

- [1] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1457–1470.
- [2] a) A. Recknagel, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 693–694; b) M. Rieckhoff, U. Pieper, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1102–1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1079–1081; c) K. M. Kane, P. J. Shapiro, A. Vij, R. Cubbon, *Organometallics* **1997**, *16*, 4567–4571; d) J. J. Eisch, Xian Shi, F. A. Owuor, *Organometallics* **1998**, *17*, 5219–5221; e) P. J. Shapiro, K. M. Kane, A. Vij, D. Stelck, G. J. Matare, R. L. Hubbard, B. Caron, *Organometallics* **1999**, *18*, 3468–3473.
- [3] A. T. Gilbert, B. L. Davis, T. J. Emge, R. D. Broene, *Organometallics* **1999**, *18*, 2125–2132.
- [4] D. Rehder, M. Hoch, M. Link, *Organometallics* **1988**, *7*, 233–235.
- [5] E. de Boer, *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 115–155.
- [6] Röntgenstrukturanalyse: Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans, Mo $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=0.71093 \text{ \AA}$ ), Graphitmonochromator,  $T=173 \text{ K}$ , Absorptionskorrektur mit SADABS,<sup>[7]</sup> Strukturlösungen mit Direkten Methoden (SHELXS-97<sup>[8]</sup>), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL-97<sup>[9]</sup>) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, Wasserstoffatome mit festen isotropen Temperaturfaktoren ( $U_{iso}=0.08 \text{ \AA}^2$ ) in berechneten Positionen. Zur geometrischen Analyse der Strukturen wurde das PLATON-Programm<sup>[10]</sup> herangezogen. Datensammlung für **1**: Kristallgröße  $0.48 \times 0.30 \times 0.04 \text{ mm}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{I}$ ,  $a=8.1967(1)$ ,  $b=15.6420(3)$ ,  $c=19.9504(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=81.668(1)$ ,  $\beta=83.920(1)$ ,  $\gamma=89.921(1)^\circ$ ,  $V=2516.41(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{ber.}=1.641 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\mu=3.744 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=1240$ ,  $2.08^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$ ,  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $-20 \leq k \leq 20$ ,  $-25 \leq l \leq 24$ , 19188 gesammelte Daten, 11429 unabhängige Daten ( $R_{int}=0.0438$ ), 8209 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 631 verfeinerte Parameter,  $GOF(F^2)=0.925$ , endgültige  $R$ -Werte ( $R_1=\sum|F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$ ,  $wR_2=[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)]^{1/2}$ ):  $R_1=0.0348$ ,  $wR_2=0.0658$ ; max./min. Restelektronendichte  $1.203/-1.597 \text{ e \AA}^{-3}$ . Datensammlung für **2**: Kristallgröße  $0.50 \times 0.42 \times 0.22 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a=17.8614(3)$ ,  $b=8.6231(1)$ ,  $c=16.4556(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta=96.452(1)^\circ$ ,  $V=2518.45(6) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $\rho_{ber.}=1.580 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\mu=2.359 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000)=1208$ ,  $2.30^\circ \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$ ,  $-23 \leq h \leq 23$ ,  $-11 \leq k \leq 8$ ,  $-20 \leq l \leq 21$ , 18413 gesammelte Daten, 5780 unabhängige Daten ( $R_{int}=0.0374$ ), 4938 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 326 verfeinerte Parameter,  $GOF(F^2)=1.024$ , endgültige  $R$ -Werte ( $R_1=\sum|F_o|-|F_c||/\sum|F_o|$ ,  $wR_2=[\sum w(F_o^2-F_c^2)^2/\sum w(F_o^2)]^{1/2}$ ):  $R_1=0.0240$ ,  $wR_2=0.0537$ ; max./min. Restelektronendichte  $0.692/-0.641 \text{ e \AA}^{-3}$ . Das Kohlenstoffatom C30 eines der beiden THF-Moleküle in **2** ist bezüglich zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.627(18) und 0.373(18) fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication nos.“ CCDC-149098 (**1**) und -149099 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.
- [8] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.
- [9] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 34.
- [11] F. Piemontesi, I. Camurati, L. Resconi, D. Balboni, A. Sironi, M. Moret, R. Zeigler, N. Piccolrovazzi, *Organometallics* **1995**, *14*, 1256–1266.
- [12] a) C. Qian, G. Zou, J. Sun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1607–1612; b) C. Qian, G. Zhou, J. Sun, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 519–520.

