

Lösung (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen, und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck abdestilliert. Den dunklen Rückstand kristallisierte man zweimal aus Chloroform/Methanol um, wodurch das Tetraphenanthroporphyrin **5** als dunkelgrünes Pulver erhalten wurde. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten für **5**: Schmp. > 400 °C; UV/Vis (1 % TFA-CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 482 (5.35), 615 (4.26), 668 (4.63); UV/Vis (Benzol): λ_{max} [nm] = 430, 650, 704; IR (KBr): ν = 3300, 3077, 3030, 1566, 1428, 1210, 1166, 967, 866, 812, 759, 714, 672, 616, 533 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, TFA-CDCl₃): δ = -0.55 (4 H, br, 4 × NH), 8.13 (8 H, t), 8.24 (8 H, t), 9.24 (8 H, d, 8.3 Hz), 9.71 (8 H, d, J = 8.2 Hz) (32 × Phenanthren-H), 12.01 (4 H, s, 4 × meso-H); ¹³C-NMR (TFA-CDCl₃): δ = 101.37 (meso-CH), 125.06, 126.90, 127.33, 129.56, 129.68, 129.75, 133.80, 139.55; HR-MS (FAB): berechnet für C₆₈H₃₆N₄ + H: m/z 911.3175; gefunden: 911.3168. Korrekte C,H,N-Analyse für C₆₈H₃₆N₄ · 2 H₂O.

Eingegangen am 10. Oktober 1994 [Z 7390]

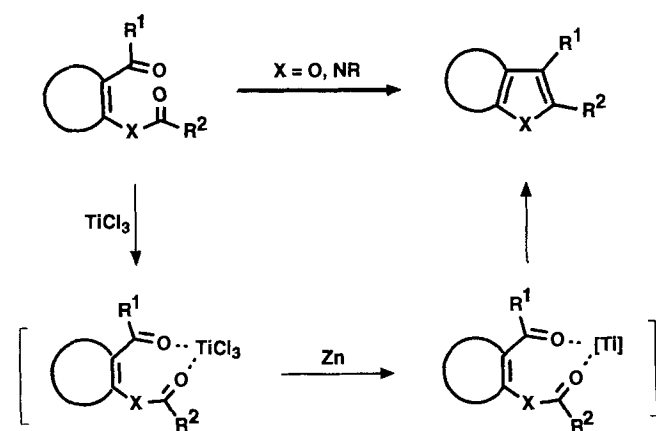
Stichworte: Porphyrine · Tetraphenanthroporphyrin

- [1] T. D. Lash, C. P. Denny, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 59.
 [2] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273.
 [3] E. Vogel, M. Kocher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257.
 [4] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grazynski, K. Rachlewicz, T. Glowiak, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 779; H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 767; J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1348.
 [5] Beispielsweise wurde 2,3,7,8,12,13,17,18-Octamethoxyporphyrin erst kürzlich beschrieben: A. Merz, R. Schropp, J. Lex, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 291.
 [6] T. D. Lash, *Energy Fuels* **1993**, *7*, 166.
 [7] T. D. Lash, T. J. Roper, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7715.
 [8] T. D. Lash, R. P. Balasubramaniam, J. J. Catarello, M. C. Johnson, D. A. May, Jr., K. A. Bladel, J. M. Feeley, M. C. Hoehner, T. G. Marron, T. H. Nguyen, T. J. Perun, Jr., D. M. Quizon, C. M. Shiner, A. Watson, *Energy Fuels* **1990**, *4*, 668.
 [9] a) T. D. Lash, K. A. Bladel, C. M. Shiner, D. L. Zajacki, R. P. Balasubramaniam, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4809; b) D. A. May, Jr., T. D. Lash, *ibid.* **1992**, *57*, 4820–4828; c) T. D. Lash, J. J. Catarello, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4159; d) D. M. Quizon-Colquitt, T. D. Lash, *J. Heterocycl. Chem.* **1993**, *30*, 477–482.
 [10] T. F. Yen in *The Role of Trace Metals in Petroleum* (Hrsg.: T. F. Yen), Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, USA, **1975**, S. 1–30.
 [11] *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vol. 1–3, (Hrsg.: C. C. Leznoff), VCH, **1990–1993**.
 [12] S. B. Brown, T. G. Truscott, *Chem. Br.* **1993**, *29*, 955.
 [13] D. H. R. Barton, J. Kervagoret, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7587; T. D. Lash, J. R. Bellettini, J. A. Bastian, K. B. Couch, *Synthesis* **1994**, 170.
 [14] T. D. Lash, B. H. Novak, Y. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2493.
 [15] Siehe auch: N. Ono, H. Hironaga, K. Simizu, K. Ono, K. Kuwano, T. Ogawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1019.
 [16] A. Treibs, N. Haberle, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1968**, *450*, 164.
 [17] Beispielsweise, C. J. Medforth, M. O. Senge, K. M. Smith, L. D. Sparks, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9859.
 [18] a) J. S. Lindsey, I. C. Schreimann, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827; b) J. S. Lindsey, R. W. Wagner, *ibid.* **1989**, *54*, 828.

