

Die direkte Synthese eines *closo*-Borats aus elementarem Bor

Lars Wesemann*

Die Bedeutung des Ikosaeders in der Chemie des Elementes Bor ist sicherlich einzigartig. Während die platonischen Körper wie Tetraeder, Oktaeder und Würfel als Strukturen einer Vielzahl sehr verschiedener Verbindungen bekannt sind, ist das Ikosaeder als Strukturmotiv für Bor und seine Verbindungen charakteristisch. Die bekannten Elementmodifikationen^[1] von Bor enthalten alle B_{12} -Ikosaeder, die im α -rhomboedrischen Bor sowohl über Dreizentrenbindungen als auch über gewöhnliche Zweizentrenbindungen so miteinander verknüpft sind, daß nahezu eine kubisch flächenzentrierte Packung von B_{12} -Ikosaedern gebildet wird. Im β -rhomboedrischen Bor liegt eine wesentlich kompliziertere Struktur mit 105 Boratomen pro Elementarzelle vor, deren zentrales Ikosaeder von zwölf weiteren Ikosaedern umgeben ist. Die früher als α -tetragonales Bor beschriebene Modifikation des Bors muß als Borcarbid oder Bornitrid beschrieben werden, wobei pro Elementarzelle vier B_{12} -Ikosaeder und zwei Heteroatome vorliegen.

Während in den borarmen Boriden die Boratome entweder isoliert oder aber ein- oder zweidimensional verknüpft vorliegen, ist den borreichen Boriden eine dreidimensionale kovalente Verknüpfung der Boratome gemein. Auch in einigen dieser Boride treten Ikosaeder als Strukturmotiv der Verknüpfung der Boratome auf (B_4C , B_6P , B_6O , SiB_6 , α -AlB₁₂, γ -AlB₁₂).^[2]

In der Chemie der Borane, die mit den bahnbrechenden Untersuchungen von Stock^[3] begann, gibt es ein reguläres Ikosaeder bei der Struktur des *closo*-Borats $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ **1**.

Von den Strukturen der *closo*-Borate sind bisher die regulären, geschlossenen Deltaeder $[B_nH_n]^{2-}$ mit $n = 6-12$ bekannt, die obere Grenze ist beim Ikosaeder erreicht ($n = 12$).

Nach der Beziehung zwischen der Struktur der Borane und ihrer Gerüstelektronenzahl haben die *closo*-Borate mit n Gerüstatomen $2n + 2$ Elektronen.^[4] Für geschlossene, zwölfeckige Heteroborane, die formal durch Austausch einer BH-Einheit des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -Ions **1** gegen ein Heteroatom oder ein substituiertes Heteroatom abgeleitet werden können, hat sich trotz ihrer niedrigeren Symmetrie die anschauliche Bezeichnung Ikosaeder durchgesetzt. Prominenteste Verbindung dieser Substanzklasse ist sicherlich das *o*-Carbaboran ($C_2B_{10}H_{12}$), aber auch für weitere disubstituierte sowie eine große Zahl monosubstituierter



$[B_{12}H_{12}]^{2-}$

1

Ikosaeder sind Synthesen bekannt.^[5] Ein Ikosaeder des höheren Homologen $[Al_{12}iBu_{12}]^{2-}$ wurde in einer überraschenden Reaktion durch Reduktion von Diisobutylaluminiumchlorid hergestellt.^[6]

Obwohl eine enge strukturelle Verwandtschaft zwischen elementarem Bor und dem ikosaedrischen Dodecaboration $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ **1** besteht, war bisher keine Synthese eines solchen *closo*-Clusters direkt aus dem Element bekannt. Als Ausgangschemikalien für die Synthese des ikosaedrischen $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ **1**, das erstmals 1960 von Hawthorne et al. isoliert wurde,^[7] werden entweder kleinere Borancluster und Natriumboranat^[8] oder aber Natriumborate oder Boroxid in Gegenwart von Natrium und Wasserstoff eingesetzt.^[9] Das Interesse an der Chemie von **1** und anderen polyedrischen Boranat-Ionen hat in neuerer Zeit wieder zugenommen, da diese Verbindungen in der Krebstherapie verwendet werden könnten. Der hohe Einfangquerschnitt des ¹⁰B-Isotops für thermische Neutronen wird für eine örtlich begrenzte Zellzerstörung durch die Produkte der Kernreaktion ausgenutzt. Borreiche lösliche Verbindungen wie die polyedrischen Borate sind besonders vielversprechend für solch eine medizinische Verwendung.^[10]