## Diastereo- und enantioselektive Synthese von Pyrrolo[1,4]benzodiazepinen durch decarboxylierende Photocyclisierung\*\*

Axel G. Griesbeck,\* Wolfgang Kramer und Johann Lex

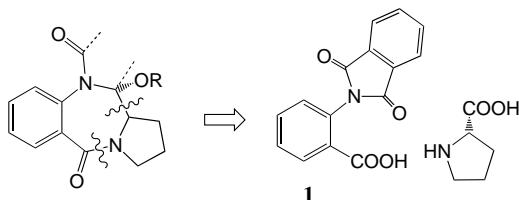
Der Begriff der Chiralitätserinnerung ist 1998 als ein neues Prinzip der asymmetrischen Synthese von Fuji und Kawabata eingeführt worden.<sup>[1]</sup> Dabei wird ein stereogenes Zentrum des Substrats im Laufe einer mehrstufigen Reaktion zunächst eingeebnet. Ohne asymmetrische Induktion durch chirale Auxiliarien wird dann das Produkt durch Reaktion mit einem achiralen Reagens in nichtracemischer Form gebildet. Entscheidend für das Ausmaß an Chiralitätserinnerung ist die Lebensdauer der durchlaufenden Zwischenstufen und deren konformativer Flexibilität. Neben Reaktionen mit Carbanionen,<sup>[1]</sup> Monoradikalen<sup>[2]</sup> oder Carbeniumionen<sup>[3]</sup> bieten sich dafür solche von Diradikalen an, da (wenn überhaupt) nur geringe Aktivierungsbarrieren zu überwinden sind. Über diese Variante ist von Giese und Mitarbeitern kürzlich bei der Cyclisierung photochemisch erzeugter Singulett-1,5-Diradikale berichtet worden.<sup>[4]</sup> Deren Lebensdauern sind vermutlich äußerst gering, sodass die Chiralitätserinnerung nahezu vollständig ist. Entsprechende Triplett-Diradikale sollten aufgrund der wesentlich höheren Lebensdauern geringere oder keine Chiralitätserinnerung mehr zeigen.<sup>[5]</sup> Um diese These zu untermauern, haben wir die decarboxylierende Photocyclisierung von Phthaloylanthransäurederivaten<sup>[6]</sup> untersucht und berichten hier von überraschend großen Enantiomerenüberschüssen bei der Radikalreaktion eines Triplett-1,7-Diradikals.

Die decarboxylierende Photocyclisierung von  $\omega$ -Phthalimidocarbonsäuren wird aus dem Triplettkanal des elektronisch angeregten Phthalimidchromophors initiiert.<sup>[7]</sup> Intramolekulärer Elektronentransfer und Abspaltung von Kohlendioxid führen zum 1,( $\omega+1$ )-Triplett-Diradikal, welches nach Spin-inversion zu geschlossenschaligen Produkten weiterreagiert. Auf diese Weise sind z. B. Benzopyrrolizidine in diastereo- und enantiomererreicher Form aus Glutaminsäurederivaten einfach zugänglich.<sup>[8]</sup> Eine weitere interessante Familie von Zielverbindungen sind die Pyrrolo[1,4]benzodiazepine. Diese Moleküle können selektiv an DNA binden und besitzen daher ein hohes Potential als Regulatoren der Genexpression.<sup>[9]</sup> Die Retrosynthese unter Berücksichtigung unserer Photocyclisierungsmethode (Schema 1) führt zu C,N-aktivierten Anthranilsäurebausteinen als geeigneten Ausgangsverbindungen.<sup>[10]</sup>

*N*-Phthaloylanthransäure **1** ist unter basischen Bedingungen bereits photochemisch reaktiv, cyclisiert bei Belichtung in einer 95:5-Mischung von Aceton und Wasser allerdings nicht,

[\*] Prof. Dr. A. G. Griesbeck, Dr. W. Kramer, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität Köln  
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)  
Fax: (+49) 221-470-5057  
E-mail: griesbeck@uni-koeln.de