Titaninduzierte Zipper-Reaktionen**

Alois Fürstner*, Arne Ptock, Holger Weintritt, Richard Goddard und Carl Krüger

Die im allgemeinen als McMurry-Reaktion^[1] bezeichnete Kupplung von Carbonylverbindungen zu Alkenen mit niedervalentem Titan hat in der letzten Zeit zwei wichtige Erweiterungen erfahren. So ist sie nicht mehr auf Aldehyde und Ketone als Ausgangsverbindungen beschränkt, da durch die reduktive Cyclisierung von Oxoestern und Oxoamiden eine Fülle von aromatischen Heterocyclen, wie unterschiedlich substituierte Furane, Benzo[b]-furane, Pyrrole und Indole, auf diesem neuartigen Weg aus einfachen Vorstufen zugänglich geworden ist (Schema 1)^[2–5].



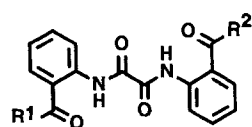
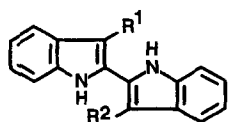
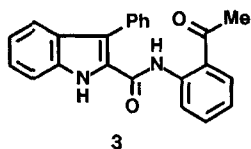
Schema 1. Cyclisierungen von Oxoestern (X = O) und Oxoamiden (X = NR, R = H, Alkyl, Tosyl) mit niedervalentem Titan [Ti] im Instant-Verfahren^[3–5]. Die hier skizzierte Erklärung der „ortsselektiven“ Bildung von [Ti] impliziert keinesfalls die Bildung von Chelaten als einzige Zwischenstufe. Andere Komplexe der niedervalenten Titanspezies mit der Dicarbonylverbindung stehen mit diesen Chelaten im Gleichgewicht^[5].

Neben der Erschließung dieses neuen Anwendungsbereiches ließ sich auch die experimentelle Durchführung von McMurry-Reaktionen erheblich vereinfachen. Waren bislang stets zwei getrennte Arbeitsschritte – die Bildung des aktiven Titans und die anschließende Zugabe der zu kuppelnden Carbonylverbindung – erforderlich, kann nun die von uns entwickelte, stark verkürzte, einstufige Variante verwendet werden^[5]. Obwohl dieses neue „Instant“-Verfahren lediglich darin besteht, TiCl₃, Zink und die jeweilige Ausgangsverbindung gemeinsam zu erhitzen, wird durch die Komplexbildung des Lewis-sauren TiCl₃ an die zu kuppelnden Carbonylgruppen des Substrats sichergestellt, daß die aktive Titanspezies dort entsteht, wo sie zur Reaktion kommen soll (Schema 1). In dieser Zuschrift berichten wir nun, daß eine derartige „regioselektive Metallaktivierung“ bei der reduktiven Kupplung von Polycarbonylverbindungen zu einer bemerkenswerten und präzedenzlosen Chemo- und Regioselektivität führt.

