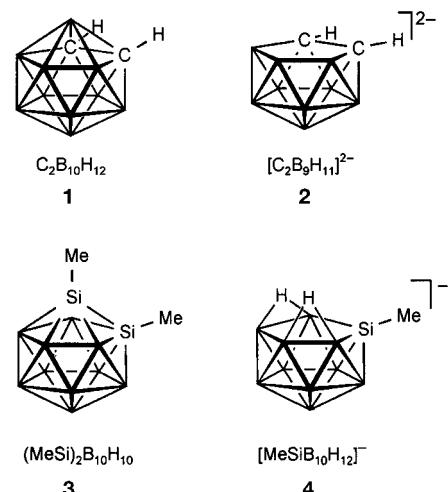


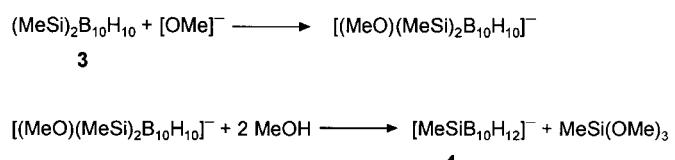
- [6] E. M. Davies, J. Tsuji, G. D. Davies, M. L. Pierce, M. Essenberg, *Phytochemistry* **1996**, *41*, 1047–1055.
- [7] D. E. Cane, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1089–1103.
- [8] I. H. Hardt, A. Rieck, C. Fricke, W. A. König, *Flavour Fragr. J.* **1995**, *10*, 165–171.
- [9] K. Yoshihara, Y. Ohta, T. Sakai, Y. Hirose, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2263–2264.
- [10] M. Niwa, M. Iguchi, S. Yamamura, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 997–999.
- [11] N. Bülow, W. A. König, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] W. A. König, A. Rieck, I. Hardt, B. Gehrcke, K.-H. Kubeczka, H. Muhle, *J. High Res. Chromatogr.* **1994**, *17*, 315–320.
- [13] a) T. J. Savage, H. Ichii, S. D. Hume, D. B. Little, R. Croteau, *Arch. Biochem. Biophys.* **1995**, *320*, 257–265; b) H. Gambliel, R. Croteau, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 740–748.
- [14] R. Croteau, F. Karp, *Arch. Biochem. Biophys.* **1979**, *198*, 523–532.
- [15] a) L. Belingheri, A. Cartayrade, G. Pauly, M. Gleizes, *Plant Sci.* **1992**, *84*, 129–136; b) T. M. Hohn, R. D. Plattner, *Arch. Biochem. Biophys.* **1989**, *272*, 137–143; c) F. Salin, G. Pauly, J. Charon, M. Gleizes, *J. Plant Physiol.* **1995**, *146*, 203–209.
- [16] K. Nabeta, M. Fujita, K. Komuro, K. Katayama, T. Takasawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 2065–2070.
- [17] D. E. Cane, M. Tandon, P. C. Prabhakaran, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8103–8106.
- [18] a) H. J. Bouwmeester, J. Gershenzon, M. C. J. M. Konings, R. Croteau, *Plant Physiol.*, im Druck; b) H. Cano-Camacho, E. López-Romero, E. Lozoya-Gloria, *Plant Sci.* **1997**, *124*, 23–31; c) S. L. Munck, R. Croteau, *Arch. Biochem. Biophys.* **1990**, *282*, 58–64.
- [19] N. Lanznaster, R. Croteau, *Protein Expression Purif.* **1991**, *2*, 69–74.
- [20] P. McGready, H.-J. Pyun, R. M. Coates, R. Croteau, *Arch. Biochem. Biophys.* **1992**, *299*, 63–72.



Schema 1. *o*-Carboran und *o*-Silaboran sowie ihre Abbauprodukte.

