

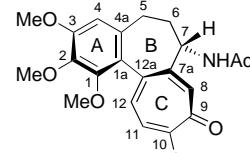
temperatur erhitzt. Nach Beenden der Reaktion erfolgte die Auswertung der Reaktionsprodukte durch Gaschromatographie. 1. Bibliothek: THF, 1.2 mmol Base, 1 mmol 4-Chlorbenzonitril, 1.2 mmol Phenylboronsäure, 1% Katalysatorvorstufe, 1 Äquiv. Ligand, 60°C, 24 h; 2. Bibliothek: THF, 1.2 mmol Base, 1 mmol 4-Chloranisol, 1.2 mmol Phenylboronsäure, 1% Katalysatorvorstufe, 1 Äquiv. Ligand, 60°C, 24 h; 3. Bibliothek: 1,4-Dioxan, 1.2 mmol Base, 1 mmol 3-Chlorpyridin, 1.2 mmol Phenylboronsäure, 1% Katalysatorvorstufe, 1 Äquiv. Ligand, 60°C, 24 h; 4. Bibliothek: 1,4-Dioxan, 1.2 mmol Base, 1 mmol 2-Chlor-4,6-dimethoxytriazin, 1.2 mmol Phenylboronsäure, 1% Katalysatorvorstufe, 1 Äquiv. Ligand, 60°C, 24 h. Eine vollständige Beschreibung der Experimente ist den Hintergrundinformationen zu entnehmen.

- [12] Übersichtsartikel zur Suzuki-Reaktion: a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168; c) N. Miyaura, *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI, London, **1998**, S. 187–243; d) A. Suzuki, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, New York, **1998**; e) S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263–303; f) S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4544–4568, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568.
- [13] Systeme, die unter milder Bedingungen höhere Aktivitäten als Katalysatoren mit TiBP aufweisen: a) J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561; A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155.
- [14] a) A. F. Little, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387–3388; b) A. F. Little, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028.
- [15] Wiederholungsexperimente für die aktivsten Katalysatorsysteme belegen Abweichungen des Umsatzes zwischen 1 und 2 %. Dies liegt im Genauigkeitsbereich der durch GC bestimmten Ausbeuten.
- [16] R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3509–3510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307–3308.
- [17] A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513–3516.
- [18] Die erhöhte Aktivität der Nickelkatalysatoren gegenüber der Palladiumkatalysatoren könnte mit einer Wirkung des freien Heteroarylrestes als „Sekundärbase“ erklärt werden: Die im Abspaltungsschritt frei werdenden Protonen könnten schneller abstrahiert und außerhalb der eigentlichen Reaktionssphäre an die Hilfsbase (z.B.  $K_3PO_4$ ) weitergegeben werden. Weitergehende Untersuchungen hierzu sind geplant.
- [19] Wissenschaftlich: die Dissoziationsenergie der C(Aryl)-Halogen-Bindung ist bei Cl-Arenen deutlich größer als bei Br- oder I-Arenen ( $C-Cl$  402,  $C-Br$  339,  $C-I$  272 kJ mol<sup>-1</sup>), V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047–1062. Technisch: Viele preiswerte Chlorarene stehen für C(Aryl)-Chlor-Aktivierungsreaktionen zur Verfügung.
- [20] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**; b) *Transition Metals for Organic Synthesis*, (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

## Ein einfacher Aufbau des Colchicingerüsts durch eine rhodiumkatalysierte Cyclisierungs/Cycloadditionskaskade\*\*

Timm Graening, Willy Friedrichsen, Johann Lex und Hans-Günther Schmalz\*

Colchicin **1**, das Hauptalkaloid der Herbstzeitlose, ist aufgrund seiner bemerkenswerten antimitotischen Aktivität seit langem wohlbekannt. Es ist ein etablierter Wirkstoff für die Behandlung von akuter Gicht und Mediterranem Fieber. Darüber hinaus wird es derzeit gegen eine Vielzahl anderer Krankheiten getestet.<sup>[1]</sup> Die biologische Aktivität von **1** basiert hauptsächlich auf seiner selektiven Bindung an Tubulin, was zur Inhibition der Mikrotubulusbildung führt.<sup>[2]</sup>