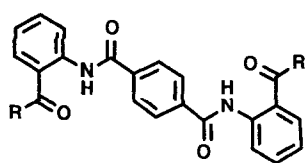
Wird **1a**, das sich leicht aus kommerziell erhältlichem 2-Aminobenzophenon und Oxalylchlorid herstellen läßt, mit TiCl₃ und Zinkstaub in einem inerten Solvens, wie 1,2-Dimethoxyethan

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Fürstner, Dipl.-Chem. A. Ptock, H. Weintritt, Dr. R. Goddard, Prof. Dr. C. Krüger
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
 Telefax: Int. + 208/306-2980

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

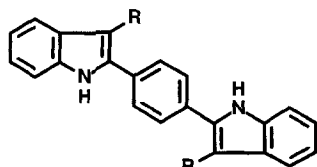
1a, R¹ = R² = Ph1b, R¹ = Ph, R² = Me2a, R¹ = R² = Ph2b, R¹ = Ph, R² = Me

3



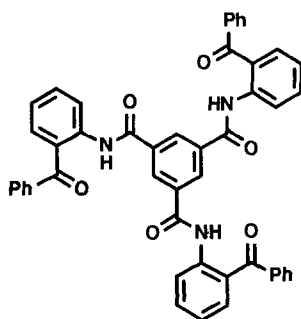
4a, R = Ph

4b, R = Me

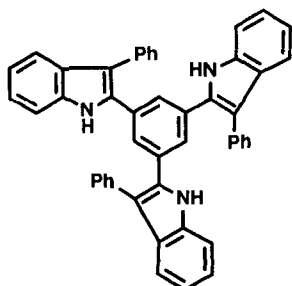


5a, R = Ph

5b, R = Me



6



7

(DME) oder MeCN, erhitzt, entsteht ausschließlich das 2,2'-Biindol **2a** (Nr. 1, 2 in Tabelle 1)^[7]. Weder die konventionelle McMurry-Kupplung der beiden Keton-Carbonylgruppen in **1a**, noch deren Reaktionen mit den jeweils entfernten Amid-Carbonylgruppen unter Bildung von 2-Chinolonen^[6], noch intermolekulare Kupplungen konkurrieren mit dieser dominoartigen, paarweisen Keton-Amid-Cyclisierung. Die Struktur von **2a** im

Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt^[8]. Die im Instant-Verfahren erzielten Ergebnisse stehen denen des besten Zweistufenverfahrens mit Titan-Graphit als Kupplungsreagens (Nr. 3 in Tabelle 1)^[9] in nichts nach.

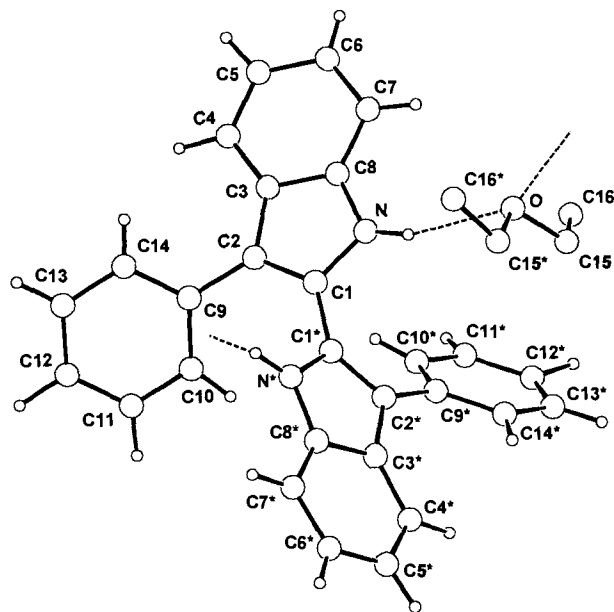


Abb. 1. Struktur des 2,2'-Biindols **2a**·Et₂O im Kristall. Eine zweizählige Achse geht durch den Mittelpunkt der Strecke C1-C1*. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C1* 1.467(3), C1-N 1.377(3), C1-C2 1.382(3), C2-C3 1.433(3), C2-C9 1.476(3), C8-N 1.368(3), NH...O(Et₂O) 3.173(2); C8-N-C1 108.9(2), C1*-C1-N 120.2(2), C1*-C1-C2 130.2(2), C2-C1-N 109.7(2), C9-C2-C1 126.4(2), C7-C8-N 129.7(2), C3-C8-N 108.1(2), N...O(Et₂O)...N** 127.9(1); N-C1-C1*-N* 125.3(4), C1-C2-C9-C10 -36.4(4).