Reaktivitätsmuster dieses ikosaedrischen Clusters und im besonderen die der Siliciumzentren. Der nucleophile Abbau war die erste Reaktion des *o*-Silaborans, die aufgeklärt wurde.^[3] Nach Entfernung einer Siliciummecke aus dem ikosaedrischen Cluster kann man in fast quantitativer Ausbeute das Sila-*nido*-undecaborat(1[–]) **4** isolieren. Dieser elfeckige Cluster ist damit eine gut zugängliche Ausgangsverbindung für die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit Silicium-Metall-Wechselwirkung.^[4, 5]

Hier geben wir einen ersten Einblick in den nucleophilen Abbau des *o*-Silaborans. Unter Angriff eines Äquivalentes OH^- in H_2O , MeO^- in $MeOH$ oder mit reinem NH_3 wurde eine Siliciummecke aus dem *closo*-Cluster **3** entfernt.^[3] Nach einem für den Abbau plausiblen Mechanismus wird im ersten Schritt ein Addukt aus dem Nucleophil und dem *closo*-Cluster gebildet (Schema 2). Dieses Addukt sollte mit dem protischen Lösungsmittel unter Bildung des isolierten Produktes reagieren.



Schema 2. Nuclephiler Abbau des *o*-Silaborans **3** zum Sila-*nido*-undecaborat(1[–]) **4**.

Um Hinweise auf das erwartete Addukt zu finden, untersuchten wir den Angriff eines Nucleophils in einem aprotischen Lösungsmittel NMR-spektroskopisch. **3** wurde mit einem Äquivalent $LiNEt_2$ in THF umgesetzt, und das ¹¹B-NMR-Spektrum (Abb. 1) dieses Reaktionsgemisches zeigt die quantitative Bildung einer neuen Verbindung. Vier Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum für zehn Boratome deuten darauf hin, daß das Produkt immer noch C_{2v} -symmetrisch ist. Eine Verschiebung des ²⁹Si-Signals von -38 auf -76 ppm weist auf eine Erhöhung der Koordinationszahl der Siliciumatome im Cluster hin. Das Siliciumsignal wurde indirekt mit der HMQC-¹H/²⁹Si-NMR-Pulsfolge gemessen. Wie erwartet,

Ein überraschendes Addukt eines *closo*-Clusters**

Lars Wesemann*, Yves Ramjoie, Michael Trinkaus, Beate Ganter und Jens Müller*

1968 veröffentlichten Hawthorne et al. die Synthese und Charakterisierung des 7,8-Dicarba-*nido*-undecaborats(1[–]) **2**, das durch nucleophilen Abbau von *o*-Carboran **1** entsteht (Schema 1):^[1] Die Umsetzung von Dicarba-*closo*-dodecaboran(12) **1** mit Kaliumhydroxid in Ethanol lieferte das elfeckige Cluster-Anion **2**. Als mögliches Zwischenprodukt wurde ein Addukt aus dem angreifenden Ethoxid-Ion und dem neutralen *closo*-Cluster formuliert. Im *o*-Silaboran^[2] **3** sind die Siliciumatome in der einmaligen Situation, in das Gerüst eines Boranclusters eingebaut zu sein. Wir interessieren uns für die

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Wesemann, Dr. J. Müller, Dipl.-Chem. Y. Ramjoie, Dipl.-Chem. M. Trinkaus, Dr. B. Ganter
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Fax: (+49)241-8888288
E-mail: lars.wesemann@ac.rwth-aachen.de
jens.mueller@ac.rwth-aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Schwerpunktprogramm „Polyeder“) gefördert. Wir danken dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit. Insbesondere danken wir T. Eifert und J. Risch für ihre Hilfe.