**1:** (aR,7S)-Colchicin

Auch Strukturanaloga des Naturstoffes sind von großem Interesse, insbesondere als potentielle Tumorthapeutika.<sup>[3]</sup>

Aufgrund seiner biologischen Bedeutung und seiner einzigartigen chemischen Struktur hat Colchicin **1** beträchtliche Aufmerksamkeit von Synthesechemikern auf sich gezogen, und etliche Totalsynthesen wurden ausgearbeitet.<sup>[4]</sup> Im Laufe dieser Arbeiten stellte sich heraus, dass die Hauptschwierigkeit im Aufbau des Tropolonrings C liegt, der an einen zweiten siebengliedrigen Ring (B) kondensiert ist. Noch immer stellt die Suche nach allgemeinen und praktikablen Synthesen von **1** und strukturell verwandten Verbindungen eine große Herausforderung dar. Wir beschreiben hier einen beispiellos effizienten Zugang zum kompletten Kohlenstoffgerüst des Colchicins unter Nutzung einer leistungsfähigen metallkatalysierten Dominoreaktion als Schlüsselschritt.<sup>[5, 6]</sup>

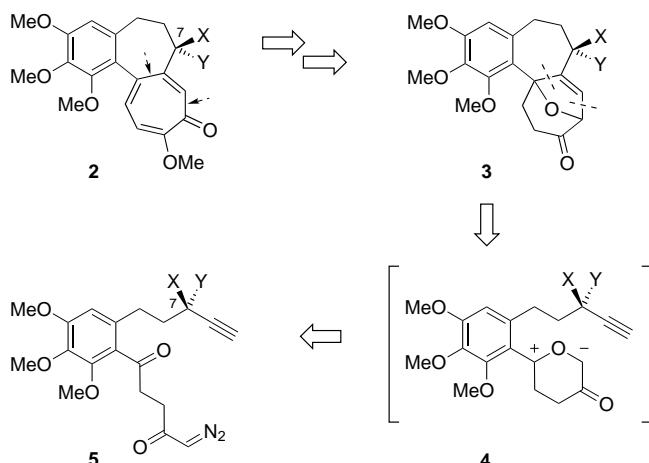
Unsere Retrosynthese (Schema 1) basiert auf der Überlegung, dass es aus grundlegenden strategischen (topologischen) Gründen sehr attraktiv wäre, die Ringe B und C gleichzeitig durch eine intramolekulare Cycloaddition aufzubauen ( $A \rightarrow ABC$ -Strategie).<sup>[7, 8]</sup> In Anlehnung an eine Methodik zur Synthese von Benzotropolonen und Heteroanaloga<sup>[9]</sup> erschien es vielversprechend, ein Tropolon vom Typ **2**<sup>[10]</sup> aus einer Vorstufe vom Typ **3**<sup>[11]</sup> zu bilden. Diese sollte durch intramolekulare [3+2]-Cycloaddition eines Carbonylides

[\*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. T. Graening, Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie  
Universität zu Köln  
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)  
Fax: (+49) 221-470-3064  
E-mail: schmalz@uni-koeln.de

Prof. Dr. W. Friedrichsen  
Institut für Organische Chemie  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken Herrn Dr. H. Schmickler und Herrn Dr. M. Schäfer für ihre Hilfe bei der Nutzung moderner NMR- und MS-Techniken und der Chemetall AG für Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

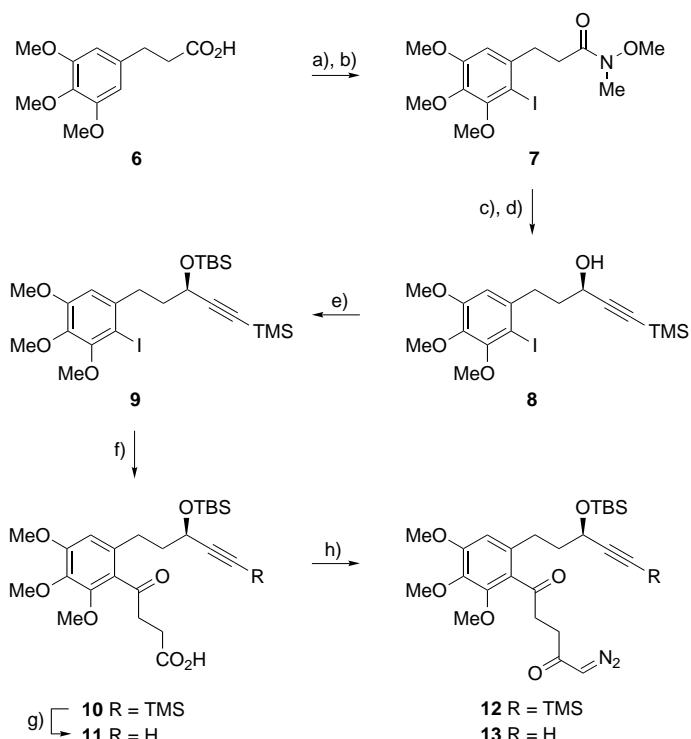
Schema 1. Retrosynthese ( $X = H$ ,  $Y = NHR$  oder  $X = OR$ ,  $Y = H$ ).