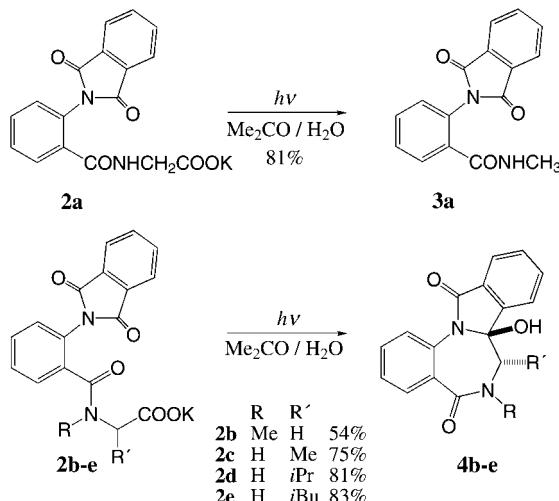
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (GR 881/7-3) und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für großzügige Spenden von (all-*R*)-2-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-säure danken wir uns bei Prof. J. Martens (Universität Oldenburg) und der Aventis AG, Frankfurt.



Schema 1. Retrosynthese der Pyrrolo[1,4]benzodiazepine.

sondern ergibt lediglich das Reduktionsprodukt *N*-Phthalimid. Wird an die Säuregruppe ein Glycinrest an kondensiert (**2a**), so geht die Photoreaktivität des Substrats zurück und es bildet sich nach längeren Belichtungszeiten ebenfalls nur das Reduktionsprodukt **3a**. Dieses Verhalten stimmt mit unseren Beobachtungen an *N*-Phthaloyldipeptiden überein, bei denen intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen dem Amid-NH und einer Imidocarbonylgruppe für die hohe Photostabilität verantwortlich gemacht werden.<sup>[6b]</sup> *N*-alkylierte Substrate sollten somit reaktiver sein.

Der Übergang zu Sarcosin als Aminosäurekomponente veränderte die Sekundärreaktivität tatsächlich drastisch: Das Substrat **2b** cyclisierte effizient und ergab das Benzodiazepin **4b** in 54% Ausbeute (Schema 2). Überraschenderweise

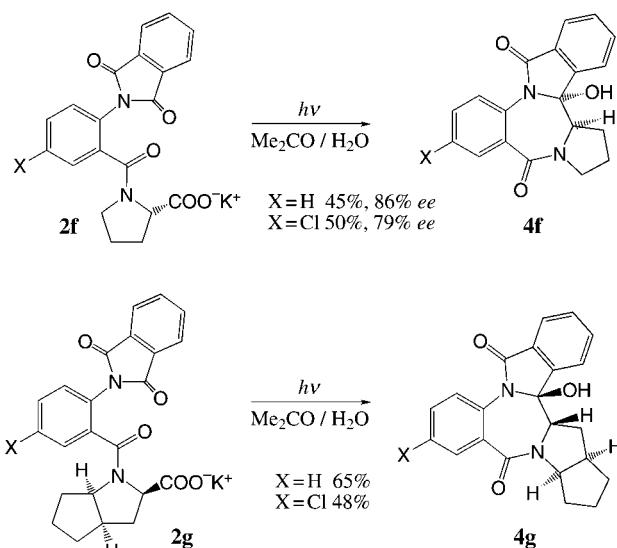
Schema 2. Photochemie der Anthranilsäurederivate **2a–e** acyclischer Aminosäuren.

erzwang nicht nur die *N*-Alkylierung die Ringbildung sondern auch bereits der Einbau von Substituenten an der Aminosäurekomponente: Die Alanin-, Valin- und Leucinderivate **2c–e** ergaben die entsprechenden Benzodiazepine **4c–e** in guten Ausbeuten. Diese Verbindungen wurden diastereomerenrein (*trans*-selektiv) gebildet, allerdings nur bei kleineren Ansätzen und bei relativ kurzen Photolysezeiten. Bei Belichtung mit einem 3-kW-XeCl-Excimerstrahler und Ansätzen von 0.1 mol wurde ausgehend von **2e** ein 1:1-Diastereomengemisch von **4e** isoliert.<sup>[11]</sup> Dass sich dieses auch aus diastereomerenreinem *trans*-**4e** durch Umsetzung mit katalytischen Mengen Trifluoressigsäure (vermutlich über das entsprechende Acyliminiumkation)<sup>[12]</sup> bildete, zeigt, dass die Cyclisierung zu **4** kinetisch gesteuert wird. Da nun die

strukturellen Voraussetzungen für eine effiziente und selektive Photocyclisierung bekannt waren, wurden im Folgenden cyclische *α*-Aminosäuren untersucht.