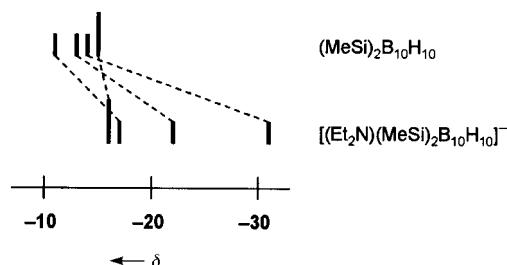
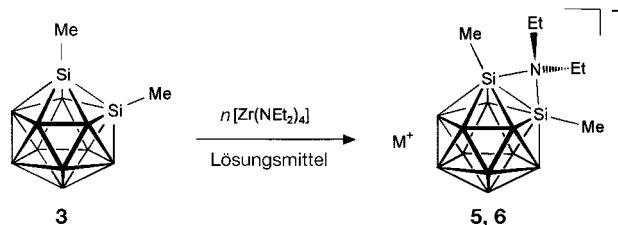


Abb. 1. ^{11}B -NMR-Spektren von *o*-Silaboran (von links nach rechts: B8/10, B9/12, B3/6, B4/5/7/11) und vom anionischen Addukt mit Diethylamid (von links nach rechts: B4/5/7/11, B8/10, B9/12, B3/6).

zeigt das zweidimensionale NMR-Spektrum eine Kopplung zwischen dem Siliciumsignal und dem Signal der Methylgruppen an den Siliciumatomen. Interessanterweise taucht im Spektrum eine weitere Korrelation mit dem CH_2 -Signal der Diethylamidogruppe auf. Aus diesen spektroskopischen Daten kann die Schlüssefolgerung gezogen werden, daß die Diethylamidogruppe mit beiden Siliciumatomen verbunden ist. Die Bestimmung der Struktur des anionischen Addukts im Festkörper wurde für das Salz $[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_3(\text{thf})_2][(\text{Et}_2\text{N})(\text{MeSi})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ 5 durchgeführt.^[6] Dieses Addukt wurde quantitativ aus 3 und $[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$ im Überschub erhalten (Schema 3a). Im Vergleich dazu führt die stöchiometrische Reaktion zur Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den Ausgangsverbindungen und dem Produkt (Schema 3b). Die



Schema 3. Reaktionsbedingungen und Produkte: a) THF, $n > 1$ (Überschub), $\text{M}^+ = [\text{Zr}(\text{NEt}_2)_3(\text{thf})_2]^{+}, \mathbf{5}$; b) THF, $n = 1$, Gleichgewichtsmischung aus $\mathbf{3}$ und $\mathbf{5}$; c) CH_2Cl_2 , $n = 1$, 2 py', $\text{M}^+ = [\text{Zr}(\text{NEt}_2)_3(\text{py}')_2]^{+}, \mathbf{6}$ (py' = 4-*tert*-Butylpyridin).

gleichen Verhältnisse wurden beim Lösen einer Probe des kristallinen Produkts 5 beobachtet, das auch durch Elementaranalyse charakterisiert wurde. Setzt man in einer stöchiometrischen Reaktion einen stärkeren Donorliganden wie 4-*tert*-Butylpyridin ein, so entsteht nahezu ausschließlich das Addukt 6 (Schema 3c). In allen Fällen wurde der eingesetzte *closo*-Cluster 3 in hohen Ausbeuten durch Reaktion des Adduktes mit Methyljodid zurückgewonnen.

Abbildung 2 zeigt die Struktur des Anions von 5 im Festkörper.^[6] Der Interpretation der NMR-Daten entsprechend wird die Si-Si-Clusterkante im Anion von 5 durch eine Diethylamidogruppe überbrückt. Die Si-N-Abstände von 1.999(2) Å und 1.967(2) Å sind etwas länger als die Summe der Kovalenzradien und ähneln dem Si-N-Abstand von 1.95 Å in cycli-