(4) zugänglich sein, welches wiederum durch Rh-Katalyse aus einem  $\alpha$ -Diazoketon vom Typ 5 erhältlich wäre.<sup>[9, 12]</sup> Bei der intramolekularen Cycloaddition könnte sogar ein *nichtaktivierte* Alkin eingesetzt und somit das Stereozentrum an Position 7 frühzeitig eingeführt werden.

Als Voraussetzung für die Untersuchung der geplanten Schlüsseltransformation wurde eine Synthese der Cyclisierungsvorstufen vom Typ 5 entwickelt (Schema 2). Ausgehend von der kommerziell erhältlichen Carbonsäure 6 wurde zunächst 7 hergestellt, indem die Säurefunktionalität (über das Säurechlorid) in das Weinreb-Amid<sup>[13]</sup> überführt und der Arenring iodierte wurde ( $I_2/Ag(CO_2CF_3)$ ).<sup>[14]</sup> Zum Aufbau der „oberen“ Kohlenstoffkette wurde das Weinreb-Amid mit DIBAH reduziert und der erhaltene Aldehyd mit dem aus lithiiertem Trimethylsilylacetylen und  $CeCl_3$  hergestellten Reagens umgesetzt. Der erhaltene Propargylalkohol **rac-8** wurde unter Standardbedingungen als *tert*-Butyldimethylsilyl-ether **rac-9** geschützt (84 % Gesamtausbeute über fünf Stufen).

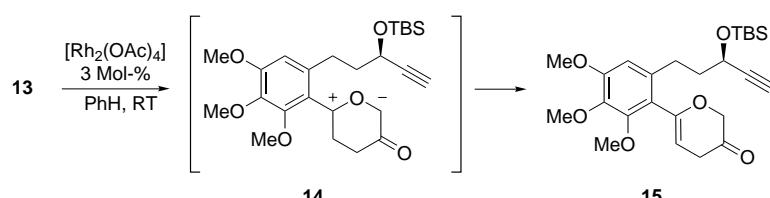
Zur Anbringung der „unteren“ 1,4-Dicarbonylseitenkette wurde das Iodid **rac-9** zunächst durch Umsetzung mit Isopropylmagnesiumbromid bei niedriger Temperatur in die Grignard-Verbindung überführt.<sup>[15]</sup> Zugabe der erhaltenen Lösung zu Bernsteinsäureanhydrid in THF bei 0 °C lieferte die gewünschte  $\gamma$ -Ketocarbonsäure **rac-10** in 52 % Ausbeute. Deren Überführung in das  $\alpha$ -Diazoketon **rac-12** gelang durch Umsetzung des in situ erzeugten gemischten Anhydrides mit einem Überschuss an Diazomethan.<sup>[12d, 16]</sup> Alternativ wurde **rac-10** mit  $K_2CO_3$  in Methanol selektiv desilyliert und die erhaltene Säure **rac-11** in das  $\alpha$ -Diazoketon **rac-13** überführt. Nach flashchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , EtOAc/Cyclohexan 1:1) wurden die Diazoketone **rac-12** und **rac-13** jeweils als gelbes Öl erhalten und direkt weiter umgesetzt.