In früheren Arbeiten zur reduktiven Indolsynthese kamen wir zur Ansicht, daß die elektronischen Eigenschaften der Ketogruppe in den in Schema 1 gezeigten Oxoamiden (X = NR) die Geschwindigkeit der titaninduzierten Cyclisierung bestimmen^[5]. Im allgemeinen reagieren die Oxoamide mit R¹ = Aryl rascher als die mit R¹ = Alkyl. Das unsymmetrische Oxalsäurediamid **1b** ist eine geeignete Verbindung, um diese Annahme zu prüfen. Während bei längerem Erhitzen von **1b** mit TiCl₃ und Zn in DME das 2,2'-Biindol **2b** in guter Ausbeute gebildet wird (Nr. 4 in Tabelle 1), entsteht in der Tat das Monoindol **3** in 60 % Ausbeute, wenn die Instant-Kupplung nach 4 h Reaktionszeit abgebrochen wird (Nr. 5 in Tabelle 1). Dieses Ergebnis unterstreicht nicht nur die Richtigkeit unserer mechanistischen Annahmen, sondern ist auch eines der ganz seltenen Beispiele, bei denen eine ungeschützte Ketogruppe die Reaktion mit niedervalentem Titan unbeschadet übersteht^[10].

Werden statt Oxalylchlorid andere Di- oder Trisäurechloride zur N-Acylierung von 2-Acyilanilinen verwendet, werden Spacer zwischen die zu bildenden Indolringe eingebaut. So ließen sich auch die Verbindungen **4a, b** und **6** problemlos chemo- und regioselektiv zu **5a, b** bzw. **7** cyclisieren (Nr. 6–8 in Tabelle 1). Allerdings ist die Stabilität der Produkte abhängig vom Substituenten an C-3 der entstehenden Indoleinheiten. Während Derivate mit R = Ph vollkommen stabil sind, werden die mit R = Me leichter oxidativ abgebaut^[11, 12]. Ferner ist zu erwähnen, daß einige der benutzten Ausgangsverbindungen in allen gängigen (NMR-)Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich sind und wir deshalb von diesen Verbindungen keine hochaufgelösten ¹³C-NMR-Spektren erhalten konnten; **1a, b** und **4** wurden durch Magic-Angle-Spinning(MAS)-¹³C-NMR-Spek-

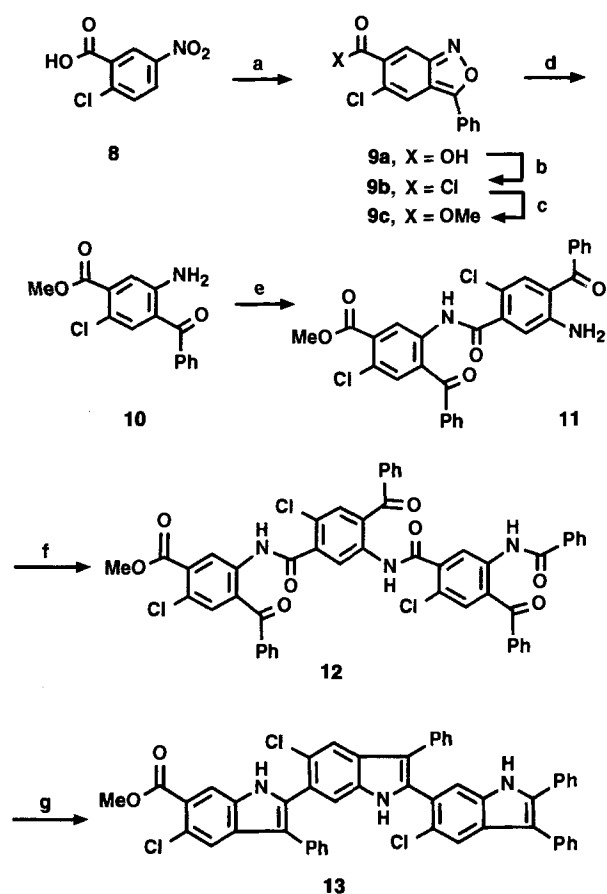
Tabelle 1. Titaninduzierte Kupplung von Oxoamiden zu Indolen nach der Instant-Methode [5]: Ein Äquiv. Oxoamid wird mit 4–10 Äquiv. TiCl₃ und 8–20 Äquiv. Zn unter Argon im angegebenen Lösungsmittel unter Rückfluß erhitzt.