Das Prolinderivat **2f-H** wurde durch DCC/HOB-T-Kupplung von *N*-Phthaloylantranilsäure **1** mit Prolinbenzylester und nachfolgende hydrogenolytische Debenzylierung in hoher Enantiomereneinheit (> 95%) hergestellt. Die Photodecarboxylierung des Kaliumsalzes in einer 1:1-Wasser/Aceton-Mischung (Schema 3) ergab das pentacyclische Produkt **4f-H** (Tabelle 1) in 45% Ausbeute mit einer Diastereoselektivität von > 98% (*trans* bzgl. Hydroxygruppe und anelliertem Pyrrolidinring). Durch Röntgenstrukturanalyse konnte die relative Konfiguration abgesichert werden.<sup>[13]</sup>

Die nicht-racemische Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Das Rohmaterial zeigte einen Drehwert von +71.2 (*c* = 1, MeOH). Der HPLC-Vergleich zwischen racemischem ( $\pm$ )-**4f-H** (aus ( $\pm$ )-**2f-H**) und dem

Schema 3. Decarboxylierende Photocyclisierung der Anthranilsäurederivate **2f,g-H**.Tabelle 1. Charakteristische Daten von **4f** und **4g**. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub> mit DEPT).

**4f-H:** Schmp. 113–116 °C (Aceton);  $[\alpha]_D^{20} = +71.2$  (Methanol, *c* = 1); IR (CsI):  $\tilde{\nu}$  = 3460, 2363, 1717, 1616, 1559, 1506 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.1–1.30 (m, 1 H), 1.71 (dt, *J* = 12.7, 7.2 Hz, 1 H), 2.06–2.20 (m, 1 H), 2.50 (dd, *J* = 13.7, 7.1 Hz, 1 H), 3.05 (dt, *J* = 11.2, 8.7 Hz, 1 H), 3.21–3.31 (m, 1 H), 4.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 1 H), 4.96 (s, 1 H, OH), 7.29 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1 H), 7.43–7.77 (m, 7 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 22.7 (CH<sub>2</sub>), 26.8 (CH<sub>2</sub>), 45.2 (CH<sub>2</sub>), 63.4 (CH), 96.9 (C<sub>q</sub>), 123.9 (CH), 124.1 (CH), 129.2 (CH), 129.9 (CH), 130.4 (CH), 131.1 (CH), 132.2 (C<sub>q</sub>), 132.3 (CH), 132.8 (C<sub>q</sub>), 134.0 (CH), 134.6 (C<sub>q</sub>), 143.2 (C<sub>q</sub>), 167.5 (C<sub>q</sub>), 167.9 (C<sub>q</sub>); HR-MS (ESI, Referenz: PPG): *M* = 343.1060 (ber.: 343.10586 für [M+Na]).

**4g-H:** Schmp. 131–135 °C (Aceton);  $[\alpha]_D^{20} = -96.5$  (Methanol, *c* = 1); IR (CsI):  $\tilde{\nu}$  = 3345, 2958, 1716, 1622, 1486, 1405 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.39–1.49 (m, 2 H), 1.58–1.65 (m, 2 H), 1.81–1.89 (m, 2 H), 2.03–2.17 (m, 2 H), 2.54 (dd, *J* = 14.0, 8.3 Hz, 1 H), 3.57 (dt, *J* = 8.1, 4.3 Hz, 1 H), 4.04 (d, *J* = 9.0 Hz, 1 H), 7.22–7.71 (m, 8 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 23.7 (CH<sub>2</sub>), 30.1 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>), 40.9 (CH), 63.8 (CH), 65.8 (CH), 96.8 (C<sub>q</sub>), 123.5 (CH), 124.2 (CH), 128.8 (CH), 128.9 (CH), 129.8 (CH), 130.6 (CH), 131.5 (C<sub>q</sub>), 131.9 (CH), 132.6 (C<sub>q</sub>), 133.6 (CH), 135.6 (C<sub>q</sub>), 143.8 (C<sub>q</sub>), 166.6 (C<sub>q</sub>), 167.6 (C<sub>q</sub>). HR-MS (ESI, Referenz: PPG): *M* = 361.15522 (ber.: 361.15532 für [M+H]).