Unter den Standardbedingungen für die Rh-katalysierte Erzeugung von Carbonylylidien (3 Mol-% [ $Rh_2(OAc)_4$ ], Benzol, Raumtemperatur)<sup>[12]</sup> lieferte **rac-13** jedoch nicht einmal Spuren des gewünschten Cycloadduktes vom Typ 3. Stattdessen wurde der aus der Zwischenstufe **rac-14** durch Protonentransfer (1,4-H-Verschiebung) entstandene Enoether **rac-15** als einziges Produkt in 76 % Ausbeute isoliert (Schema 3).<sup>[17]</sup>

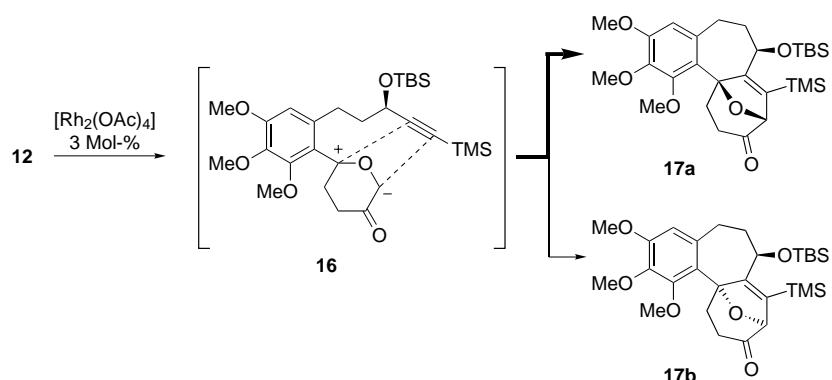


Schema 2. Synthese der Cyclisierungsvorstufen: a)  $(COCl)_2$  (1.2 Äquiv.),  $CH_2Cl_2$ , 0 °C → RT, 12 h, Entfernung aller flüchtigen Bestandteile, dann  $NHMeOMe \cdot HCl$  (1.1 Äquiv.), Py (2.2 Äquiv.),  $CH_2Cl_2$ , 0 °C, 1 h; b)  $Ag(CF_3CO_2)$  (0.05 Äquiv.),  $I_2$  (1 Äquiv.),  $CHCl_3$ , RT, 4 h, 92 % (über zwei Stufen); c) DIBAH (1 M in THF, 2.5 Äquiv.), THF, -78 °C, 45 min, dann  $CH_3COCH_3$ , -78 → -20 °C, Aufarbeitung mit 0.5 M wässr. Weinsäure; d)  $Cl_2CeC\equiv CTMS$  (2 Äquiv.), THF, -78 °C → RT, 16 h, 98 % (über zwei Stufen); e) TBS-Cl, Imidazol, DMF, RT, 15 h, 93 %; f)  $iPrMgBr$  (1.7 Äquiv.), THF, -25 °C, 4.5 h, dann Bernsteinsäureanhydrid (2 Äquiv.), THF, 0 °C, 30 min, 52 %; g)  $K_2CO_3$ , MeOH, RT, 3 h, 99 %; h)  $iBuOCOCl$  (1 Äquiv.),  $NEt_3$  (1 Äquiv.), THF/Et<sub>2</sub>O (1:1), -20 → -15 °C, dann  $CH_2N_2$  (5 Äquiv.), Et<sub>2</sub>O, -5 °C, 16 h, 66 % (*rac*-12), 70 % (*rac*-13). DIBAH = Diisobutylaluminiumhydrid, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl, TMS = Trimethylsilyl.

Zur Vermeidung einer Beteiligung des relativ aciden Alkinylwasserstoffatoms an dem unerwünschten Protonen-transfer wurde das silylierte  $\alpha$ -Diazoketon **rac-12** mit dem gleichen Rh-Katalysator umgesetzt, jedoch bei erhöhter Temperatur, um den Cycloadditionsschritt zu begünstigen. Dies führte zum Erfolg: Nach langsamer Zugabe einer Lösung von **rac-12** zu einer Lösung von 3 Mol-% [ $Rh_2(OAc)_4$ ] in siedendem Benzol wurde das Cycloaddukt **rac-17** in 25 % Ausbeute erhalten, und in siedendem Toluol stieg die Ausbeute sogar auf 62 % (Schema 4). In beiden Fällen entstanden die Diastereomere **rac-17a** und **rac-17b** im Verhältnis 14:1 neben signifikanten Mengen des **15** entsprechenden Enolethers. Unter diesen Bedingungen geht das primär gebildete



Schema 3. Fehlgeschlagener Versuch zur Cyclisierung von 13.