Nr.	Oxoamid	Lösungsmittel	t [h]	Produkt (Ausbeute [%])
1	1a	DME	3	2a (81)
2	1a	MeCN	1	2a (61)
3	1a	THF	3.5	2a (65)[a]
4	1b	DME	20	2b (76)[b]
5	1b	DME	4	3 (60)
6	4a	DME	2	5a (88)
7	4b	DME	23	5b (77)
8	6	DME	2	7 (95)
9	12	DME	1.5	13 (86)
10	16	DME	2.5	17 (80)

[a] Mit Ti-Graphit (C₈K/TiCl₃ = 2/1)[9] als Reagens im Zweistufenverfahren.
[b] Langsame Zersetzung in Lösung.

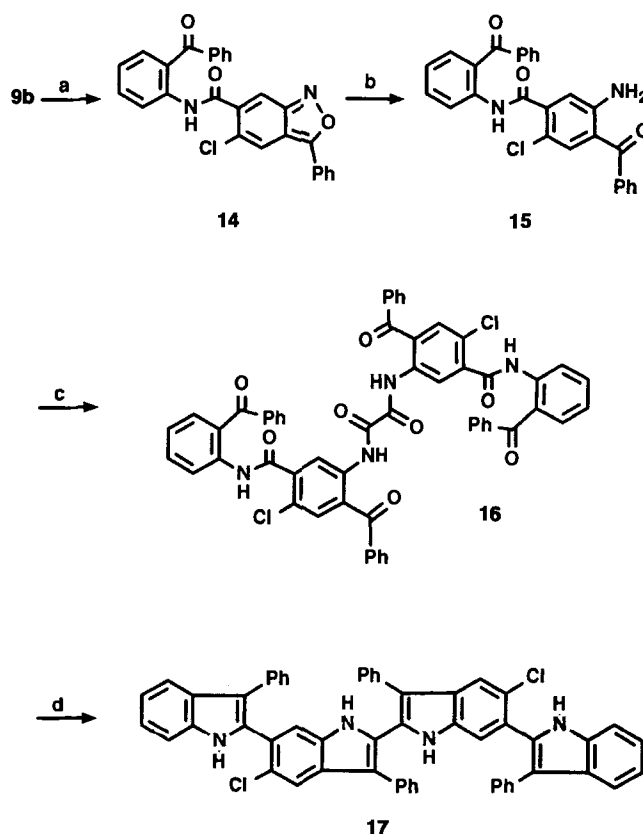
troskopie charakterisiert^[13]. Trotz der schlechten Löslichkeiten reagierten alle untersuchten Oxoamide unter Instant-Bedingungen rasch zu den jeweiligen Indolen.

Dies eröffnet weitere Optionen: Mit dem Benzisoxazol **9a** ist es z. B. möglich, lineare Oligomere genau definierter Länge mit Kopf-Schwanz-verknüpften Indoleinheiten aufzubauen. **9a** ist durch Reaktion von Benzylcyanid mit Nitrobenzol **8** in größeren Mengen leicht zugänglich^[14]. Da die Benzisoxazoleinheit eine maskierte Aminocarbonylgruppe ist, führt die wiederholte Abfolge von reduktiver Spaltung der N-O-Bindung und Acylierung zu Oligooxoamiden, die sich mit niedervalentem Titan cyclisieren lassen sollten. Die Synthesen von **12** und **16** illustrieren diese Vorgehensweise (Schema 2, 3).