Rohprodukt aus enantiomerenreinem (+)-**2f**-H ergab, dass Pyrrolobenzodiazepin **4f**-H mit einem Enantiomerenüberschuss von 86 % gebildet wurde.<sup>[14]</sup> Dieses Ergebnis war überraschend, da hier die Cyclisierung eines Triplet-1,7-Diradikals mit einem hohen Grad an Chiralitätserinnerung abgelaufen war. Wir konnten die absolute Konfiguration von **4f**-H trotz verschiedener Derivatisierungsversuche nicht direkt bestimmen. Identische Ergebnisse bezüglich der Enantioselektivität der Photocyclisierung resultierten für das aus der 4-Chloranthranilsäure hergestellte Produkt **4f**-Cl, allerdings gelang hier die Kristallisation nicht. Somit mussten wir auf ein Prolin-analoges Substrat mit einer weiteren Stereomarkierung zurückgreifen. Das Photoprodukt ausgehend von 4-Hydroxyprolin konnte nicht isoliert werden. Alternativ bot sich die (all-*R*)-2-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-carbonsäure an, ein Abfallprodukt der industriellen Synthese des ACE-Inhibitors Ramipril,<sup>[15]</sup> die leicht in die Ausgangsverbindung **2g**-H umgewandelt wurde. Die Photodecarboxylierung (Schema 3) ergab in 65 % Ausbeute diastereomerenrein das hexacyclische Produkt **4g**-H (Tabelle 1), dessen relative (und somit auch absolute) Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert wurde.<sup>[13]</sup> Hier konnte nun eine eindeutige Aussage über den Ablauf der Diradikalkyclisierung getroffen werden: Die Bildung von **4g**-H verlief unter vollständiger Inversion am stereogenen  $\alpha$ -Zentrum.

Um auszuschließen, dass dieser Effekt lediglich durch das räumlich abschirmende Bicyclooctangerüst bedingt ist, wurden die CD-Spektren der Substrate **2f**-H und **2g**-H sowie der Photoprodukte **4f**-H und **4g**-H verglichen. Als Konsequenz der unterschiedlich konfigurierten stereogenen Zentren weisen die CD-Spektren der Ausgangsverbindungen **2f,g**-H entgegengesetzte Cotton-Effekte bei 244 ( $\Delta\epsilon = -20.6$ ) bzw. 243 nm ( $\Delta\epsilon = +27.3$ ) auf. Größenordnung und Richtung dieser Cotton-Effekte stimmen ausgezeichnet mit den von Gawronski und Mitarbeitern für eine Vielzahl von *N*-Phthaloylaminosäuren berichteten Daten überein.<sup>[16]</sup> Durch die Photocyclisierung verschiebt sich das langwellige Absorptionsmaximum des Chromophors ins Kürzerwellige (von 290 auf < 250 nm)<sup>[7]</sup> und somit auch im CD-Spektrum das erste Maximum auf 233 nm (**4f**-H,  $\Delta\epsilon = +88.9$ ) bzw. 234 nm (**4g**-H,  $\Delta\epsilon = -51.9$ ). Unter Anwendung der Exciton-Chiralitätsregel<sup>[17]</sup> kann die absolute Konfiguration der Photoprodukte ermittelt werden: Für das Derivat **4g**-H liegt eine positive Exciton-Chiralität (und somit ein negativer Cotton-Effekt im kürzerwelligen Anregungsbereich) vor. Das jeweils spiegelbildliche Verhalten der CD-Spektren von Substrat und Produkt der Prolin- bzw. 2-Azabicyclo[3.3.0]octan-3-carbonsäurederivate beweist die Inversion der Konfiguration auch bei der Photocyclisierung der Prolinverbindung **2f**-H (Abbildung 1).