Schema 4. Gelungene Cyclisierung von **12**: a) Benzol, Rückfluss, langsame Zugabe von *rac*-**12** über 3.5 h, 30 min, 25%; b) Toluol, Rückfluss, langsame Zugabe von *rac*-**12** über 3.5 h, 30 min, 62%. (*rac*-**17a**/*rac*-**17b** = 14:1).

Ylid **rac-16** nun offensichtlich die entscheidende intramolekulare Cycloaddition ein.

Wir möchten festhalten: Im Unterschied zu Ergebnissen früherer Arbeiten<sup>[12b]</sup> ist die Rh-katalysierte Cyclisierungs/Cycloadditions-Methodik sehr wohl auch zum Aufbau von Ringsystemen mit zwei kondensierten siebengliedrigen Ringen geeignet, allerdings nur, wenn höhere Temperaturen angewendet werden, was bisher für solche Transformationen als nicht zuträglich erachtet worden war.<sup>[12]</sup> Die relative Konfiguration des Hauptdiastereomers *rac*-**17a** wurde mit Hilfe von NOE-NMR-Experimenten bestimmt und später durch Röntgenkristallographie bestätigt (Abbildung 1).<sup>[18]</sup>

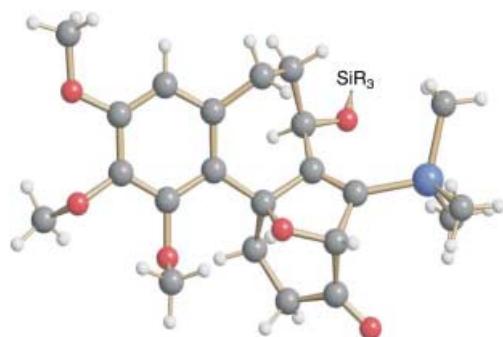


Abbildung 1. Struktur von *rac*-**17a** im Kristall. Die Atome des großen TBS-Restes sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Wir haben gezeigt, dass die fortgeschrittene Colchicinvorstufe **rac-17** ausgehend von einfachen Bausteinen in nur acht Stufen in 18% Gesamtausbeute zugänglich ist. Die hohe Effizienz der ausgearbeiteten Sequenz basiert sowohl auf der Nutzung einer leistungsfähigen Dominoreaktion als auch auf dem ökonomischen Gebrauch funktioneller Gruppen. Derzeit arbeiten wir an der Vervollständigung der Synthese von Colchicin (auch in nichtracemischer Form) und an der Nutzung dieser Strategie zur Synthese neuartiger Colchicin-Analoga.

Eingegangen am 15. Januar 2002 [Z18522]

- [1] a) H. G. Capraro, A. Brossi in *The Alkaloids*, Vol. 23 (Hrsg.: A. Brossi), Academic Press, Orlando, **1984**, Kap. 1; b) O. Boyé, A. Brossi in *The Alkaloids*, Vol. 41 (Hrsg.: A. Brossi, G. A. Cordell), Academic Press, San Diego, **1992**, Kap. 3; c) „The Pharmacology and Therapeutic Aspects of Colchicine“: C. Le Hello in *The Alkaloids*, Vol. 53 (Hrsg.: G. A. Cordell), Academic Press, San Diego, **2000**, Kap. 5.

- [2] a) P. Dustin, *Microtubules*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1984**; b) S. Guha, B. Bhattacharyya, *Curr. Sci.* **1997**, 73, 351.

- [3] a) Q. Shi, K. Chen, A. Brossi, P. Verdier-Pinard, E. Hamel, A. T. Mcphail, A. Tropsha, K.-H. Lee, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4018; b) Q. Shi, K. Chen, S. L. Morris-Natschke, K.-H. Lee, *Curr. Pharm. Des.* **1998**, 4, 219; c) S.-X. Zhang, J. Feng, S.-C. Kuo, A. Brossi, E. Hamel, A. Tropsha, K.-H. Lee, *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 167.