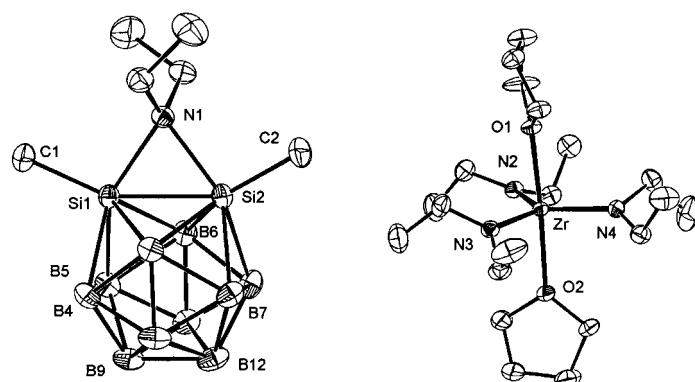


Abb. 2. Strukturen des Anions (links) und des Kations (rechts) von 5 im Festkörper (PLATON-Darstellung,^[8] Ellipsoide sind für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Si1-Si2 2.332(1), Si1-N1 1.999(2), Si2-N1 1.967(2), Si1-B3 2.091(3), Si1-B4 2.082(3), Si1-B5 2.091(3), Si1-B6 2.103(3), Si2-B3 2.108(3), Si2-B6 2.114(3), Si2-B7 2.089(3), Si2-B11 2.079(3), B3-B4 1.866(5), B3-B7 1.869(4), B3-B8 1.777(4), B4-B5 1.777(4), B4-B8 1.757(5), B4-B9 1.769(5), B5-B6 1.866(4), B5-B9 1.770(5), B5-B10 1.774(5), B6-B10 1.764(4), B6-B11 1.860(4), B7-B8 1.772(5), B7-B11 1.768(4), B7-B12 1.759(5), B8-B9 1.765(5), B8-B12 1.786(4), B9-B10 1.786(4), B9-B12 1.738(5), B10-B11 1.765(4), B10-B12 1.780(5), B11-B12 1.766(4), $\text{Zr}-\text{O}1$ 2.245(2), $\text{Zr}-\text{O}2$ 2.246(2), $\text{Zr}-\text{N}2$ 2.024(2), $\text{Zr}-\text{N}3$ 2.028(2), $\text{Zr}-\text{N}4$ 2.027(2); Cl-Si1-Si2 152.3(1), C2-Si2-Si1 154.3(1).

schem $[(\text{Me}_2\text{N})\text{SiH}_3]_5$.^[9] Zu unserer Überraschung unterscheiden sich die B-B-, Si-B- und Si-Si-Abstände nur geringfügig von denen in 3. So ist der Si-Si-Abstand im Addukt (2.332(1) Å) nur um 0.024 Å länger als im nichtüberbrückten *o*-Silaboran (2.308(2) Å). Die stärkste Strukturänderung ist die Aufweitung des C-Si-Si-Winkels um 28°. Die Struktur des Kations ist mit der schon veröffentlichten Struktur des $[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_3(\text{py})_2]^{+}$ -Ions^[10] (py = Pyridin) verwandt.

Um die Eigenschaften der Silaborane besser zu verstehen, haben wir die Silaborane durch Ab-initio-Rechnungen untersucht.^[11] Im Falle der Ausgangsverbindung 3 und des Anions von 5 gibt es zwei gleichwertige Lösungen der $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -COSY-NMR-Spektren. Um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen, haben wir die chemischen Verschiebungen mit der GIAO-Methode^[12] auf dem B3LYP/6-311 + G(d, p)-Niveau^[13] basierend auf den B3LYP/6-31G(d)-Geometrien berechnet.^[14] In Tabelle 1 sind die gemessenen und die berechneten Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt; Abbildung 3

