsynthese von 13- und 15gliedrigen cyclischen Peptidalkaloiden^[3,4] und von Dihydroderivaten 14gliedriger cyclischer Peptidalkaloide^[5] beschreiben wir nun die erste Totalsynthese eines linearen Peptidalkaloids, des Hexaacetylcelenamids **A 1b**.

Schlüsselreaktionen sind dabei zwei Kondensationsreaktionen mit Phosphonoglycinestern **3** und **10**^[6] zum Aufbau von Dehydroaminosäuren und Dehydropeptiden.

Wie Clionamid, das ebenfalls aus *Cliona celata* isoliert wurde^[7], enthält auch Celenamid 6-Bromtryptophan – eine offenbar für Meerestiere charakteristische Aminosäure.

[*] Prof. Dr. U. Schmidt, Dipl.-Chem. J. Wild
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Synthese von Peptidalkaloiden, 10. Mitteilung: Über Aminosäuren und Peptide, 49. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG unterstützt. Wir danken Prof. Dr. G. Jung für die Konfigurationsbestimmung des Leucins im Hydrolysat und Prof. Dr. R. J. Andersen für NMR- und IR-Originalspektren von Hexaacetylcelenamid **A**. · 9. Mitteilung: [4]: 48. Mitteilung: U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, H. Bökens, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.