- [4] Synthesen von **1** bzw. Vorstufen: a) J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1961**, 44, 540; b) E. E. van Tamelen, T. A. Spencer, Jr., D. S. Allen, Jr., R. L. Ovis, *Tetrahedron* **1961**, 14, 8; c) T. Nakamura, *Chem. Pharm. Bull.* **1962**, 10, 299; d) R. B. Woodward, *Harvey Lect.* **1963**, 59, 31; e) A. I. Scott, F. McCapra, R. L. Buchanan, A. C. Day, D. W. Young, *Tetrahedron* **1965**, 21, 3605; f) J. Martel, E. Toromanoff, C. Huynh, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1752; g) S.-i. Kaneko, M. Matsui, *Agric. Biol. Chem.* **1968**, 32, 995; h) E. Kotani, F. Miyazaki, S. Tobinga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 300; i) D. A. Evans, S. P. Tanis, D. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5813; j) D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6713; k) M. G. Banwell, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 539; l) J. C. Lee, J. K. Cha, *Tetrahedron* **2000**, 10175.

- [5] L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131.

- [6] S. L. Schreiber, *Science* **2000**, 287, 1964.

- [7] Die Pfeile in der Strukturformel **2** kennzeichnen strategische Bindungen: E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, **1989**.

- [8] Frühere Versuche, eine solche Cycloadditionsstrategie zur Synthese von Colchicin zu nutzen, waren nicht erfolgreich, da die weitere Transformation der Cycloaddukte misslang: a) A. Lupi, M. Patamia, F. Arcamone, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, 120, 277; b) B. J. McBride, M. E. Garst, *Tetrahedron* **1993**, 49, 2839; siehe auch: c) P. G. Sammes, *Gazz. Chim. Ital.* **1986**, 116, 109.

- [9] a) C. Plüg, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 7509; b) C. Plüg, W. Friedrichsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1035; c) C. Plüg, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 205; siehe auch: d) J. E. Baldwin, A. V. W. Mayweg, K. Neumann, G. J. Prithard, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1933.

- [10] Verbindung **2** (mit X=OH und Y=H) wurde unter Inversion der Konfiguration an C7 in Colchicin **1** überführt; siehe Lit. [4k].

- [11] Man kann davon ausgehen, dass sich die benzylike C-O-Bindung in Verbindungen vom Typ **3** selektiv spalten lässt, und zwar über eine kationische Zwischenstufe, die sowohl durch die benachbarte Doppelbindung als auch den elektronenreichen Arylrest stabilisiert wird; siehe hierzu: P. Chiu, M. Lautens, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 190, 1; siehe auch Lit. [9].

- [12] a) A. Padwa, G. E. Fryxell, L. Zhi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3100; b) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, G. E. Fryxell, Z. J. Zhang, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5747; c) A. Padwa, M. D. Weingarten, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 223; d) M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, **1998**.

- [13] a) S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3815; für eine Übersicht siehe: b) M. P. Sibi, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, 25, 15.

- [14] E. A. Larson, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 521.

- [15] L. Boymond, M. Rottländer, G. Cahiez, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1701.

- [16] T. Ye, M. A. McKervey, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8007.

- [17] Produkte dieser Art wurden schon früher bei (verwandten) intermolekularen Reaktionen mit nichtaktivierten Dipolarophilen beob-

achtet,<sup>[12a]</sup> aber auch bei Versuchen, Ringsysteme mit zwei kondensierten Siebenringen durch intramolekulare Cycloaddition herzustellen.<sup>[12b]</sup>

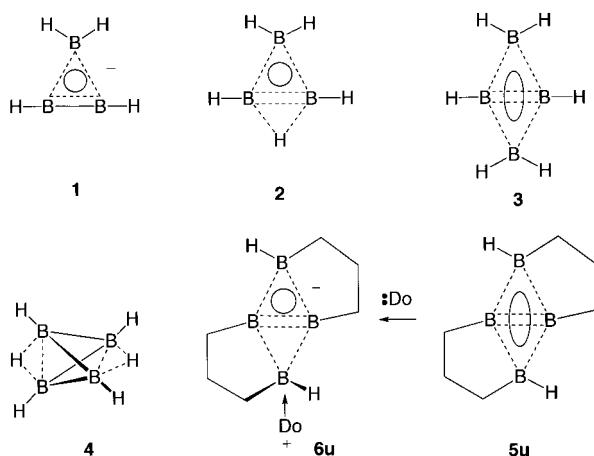
[18] Für Details zur Kristallstrukturanalyse von *rac*-**17a** siehe Hintergrundinformationen. CCDC-177454 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Aromatische Borane mit planar-tetrakoordinierten Boratomen und sehr kurzen B-B-Abständen\*\*