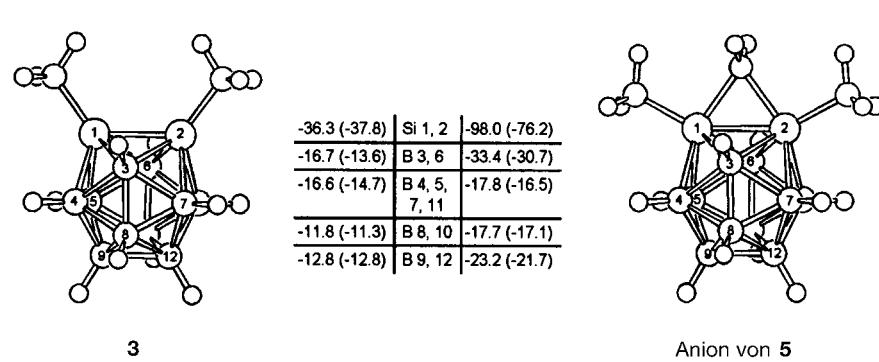


Abb. 3. Berechnete (B3LYP-GIAO/6-311 + G(d,p)//B3LYP/6-31G(d))^[12-14] und beobachtete ^{29}Si - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen (Angaben in Klammern).^[18]

zeigt die Ab-initio-Geometrien und die ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen. Die berechneten Strukturdaten stimmen gut mit den gemessenen überein (Tabelle 1); darüber hinaus findet man eine gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und gemessenen NMR-Verschiebungen.

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] von **3** und des Anions von **5**. Berechnete (B3LYP/6-31G(d)) und gemittelte gemessene Werte (Angaben in Klammern).

	3 ^[a]	Anion von 5 ^[b]
Si-N		2.03 (1.98)
Si-C	1.87 (1.83)	1.91 (1.87)
Si-Si	2.32 (2.31)	2.38 (2.33)
Si-B3, 6	2.14 (2.11)	2.11 (2.10)
Si-B4, 5	2.03 (2.02)	2.08 (2.09)
B3-B4, 7	1.86 (1.85)	1.89 (1.87)
B3-B8	1.78 (1.77)	1.79 (1.77)
B4-B5	1.88 (1.86)	1.79 (1.77)
B4-B8	1.77 (1.77)	1.78 (1.77)
B4-B9	1.77 (1.77)	1.77 (1.77)
B8-B9	1.79 (1.78)	1.79 (1.78)
B9-B12	1.79 (1.78)	1.75 (1.74)
C-Si-Si	126 (124)	152 (153)

[a] Die Werte in Klammern stammen aus Lit.[2]. [b] Die Rechnungen wurden mit einer $\mu\text{-NH}_2$ -Gruppe durchgeführt (siehe Abb. 3).

Im Falle der ^{11}B -Werte werden die größten Abweichungen für die Boratome B3 und B6 gefunden: $\delta = 3.1$ für **3** und 2.7 für das Clusteranion von **5**. Der berechnete Wert für $\delta(^{29}\text{Si})$ des *o*-Silaborans von -36.3 weicht nur 1.5 ppm von der experimentellen Verschiebung ab. Dagegen ist der berechnete $\delta(^{29}\text{Si})$ -Wert der aminoverbrückten Verbindung im Vergleich zum gemessenen (-76.2) um 21.8 ppm zu höherem Feld verschoben. Offensichtlich muß man diesen Unterschied hauptsächlich den Alkylgruppen am verbrückenden N-Atom zuschreiben; die Ab-initio-Rechnungen wurden mit einer $\mu\text{-NH}_2$ - anstelle einer $\mu\text{-NEt}_2$ -Gruppe durchgeführt.