Schema 2. Synthese von **13** mit Kopf-Schwanz-Verknüpfung der Ringe. a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$, NaOH, MeOH, 0°C (3 h), Raumtemperatur (16 h), 41–75% [**14**]; b) SOCl_2 , Toluol, Rückfluß, 1 h, 84%; c) MeOH, Pyridin, Rückfluß, 3 h, 76%; d) Fe-Staub, $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{O}$ (100/1), $55-60^\circ\text{C}$, 1 h, 88%; e) 1. **9b**, CH_2Cl_2 , Pyridin, kat. DMAP, Raumtemperatur, 72%; 2. Fe-Staub, $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{O}$ (100/1), $55-60^\circ\text{C}$, 2 h, 94%; f) 1. **9b**, CH_2Cl_2 , Pyridin, kat. DMAP, 2 h, Raumtemperatur, 96%; 2. Fe-Staub, $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{O}$ (100/1), $55-110^\circ\text{C}$, 5 h, 72%; 3. Benzoylchlorid, Pyridin, CH_2Cl_2 , kat. DMAP, 3 h, Raumtemperatur, 92%; g) TiCl_3 (8 Äquiv.), Zn-Staub (16 Äquiv.), DME, Rückfluß, 86%.

Wird **16** mit TiCl_3 und Zn in DME (0.02 M) suspendiert und das Gemisch unter Rückfluß erhitzt, so reagiert diese Polycarbonylverbindung reißverschlußartig unter ausschließlicher Bildung von **17** in 80% isolierter Ausbeute, ungeachtet der zahllosen Möglichkeiten für andere intra- sowie für intermolekulare Kupplungen. Ebenso reagieren die Carbonylgruppen von **12** streng paarweise, jeweils ein Keton mit seinem benachbarten Amid, unter Bildung von **13** in 86% Ausbeute.



Schema 3. Synthese von **17** mit Kopf-Schwanz-Schwanz-Kopf-Anordnung der Ringe. a) 2-Aminobenzophenon, CH_2Cl_2 , Pyridin, kat. DMAP, Raumtemperatur, 24 h, 81%; b) Fe-Staub, $\text{HOAc}/\text{H}_2\text{O}$ (100/1), $55-60^\circ\text{C}$, 1 h, 93%; c) Oxalylchlorid (0.5 Äquiv.), CH_2Cl_2 , Pyridin, kat. DMAP, 2 h, Raumtemperatur, 70%; d) TiCl_3 (10 Äquiv.), Zn-Staub (20 Äquiv.), DME, Rückfluß, 2.5 h, 80%.

Angesichts dieser Ergebnisse und der bereits erwiesenen Kompatibilität der Indolbildung mit zahlreichen funktionellen Gruppen^[5], sollten auch längere, monodisperse Oligomere sowie solche mit anderen Substitutionsmustern als den hier gezeigten analog zugänglich sein^[15]. Solche Optionen werden zur Zeit untersucht.

Experimentelles

1a (200 mg, 0.45 mmol) [**16**], TiCl_3 (282 mg, 1.83 mmol) und Zinkstaub (239 mg, 3.66 mmol) werden in DME (30 mL) suspendiert und das Gemisch 3 h unter Argon zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird durch Kieselgel filtriert, der Filtrückstand sorgfältig mit Ethylacetat (50 mL in mehreren Portionen) gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand mit Hexan/Ethylacetat (10/1) säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt. Man erhält **2a** in Form hellgelber Kristalle (140 mg, 81%). Schmp. $232-233^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.95$ (br. s, 2H, NH), 7.64–7.30 (m, 12H), 7.21–7.04 (m, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 135.86$ (s), 134.37 (s), 130.23 (d), 128.98 (d), 127.77 (s), 127.11 (d), 125.97 (s), 123.11 (d), 120.39 (d), 119.38 (d), 115.88 (s), 110.87 (d); MS (70 eV): m/z (%): 385 (35), 384 (100) [M^+], 192 (10).

Eingegangen am 28. September 1994 [Z7363]

Stichworte: Indole · McMurry-Reaktionen · Titanverbindungen

- [1] a) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513–1524; b) D. Lenoir, *Synthesis* **1989**, 883–897; c) C. Betschart, D. Seebach, *Chimia* **1989**, 43, 39–49; d) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 171–197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 164–189.
- [2] Bislang galten Amide als inert gegenüber niedervalentem Titan, siehe Lit [1a]. Für Carbocyclensynthesen basierend auf Oxoester-Cyclisierungen siehe J. E. McMurry, D. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1660–1661.