Eine Erklärung für dieses hohe Maß an Chiralitätserinnerung besteht in der Annahme stark rotationsgehindelter atropisomerer Triplet-1,7-Diradikale, die ihre absolute axiale Chiralität relativ lange Zeit erhalten und diese in den Produkten abbilden. Für die Ausgangsverbindung **2f**-H ergaben Kraftfeldberechnungen Aktivierungsbarrieren für die Rotation um die zentrale C-N-Einfachbindung von ca. 55 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[18]</sup> Dies klassifiziert diese Substrate als Nicht-Biaryl-Atropisomere, in denen Bindungsrotationen sowohl in

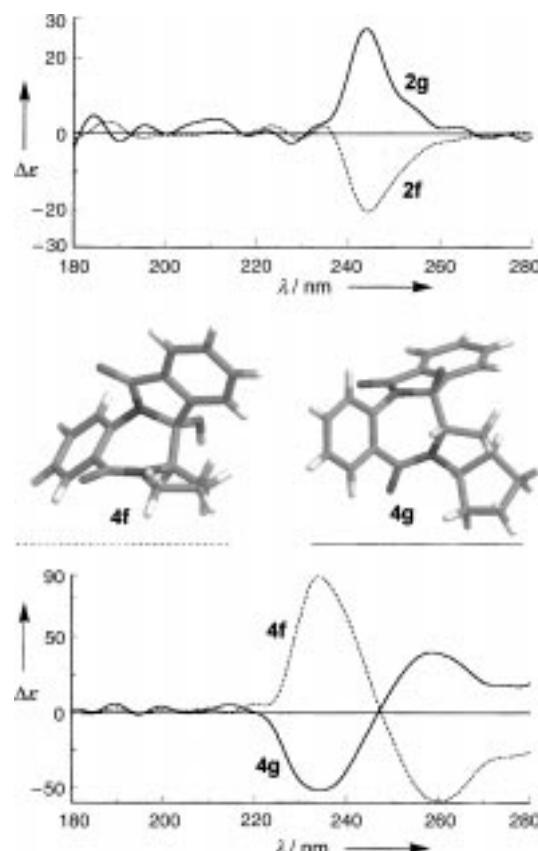


Abbildung 1. CD-Spektren von **2f,g**-H (oben); Festkörperstrukturen (Mitte) und CD-Spektren (unten) von **4f,g**-H.

der Arylimid- als auch in der Amideinheit eingeschränkt sind.<sup>[19]</sup> Die hohe, kinetisch gesteuerte (siehe oben) einfache Diastereoselektivität ergibt sich zwangsläufig aus der Annahme von Diradikalkonformationen, die durch Spin-Bahn-Kopplung gesteuert zu einer schnellen Spininversion befähigt sind. Dieses Konzept haben wir bereits erfolgreich auf Cyclisierungen von Triplet-1,4-<sup>[20]</sup> und -1,6-Diradikalen angewandt.<sup>[21]</sup>

#### Experimentelles

Eine Lösung von 3.00 mmol Carbonsäure **2** in 10 mL Aceton wurde mit einer Lösung von 1.5 mmol Kaliumcarbonat in 15 mL Wasser versetzt und 2 min auf 50 °C erhitzt. Dann wurde mit jeweils 90 mL Aceton und 90 mL Wasser verdünnt und 12 h in Schutzgasatmosphäre in einem Rayonet-Photoreaktor ( $\lambda = (300 \pm 10)$  nm, ca. 800 W) bei 15 °C belichtet. Nach Versetzen mit 10 mL gesättigter Natriumbicarbonatlösung wurde dreimal mit jeweils 40 mL Essigester extrahiert, die organische Phase mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde das Produkt **4** entweder umkristallisiert oder säulenchromatographisch gereinigt.

Eingegangen am 10. August,  
ergänzte Fassung am 27. September 2000 [Z 15619]

- [1] K. Fuji, T. Kawabata, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 373–376.
- [2] H.-G. Schmalz, C. B. de Koning, D. Bernicke, S. Siegel, A. Pfletschinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1721–1724; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1620–1623.
- [3] Y. Matsumura, Y. Shirakawa, Y. Satoh, M. Umino, T. Tanaka, T. Maki, O. Onomura, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1689–1691.