Das Verhältnis zwischen der empirischen Formel, der Elektronenzahl und der Geometrie eines elektronenarmen Clusters wurde von Williams und Wade erkannt.^[15] Wie man nach diesen Clusterregeln erwartet, reagiert Aza-*closo*-dodecaboran mit Nucleophilen zu zwölfeckigen *nido*-Verbindungen.^[16] Eine Et_2N^- -Gruppe in einer Brückenposition trägt vier Elektronen zum Clustergerüst bei. Daher sollte das *closo*-Silaboran **3** durch Reaktion mit $[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$ eine *arachno*-Verbindung geben. Überraschenderweise bleibt das zwölfeckige Gerüst von **3** bei der Addition von Et_2N^- aber nahezu unverändert. Obwohl die Struktureffekte klein sind, sind die NMR-Eigenschaften des Anions von **5** deutlich von denen der Ausgangsverbindung **3** verschieden; die Hochfeldverschiebung und die Vergrößerung des Bereichs der ^{11}B -Signale (siehe Abb. 1 und 3) sind ein Ergebnis des Elektronenschubs in den Cluster. Das Anion von **5** weist ein *closo*-Gerüst mit einem *arachno*-Elektronenhaushalt auf. Offensichtlich fungiert die Disilaineinheit als Acceptor, was an Siliciumverbindungen erinnert, die als inverse Chelatliganden auftreten können.^[17]

Experimentelles

5: 0.460 g (2.25 mmol) **3** in 25 mL THF wurden bei Raumtemperatur mit 1.876 g (4.94 mmol) $[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$ umgesetzt. Die Lösung wurde schwach gelb und 14 h gerührt. Bezogen auf **3** war die Ausbeute an **5** NMRspektroskopisch quantitativ. Für die Kristallstruktur- und C,H-Analyse taugliche Kristalle konnten aus THF/Toluol bei Raumtemperatur in 85.0% Ausbeute (1.393 g, 1.91 mmol) isoliert werden.^[19] Die NMR-Spektren wurden bei 25 °C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ mit $[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$ im Überschuß aufgenommen, das in den Spektren nicht aufgeführt wird. ^1H - ^{11}B -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 0.66$ (s, 2H, H3/6), 0.70 (s, 6H, SiMe), 1.01 (t, 6H, $\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 1.04 (s, 2H, H8/10), 1.13 (t, 18H, $\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 1.27 (s, 4H, H4/5/7/11), 1.31 (s, 2H, H9/12), 1.77 (m, 8H, koord. THF, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 3.08 (q, 4H, $\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 3.49 (q, 12H, $\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 3.62 (m, 8H, koord. THF, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$); ^{11}B -NMR (160 MHz, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = -16.5$ (d, $^1\text{J} = 122$ Hz, B4/5/7/11), -17.1 (d, $^1\text{J} = 147$ Hz, B8/10), -21.7 (d, $^1\text{J} = 134$ Hz, B9/12), -30.7 (d, $^1\text{J} = 122$ Hz, B3/6); ^{13}C - ^1H -NMR (125 MHz, TMS): $\delta = 8.1$ (MeSi), 12.4 ($\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 14.9 ($\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 26.2 (koord. THF, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$), 37.8 ($\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 41.8 (ZrCH_2CH_3), 68.0 (koord. THF, $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$); ^{29}Si -NMR (100 MHz, TMS): $\delta = -76.2$.