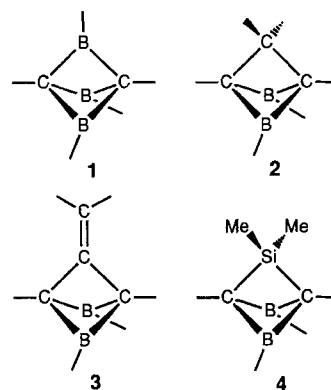
- [3] a) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5991–6010; b) A. Fürstner, D. N. Jumbam, H. Weidmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6695–6696; c) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 211–212; d) A. Banerji, S. K. Nayak, *ibid.* **1990**, 150–151; e) Pyrrolsynthese: A. Hupperts, A. Fürstner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] a) Für eine Anwendung zur Synthese des Anti-Tumor-Wirkstoffs Zindoxifen siehe A. Fürstner, D. N. Jumbam, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1125–1130; b) Alkaloidsynthesen: A. Fürstner, A. Ernst, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 773–786.
- [5] A. Fürstner, A. Hupperts, A. Ptock, E. Janssen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215–5229.
- [6] Daß eine titaninduzierte Synthese von 2-Chinolonen und Cumarinen möglich ist, zeigten A. Fürstner, D. N. Jumbam, N. Shi, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [7] Die wenigen klassischen Methoden zur Synthese dieser Struktureinheit sind nicht sehr ergiebig: a) W. Madelung, *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 58–95; b) J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron*, **1980**, *36*, 1439–1443; c) A. Kubo, K. Uchino, *Heterocycles*, **1981**, *16*, 1441–1443; d) L. Capuano, S. Drescher, V. Hammerer, M. Hanisch, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2259–2261; e) K. Jesudoss, P. C. Srinivasan, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1701–1708; f) D. S. C. Black, *Synlett* **1993**, 246–252, zit. Lit.; für eine Verbesserung siehe: U. Pindur, Y. S. Kim, D. Schollmeyer, *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 377–386.
- [8] Kristallstrukturdaten von **2a**·Et₂O: C₂₈H₂₀N₂·C₄H₁₀O, *M_r* = 458.6, Kristallabmessungen 0.32 × 0.53 × 0.56 mm, *a* = *b* = 13.506(1), *c* = 14.206(1) Å, *V* = 2591.3 Å³, *ρ_{calc}* = 1.18 g cm^{−3}, *μ* = 5.15 cm^{−1}, *Z* = 4, tetragonal, Raumgruppe *P*₄₁₂₁₂ (Nr. 92), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, *λ* = 1.54178 Å, *ω*-2 θ -Scan, 11102 gemessene Reflexe (+*h*, ±*k*, ±*l*), [(sin θ)/*λ*]_{max} = 0.63 Å^{−1}, 2664 unabhängige und 2446 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ (*I*)], Direkte Methoden, 189 verfeinerte Parameter, $\Sigma w(\Delta F^2)^2$ minimiert, *R* = 0.054, *R_w* = 0.170, [*w* = 1/ σ^2 (*F_o*²) + (0.100 *P*)²], mit *P* = (*F_o*² + 2 *F_c*²)/3], max. Restelektronendichte 0.25 e Å^{−3}, Nichtwasserstoffatome anisotrop (C15, C16 isotrop) verfeinert, H-Atome gefunden und verfeinert, außer H-Atome von Et₂O, die berechnet und festgehalten (*U_H* = 0.1 Å²) wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58763 angefordert werden.
- [9] a) A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis* **1987**, 1071–1075; b) A. Fürstner, R. Csuk, C. Rohrer, H. Weidmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1729–1734; c) D. L. J. Clive, C. Zhang, K. S. K. Murthy, W. D. Hayward, S. Daigneault, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6447–6458.
- [10] Nur wenige andere Beispiele sind bekannt: a) Lit. [3c]; b) Y. I. Wu, D. J. Burnell, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4369–4372; c) W. G. Dauben, I. Farkas, D. P. Bridon, C. P. Chuang, K. E. Henegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5883–5884; d) F. E. Ziegler, H. Lim, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5229–5230.
- [11] Die 2,2'-Biindol-Stammverbindung **2** (*R*¹ = *R*² = H) ist nach der hier beschriebenen Methode nicht gut zugänglich, da die reduktive Indolsynthese mit 2-Acylamidobenzaldehyden niedrige oder stark variierende Ausbeuten gibt, siehe Lit. [5].
- [12] Zu Präzedenzfällen siehe A. Z. Britton, G. F. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 418–420.
- [13] Wir danken Frau Dr. A. Rufinska (Mülheim) für die Aufnahme und Auswertung der MAS-NMR-Spektren. Die analytischen Daten werden Bestandteil einer Folgearbeit zu diesem Thema sein.
- [14] A. Jaszowska, B. Serafinowa, *Rocz. Chem.* **1972**, *46*, 2051–2059 [Chem. Abstr. **1973**, *78*, 124215d].
- [15] Zu den Materialeigenschaften von Bi-, Oligo- und Polyindolen siehe a) G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, R. Seraglia, A. Berlin, A. Canavesi, *Chem. Mat.* **1994**, *6*, 1742–1748; b) S. Hünig, H. C. Steinmetzer, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1090–1102; c) M. M. Murray, P. Kaszynski, D. A. Kaisaki, W. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8152–8161, zit. Lit.
- [16] D. S. C. Black, C. H. B. Vanderzalm, L. C. H. Wong, *Austr. J. Chem.* **1982**, *35*, 2435–2443.