Für die Substitution der Wasserstoffatome im *closo*-Borat-Ion sind sehr viele Beispiele bekannt, wobei die Derivatisierung zur Halogenverbindung über die Monosubstitution hinaus bis zur Persubstitution beschrieben ist.^[11] Die Isolierung und Charakterisierung eines vollständig durch Selenatome substituierten B_{12} -Ikosaeders der Zusammensetzung $[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$ **2** (Abb. 1) wurde kürzlich von Krebs et al. beschrieben.^[12]

Nicht die vollständige Substitution, sondern vielmehr die Synthese aus elementarem Bor ist überraschend. Bei den für die Festkörperchemie typischen Reaktionen wurde bislang über die Auflösung der Boronetwerkstrukturen zu vollständig durch Chalkogenatome substituierten Borverbindungen berichtet. Bei

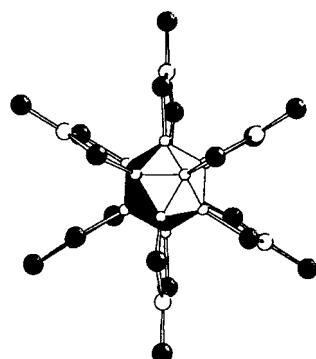


Abb. 1. Struktur des Anions von $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$ ($\circlearrowleft = B$, $\bullet = Se$).

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Wesemann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888-288
E-mail: lars.wesemann@ac.rwth-aachen.de

diesen Produkten standen die neuen, bemerkenswerten Strukturprinzipien mit sowohl trigonal-planar als auch tetraedrisch von Chalkogenatomen koordiniertem Boratom im Vordergrund. Für die Bildung des ungewöhnlichen Clusters **2**, der den Wade-Regeln gehorcht, werden die kurzen Reaktionszeiten als möglicher Grund angesehen. Ob es sich bei dieser Substanz um eine Zwischenstufe auf dem Weg zu Selenoboraten handelt, kann sicherlich in weiteren Experimenten gezeigt werden. Die verbrückenden Substituenten, die in dieser Form bei Borclustern nicht bekannt sind, erniedrigen die Ikosaedersymmetrie auf D_{3d} . Im Festkörper hat das Anion lediglich kristallographische Inversionssymmetrie. Ein Substituent, der wie in dem hier vorgestellten Clusteranion zwei benachbarte Atome des Ikosaedergerüstes überbrückt, wurde in Form eines anellierten Sechsring am Azadodecaboran von Paetzold et al. und am *o*-Carbaboran von Wade et al. vorgestellt.^[13] Bei offenen Derivaten ist in zwei Fällen die Überbrückung zweier benachbarter Boratome durch einen Triazenumliganden nachgewiesen worden.^[14]

Die Faszination, die von Verbindung **2** ausgeht, wird zum einen sicherlich durch ihre ästhetische Struktur und zum anderen durch ihre Synthese hervorgerufen, die einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen dem Element Bor und einem substituierten Borancluster herstellt.

Stichwörter: Bor · Cluster · Ikosaeder · Selen

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988.
- [2] T. Lundström in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994.