6: 0.281 g (1.375 mmol) **3** in 30 mL CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemperatur mit 0.522 g (1.375 mmol) $[\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4]$ und 600 μL (ca. 3 Äquiv.) 4-*tert*-Butylpyridin umgesetzt. Die Lösung wurde 14 h gerührt, wobei sie orangebraun wurde. Das Lösungsmittel wurde gegen THF ausgetauscht, und 30 mL Toluol wurden zugegeben. Diese Lösung wurde dann langsam bei 10^{-1} mbar eingeengt. Es wurden gelbe Kristalle erhalten, die mehrfach mit Toluol gewaschen wurden. Durch Kristallisieren aus THF/Toluol bei Raumtemperatur wurde **6** in hoher Ausbeute erhalten (90.0%, 1.058 g, 1.24 mmol).^[19] Die NMR-Spektren wurden bei 25 °C in $[\text{D}_8]\text{THF}$ aufgenommen. ^1H - ^{11}B -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = 0.66$ (s, 2H, H3/6), 0.70 (s, 6H, SiMe), 0.99 (tr, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 6H, $\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 1.04 (s, 2H, H8/10), 1.10 (br., $\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 1.27 (s, 4H, H4/5/7/11), 1.31 (s, 2H, H9/12), 1.32 (s, 18H, *tBu*), 3.08 (q, $^3\text{J} = 7.3$ Hz, 4H, $\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 3.47 (q, $^3\text{J} = 6.4$ Hz, 12H, $\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 7.30 (br., 4H, *p*-Py), 8.46 (br., 4H, *o*-Py); ^{11}B -NMR (160 MHz, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = -16.4$ (d, $^1\text{J} = 122$ Hz, B4/5/7/11), -17.0 (d, $^1\text{J} = 147$ Hz, B8/10), -21.6 (d, $^1\text{J} = 134$ Hz, B9/12), -30.4 (d, $^1\text{J} = 122$ Hz, B3/6); ^{13}C - ^1H -NMR (125 MHz, TMS): $\delta = 8.1$ (MeSi), 12.4 ($\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 14.7 ($\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 30.3, 30.5 (*tBu*), 37.8 ($\mu\text{-NCH}_2\text{CH}_3$), 42.0 ($\text{ZrNCH}_2\text{CH}_3$), 123.9, 150.5 (Py) (das Signal von C4 trat nicht auf); ^{29}Si -NMR (100 MHz, TMS): $\delta = -76.0$.

Eingegangen am 22. Dezember 1997 [Z11280]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Bor • Cluster • Siliciumum

- [1] M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. M. Garnett, D. A. Owen, S. G. Schwerin, F. N. Tebbe, P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 862–868.
- [2] a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) D. Seyferth, K. D. Büchner, W. S. Rees, L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3586–3594.
- [3] L. Wesemann, U. Englert, D. Seyferth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2435–2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2236–2238.
- [4] L. Wesemann, Y. Ramjoie, B. Ganter, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 902–904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 888–890.
- [5] L. Wesemann, Y. Ramjoie, M. Trinkaus, B. Ganter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5192–5197.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **5**: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω -Scan bei 203 K gesammelt. Farbloser Kristall, $0.60 \times 0.60 \times 0.15$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 10.443(2)$, $b = 13.864(3)$, $c = 14.869(2)$ Å, $\alpha = 83.94(1)$, $\beta = 85.78(1)$, $\gamma = 76.96(1)$ °, $V = 2083(1)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.161$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.43$ cm $^{-1}$, $F(000) = 780$, 7799 Reflexe mit $3 < \theta < 25$ °, 6055 symmetrieeunabhängige Reflexe mit

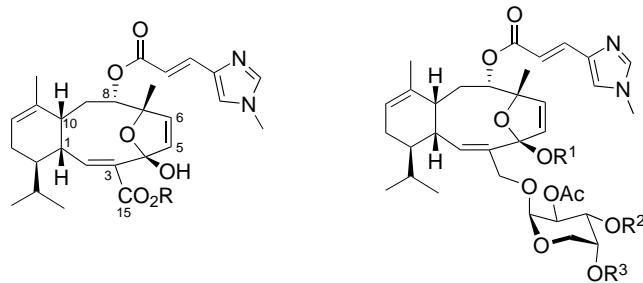
$I > \sigma(I)$ in Strukturlösung und Verfeinerung^[7] für 665 Parameter; $R = 0.032$, $R_w = 0.039$, $GOF = 1.271$, $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$; Wasserstoffatome des zweiten THF-Moleküls (gebunden an C23–C26) wurden als reitend behandelt, alle anderen Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100936“ 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] MolEN, *An interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft (Niederlande), 1990.
- [8] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [9] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, 1994, S. 254–255.
- [10] C. Boisson, J. C. Berthet, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 115–119.
- [11] Siehe auch: E. D. Jemmis, B. Kiran, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4076–4077 (B3LYP/6-31G(d)-Geometrie von $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$).
- [12] Anwendungen in der Boranchemie: X. Y. Yang, H. Jiao, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4897–4899, zit. Lit.
- [13] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; c) C. Lee, W. Yong, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785–789.
- [14] Alle Rechnungen wurden mit Gaussian 94 durchgeführt; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995.
- [15] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; R. E. Williams, *Advances in Boron Chemistry* (Hrsg.: W. Siebert), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- [16] F. Meyer, J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1221–1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1227–1228.
- [17] M. E. Jung, H. Xia, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 297–300; K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422–2423.
- [18] Die ^{11}B - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen sind relativ zu $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. TMS angegeben. Da die Berechnung der magnetischen Abschirmung von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ungünstig ist, wurde sie für B_2H_6 berechnet und auf 16.6 ppm gesetzt (T. P. Onak, H. L. Landesman, R. E. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1533–1535). Die absoluten chemischen Abschirmungen auf dem B3LYP-GIAO/6-311 + G(d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau betragen 84.11 ppm (^{11}B von B_2H_6) und 338.80 ppm (^{29}Si von TMS).
- [19] Für **5** und **6** liegen korrekte C,H-Analysen vor.