Heterobicyclo[1.1.1]pentane mit zwei Boratomen als Elektronenmangelzentren**

Matthias Menzel, Christine Wieczorek, Sigrid Mehle, Jürgen Allwohn, Heinz-Jürgen Winkler, Markus Unverzagt, Matthias Hofmann, Paul von Ragué Schleyer, Stefan Berger, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate mit Boratomen als Elektronenmangelzentren (EMZ) sind bisher nur in Form der 2,4,5-Triborabicyclo[1.1.1]pentane **1**^[1a] bekannt, die als Dicarbapentaborane(5)^[1b] zur Klasse der Carborane^[2] gehören. Wir beschreiben nun Herstellung, Kristallstrukturen und NMR-Daten der ersten Derivate des Diborabicyclo[1.1.1]pentans **2**: ein 2-Methylen-Derivat **3a** und ein 2-Sila-Derivat **4a**. Zur Deutung der Eigenschaften von **3a** und **4a** haben wir die Geometrien und chemischen Verschiebungen der unsubstituierten (u) Grundkörper **2u**, **3u** und **4u** berechnet.



Das Methylen-Derivat **3a** entsteht bei ca. 10 °C innerhalb einer Stunde aus dem 1,4-Diborasp[iro[2.3]hex-5-en **6**, das aus dem Methylenboran **5**^[3] und 2-Butin bei −30 °C zugänglich ist. Bei der Isomerisierung **6** → **3a** müssen die fünf in Schema 1 mit offenen bzw. gefüllten Pfeilen gekennzeichneten Bindungen gebrochen bzw. neu geknüpft werden. Die in Schema 1 in Klammern angegebene Reaktionsfolge führt in plausiblen Teilschritten^[4] über stabilisierte Zwischenprodukte von **6** zu **3a**^[5].

Die Konstitution von **3a** folgt aus der Kristallstrukturanalyse^[6] (Abb. 1). Das Kohlenstoffatom C2 hat zu B4 einen signifikant kleineren Abstand (188.3 pm) als zu B5 (197.7 pm). In den ¹³C-NMR-Spektren findet man dagegen selbst bei −80 °C Signale für nur eine Sorte von Duryl-Gruppen; die Boratome sind in Lösung also auch bei dieser Temperatur NMR-spektroskopisch äquivalent. Die chemische Verschiebung der Boratome

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dr. M. Menzel, Dr. C. Wieczorek, Dr. S. Mehle, Dr. J. Allwohn, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, M. Unverzagt, Prof. Dr. S. Berger, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28 89 17
Dipl.-Chem. M. Hofmann, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Computer-Chemie-Centrum der Universität Erlangen-Nürnberg
Nägelbachstraße 25, D-91052 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung, der Convex Computer Cooperation und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken J. Gauss für eine Kopie des Programms GIAO-MP2.