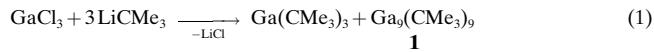
- [4] a) S. Sauer, A. Schumacher, F. Barbosa, B. Giese, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3685–3688; b) B. Giese, P. Wettstein, C. Stähelin, F. Barbosa, M. Neuburger, M. Zehnder, P. Wessig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2722–2723; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2586–2587.
- [5] Bei den Cyclisierungen der Triplettdiradikale unter Sensibilisierungsbedingungen in Lit. [4b] ist dies auch der Fall, und die *ee*-Werte gehen auf null zurück.
- [6] a) A. G. Griesbeck, A. Henz, K. Peters, E.-M. Peters, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 498–500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 474–476; b) A. G. Griesbeck, A. Henz, W. Kramer, J. Lex, F. Nerowski, M. Oelgemöller, K. Peters, E.-M. Peters, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 912–933.
- [7] M. Görner, A. G. Griesbeck, T. Heinrich, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Chem. Eur. J.* **2001**, im Druck.
- [8] A. G. Griesbeck, F. Nerowski, J. Lex, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5213–5217.
- [9] D. E. Thurston, D. S. Bose, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 433–465.
- [10] Ein alternativer photochemischer Zugang zu dieser Substanzklasse: a) P. H. Mazzocchi, A. DeCamp Schuda, *Heterocycles* **1985**, *23*, 1603–1606; b) M. A. Weidner-Wells, A. DeCamp, P. H. Mazzocchi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5746–5758.
- [11] A. G. Griesbeck, W. Kramer, M. Oelgemöller, *Green Chem.* **1999**, *205*–207.
- [12] H. de Koning, W. N. Speckamp, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed., 1952–, Vol. E21b, **1995**, S. 1953–2010.
- [13] Röntgenstrukturanalysen von **4f**-H und **4g**-H. Datensammlung: Enraf-Nonius-CAD4 Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>, Graphit Monochromator, Wyckoff-Scan,  $\theta$ -Bereich [ $^{\circ}$ ]: 1.75–27.5, Strukturanalyse und Verfeinerung: Lösung mit Direkten Phasenmethoden, Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$ . Kristalldaten: **4f**-H ( $C_{19}H_{16}N_2O_3$  aus Aceton):  $M=320.3$ , orthorhomisch,  $a=8.987(1)$ ,  $b=11.098(1)$ ,  $c=15.338(1)$  Å,  $\beta=90.62(1)^{\circ}$ , Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , 5037 gemessene Reflexe, 2093 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ ,  $R=0.069$ ,  $R_w=0.041$ . **4g**-H ( $C_{22}H_{20}N_2O_3 \cdot C_3H_6O$  aus Aceton):  $M=418.48$ , orthorhomisch,  $a=10.043(1)$ ,  $b=11.512(1)$ ,  $c=18.511(1)$  Å, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , 12515 gemessene Reflexe, 3038 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$ ,  $R=0.065$ ,  $R_w=0.040$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-150112 (**4f**-H) und -150113 (**4g**-H) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] HPLC-Analyse von **4f**-H und **4f**-Cl: CHIRACEL OD, Hexan/2-Propanol/HNEt<sub>2</sub> 80:20:0.1,  $\Delta t_R=11.0$  bzw. 10.1 min. Für die HPLC-Untersuchungen danken wir Herrn Dr. H.-J. Hamann, Humboldt-Universität zu Berlin.
- [15] a) V. Teetz, R. Geiger, H. Gaul, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4479–4482; b) H. Urbach, R. Henning, *Heterocycles* **1989**, *28*, 957–965.
- [16] a) J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, P. Skowronek, J. Waluk, J. Marczyk, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13201–13214; b) J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, U. Rychlewska, B. Nordén, A. Holmén, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12083–12091; c) P. Skowronek, J. Gawronski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4585–4590.
- [17] N. Berova, B. Borhan, J. G. Dong, J. Guo, X. Huang, E. Karnaukhova, A. Kawamura, J. Lou, S. Matile, K. Nakanishi, B. Rickman, J. Su, Q. Tan, I. Zanke, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 377–383.
- [18] Berechnungen auf einer SGI-O<sub>2</sub>-Workstation mit Amber-Kraftfeld, implementiert in Macromodel 6.0 (F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467).
- [19] a) D. P. Curran, S. Geib, N. DeMello, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5681–5704; b) J. Clayden, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 986–988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 949–951.
- [20] a) A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 70–76; b) A. G. Griesbeck, S. Buhr, M. Fiege, H. Schmickler, J. Lex, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3847–3854; c) A. G. Griesbeck, H. Heckroth, J. Lex, *Chem. Commun.* **1999**, 1109–1110.
- [21] A. G. Griesbeck, H. Heckroth, H. Schmickler, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3137–3140.