Synthese und biologische Aktivität von Sarcodictyinen**

K. C. Nicolaou,* Sanghee Kim, Jeffrey Pefferkorn, Jinyou Xu, Takashi Ohshima, Seijiro Hosokawa, Dionissios Vourloumis und Tianhu Li

Die Sarcodictyine,^[1, 2] Eleutherobin^[3, 4] und die Eleuthoside,^[5] die alle aus Weichkorallen isoliert wurden, sind wegen ihres neuartigen Strukturtyps, ihrer biologischen Aktivität und des damit verbunden potentiellen medizinischen Nutzens ein wichtiges Syntheseziel (Abb. 1). Besonders interessant ist



1: R = Me

2: R = Et

3: R¹ = Me, R² = H, R³ = H

4: R¹ = H, R² = Ac, R³ = H

5: R¹ = H, R² = H, R³ = Ac

Abb. 1. Strukturen von Sarcodictyin A und B, **1** bzw. **2**, von Eleutherobin **3** und den Eleuthosiden A und B, **4** bzw. **5**.

ihr Taxol-artiger Wirkmechanismus,^[6] der durch Tubulin-Polymerisation und Stabilisierung der Mikrotubuli zum Tod von Krebszellen führt. Wegen der geringen Verfügbarkeit und der hohen biologischen Aktivität dieser Verbindungen beschäftigen wir uns mit der Synthese dieser Naturstoffe. Vor kurzem publizierten wir die ersten Totalsynthesen von Sarcodictyin A **1**^[7] und Eleutherobin **3**.^[8] Wir berichten hier über die erste Totalsynthese von Sarcodictyin B **2**, über die Erstellung einer Sarcodictyin-Bibliothek und über die Tubulin-polymerisierenden und cytotoxischen Eigenschaften der Verbindungen aus dieser Bibliothek, z.B. über deren Wirkung gegen Taxol-resistente Tumorzelllinien.

Um einen möglichst einfachen Zugang zu Verbindungen für die Sarcodictyin-Bibliothek zu erhalten, verbesserten wir den bereits bekannten Syntheseweg, indem wir effektivere

[*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, Dr. S. Kim, J. Pefferkorn, Dr. J. Xu, Dr. T. Ohshima, Dr. S. Hosokawa, Dr. D. Vourloumis, Dr. T. Li
Department of Chemistry und The Skaggs Institute for Chemical Biology
The Scripps Research Institute
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
Fax: (+1) 619-784-2469
E-mail: kcn@scripps.edu
und
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Skaggs Institute for Chemical Biology, die National Institutes of Health (USA), Novartis und von der CaP CURE Foundation, sowie durch Stipendien von Novartis (D.V.), der Japanese Society for the Promotion of Science for Young Scientists (S.H.) und dem Department of Defense (USA) (J.P.) gefördert.