- [3] A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933.
- [4] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [5] a) T. L. Heying, J. W. Ager, Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1089–1092; b) L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, V. A. Brattsev, Y. A. Chapovskii, Y. T. Struchkov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1963**, 2069; c) W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1274–1275; d) J. L. Little, S. S. Pao, K. K. Sugathan, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1752–1756; e) J. Plešek, S. Hefmánek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 127–128; f) G. D. Friesen, L. J. Todd, *ibid.* **1978**, 349–350; g) J. L. Little, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1598–1600; h) T. D. Getman, S. G. Shore, *ibid.* **1988**, *27*, 3439–3440; i) N. S. Hosmane, J. A. Maguire, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *30*, 99–150; j) T. D. Getman, H.-B. Deng, L.-Y. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3612–3616; k) D. Seyerth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; l) J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *ibid.* **1991**, *103*, 201 bzw. **1991**, *30*, 175; m) R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 979–983; n) L. Wesemann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 586–587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 527.
- [6] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182–183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179–180.
- [7] A. R. Pitocelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228–3229.
- [8] a) Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 54, Borverbindungen, Teil 20, Bor-Wasserstoff-Verbindungen*, Springer, Heidelberg 1979; b) siehe Lit. [8a], S. 216–222, zit. Lit.
- [9] C. Harzdorf, H. Niderprüm, H. Odenbach, *Z. Naturforsch. B* **1970**, *25*, 6–10.
- [10] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997–1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950–986.
- [11] Lit. [8a], S. 231–239, zit. Lit.
- [12] J. Küper, O. Conrad, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1995–1996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1903–1904, zit. Lit.
- [13] a) L. Schneider, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 87–90; b) R. C. B. Copley, M. A. Fox, W. R. Gill, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, R. J. Peace, G. P. Rivers, K. Wade, *Chem. Commun.* **1996**, 2033–2034.
- [14] a) S. Küpper, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4914–4915; b) F. Meyer, P. Paetzold, U. Englert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2025–2026.

Biosynthese von Taxol

Jürgen Rohr*

Eiben enthalten eine große Zahl an Wirkstoffen.^[1] Ihre Zweige wurden daher – und das ist literarisch eindrucksvoll festgehalten – schon von „Chemikerinnen“ des Mittelalters als wichtige Bestandteile in bestimmten Rezepturen geschätzt (Shakespeare: Macbeth IV, I).^[1b, c] Heute interessiert man sich besonders für Taxol **1** (Paclitaxel),^[2] ein in der Rinde der nordamerikanischen Eibenart *Taxus brevifolia* vorkommendes Cytostaticum mit neuartigem Wirkprinzip. Taxol, die damit verwandten Taxoide und das semisynthetisch hergestellte Taxotère **2** (Docetaxel)^[2a] wirken antimitotisch, d. h. sie verhindern die Zellteilung und damit die Vermehrung von Krebszellen, indem sie, vermutlich,^[2b] die Spindelfasern durch Hemmung der Depolymerisation von Tubulin, ihrem Hauptbestandteil, stabilisieren. Die hohlen Spindelfasern spielen eine entscheidende

Rolle bei der Mitose (Zellteilung), da sie die beiden Chromosomen zu entgegengesetzten Polen der Zelle ziehen. Das kürzlich vielfach hervorgehobene Epothilon^[3] ist ein weiterer Naturstoff mit diesem Wirkmechanismus.^[2b, 3] Taxol und Taxotère werden gegen eine Reihe spezieller Tumore eingesetzt, insbesondere Eierstock- (auch im fortgeschrittenen, metastasierenden Stadium) und Brustkrebs.

Das Problem, das der medizinischen Nutzung des lipophilen Wirkstoffs Taxol lange Zeit entgegenstand, war sein Zugang: Aus einem Kilogramm Baumrinde können nur 100–170 mg des Wirkstoffs isoliert werden; die sehr langsam wachsenden Eiben (ein Baum braucht ca. 200 Jahre, um auszuwachsen) müssen dazu gefällt werden (ca. 1000 Bäume für 1 kg Taxol). Die Behandlung eines Krebspatienten verlangt mindestens 3 g, ca. 50 000 Patientinnen sterben jährlich allein in den USA an Eierstock- und Brustkrebs.^[1, 4] Eine alternative, die Naturressourcen schonende Quelle, die derzeitig sowohl für Taxol als auch für Taxotère genutzt wird, ist die Semisynthese. Man benutzt das aus nachwachsenden Eibennadeln verschiedener Eibensorten

[*] Prof. Dr. J. Rohr

Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9660
E-mail: jrohr@gwdg.de