## Ga<sub>9</sub>(CMe<sub>3</sub>)<sub>9</sub>, ein wichtiger neuer Baustein in der Strukturchemie der Alkylelement(I)-Verbindungen E<sub>n</sub>R<sub>n</sub> (E = B – In)\*\*

Werner Uhl,\* Lars Cuypers, Klaus Harms, Wolfgang Kaim, Matthias Wanner, Rainer Winter, Rainer Koch und Wolfgang Saak

In jüngster Zeit wurden zahlreiche elementorganische Clusterverbindungen von Bor, Aluminium, Gallium und Indium publiziert. Die meisten dieser oft nur schwer und in geringen Mengen zugänglichen Verbindungen enthalten Clusteranionen wie [Al<sub>77</sub>{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>20</sub>]<sup>2-</sup> oder [Ga<sub>9</sub>{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.<sup>[1]</sup> Einige neutrale metallreiche Cluster wurden synthetisiert, in denen die Zahl der Clusteratome die Zahl der Substituenten übersteigt, wie In<sub>8</sub>Ar<sub>4</sub> (Ar = 2,6-Dimesitylphenyl) oder In<sub>12</sub>{Si(CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>8</sub>.<sup>[2]</sup> Nach unserer Kenntnis existiert kein systematischer Ansatz zur Beschreibung ihrer Bildung und faszinierenden Strukturvielfalt. Element(I)-Verbindungen E<sub>n</sub>R<sub>n</sub> wurden bisher als Monomere ER oder als tetraedrische Cluster E<sub>4</sub>R<sub>4</sub> isoliert,<sup>[3]</sup> wobei R für sehr voluminöse Substituenten steht. Eine Neopentylgallium(I)-Verbindung wurde beschrieben,<sup>[4]</sup> allerdings nicht in reiner Form isoliert und strukturell charakterisiert. Seit vielen Jahren verfolgen wir die Idee, die Größe der E<sup>I</sup>-Cluster über den Raumanspruch der Substituenten zu steuern. Mit kleineren Resten sollten größere Cluster zugänglich sein, die wegen ihrer Bindungsverhältnisse und breiten präparativen Anwendbarkeit besondere Bedeutung haben. Die Neigung zur Disproportionierung bei mangelnder sterischer Abschirmung verhinderte aber bisher die Synthese entsprechender Verbindungen.

Die Reaktion von *tert*-Butyllithium mit Galliumtrihalogeniden liefert Tri(*tert*-butyl)gallium<sup>[5]</sup> und über eine Redoxreaktion immer etwas elementares Gallium. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen versuchten wir, die partielle Reduktion von dreiwertigem Gallium auf einer intermediären Oxidationsstufe aufzuhalten. Wir erhielten schließlich eine grüne Lösung, aus der nach dem Abtrennen der Alkylgallium(III)-Verbindung schwarzgrüne Kristalle von **1** in 4% Ausbeute isoliert wurden [Gl. (1)]. Die trotz der



geringen Ausbeute leichte Zugänglichkeit von **1** erlaubte eine umfassende Charakterisierung. Die Kristallstrukturbestim-

[\*] Prof. Dr. W. Uhl, Dipl.-Chem. L. Cuypers, Dr. K. Harms  
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-5653  
E-mail: uhl@chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. M. Wanner, Dr. R. Winter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

Dr. R. Koch, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fachbereich Chemie der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.