Carsten Präsang, Matthias Hofmann,  
Gertraud Geiseler, Werner Massa und Armin Berndt\*

Professor Anton Meller zum 70. Geburtstag gewidmet

Borane mit planar-tetrakoordinierten Boratomen sind bisher nur durch Rechnungen bekannt.<sup>[1-3]</sup> Ihr Prototyp ist das Anion **1** (Schema 1), dessen planar-tetrakoordiniertes Boratom mit den beiden anderen Boratomen sowohl eine



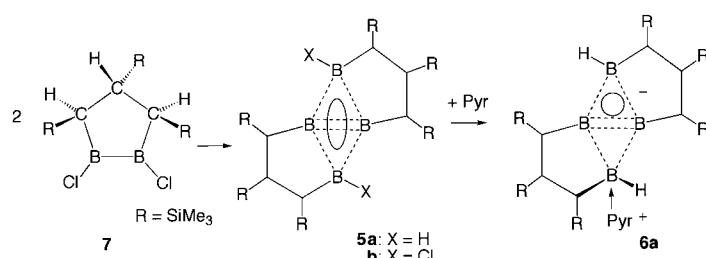
Schema 1. Boran-Prototypen **1–3**, **5u** und **6u** mit planar-tetrakoordinierten Boratomen. Durchgezogene Linien symbolisieren 2c2e-Bindungen, gestrichelte Dreiecke 3c2e- $\sigma$ -Bindungen und Kreise und Ellipsen 3c2e- bzw. 4c2e- $\pi$ -Bindungen. Im verzerrt tetraedrischen **4** sind vier Verbindungslien zwischen Boratomen so gezeichnet, dass der räumliche Aufbau hervorgehoben wird. Zur Verknüpfung der Boratome stehen in **4** zehn, im isomeren **3** sowie in **5u** und **6u** dagegen nur je sechs Elektronen zur Verfügung.

[\*] Prof. Dr. A. Berndt, C. Präsang, G. Geiseler, Prof. Dr. W. Massa  
Fachbereich Chemie  
Philipps-Universität Marburg  
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 6421-282-8917  
E-mail: berndt@chemie.uni-marburg.de

Dr. M. Hofmann  
Anorganisch-Chemisches Institut  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

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

Dreizentren-Zweielektronen(3c2e)- $\sigma$ - als auch eine 3c2e- $\pi$ -Bindung bildet.<sup>[2]</sup> **1** ist somit einer der einfachsten Doppelaromatnen.<sup>[4]</sup> Durch Protonierung von **1** wird die klassische B-B-Bindung unter Bildung von **2** in eine 3c2e-B-H-B-Brücke umgewandelt, die doppelaromatische elektronische Struktur von **1** bleibt in **2** jedoch erhalten. Im Tetraboran(6) **3**<sup>[5]</sup> ist die H-Brücke in **2** durch eine planare BH<sub>2</sub>-Brücke ersetzt.<sup>[6, 7]</sup> Bekannte Tetraborane(6) sind Derivate des verzerrt-tetraedrischen Isomers **4**, für das auf dem MP2/6-31G\*-Niveau eine um 9.2 kcal mol<sup>-1</sup> geringere Energie als für **3** berechnet wurde.<sup>[5]</sup> Wir stellen hier mit **5a** und **6a** (Schema 2) die ersten Derivate der Prototypen **5u** und **6u** vor; bei beiden handelt es sich um Zweielektronenaromatnen. In **6a** ist eines von drei und in **5a** sind alle vier Bor- $\pi$ -Zentren planar-tetrakoordiniert.



Schema 2. Synthese der Tetraborane(6) **5a**, **b** aus **7** und des Pyridin-Addukts **6a** aus **5a**; Pyr = 4-*tert*-Butylpyridin.

Das Dichlortetraboran(6) **5b** entsteht neben KCl als einziges Produkt der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,2-diborolan **7**<sup>[8]</sup> mit K/Na-Legierung in Pentan. Das Tetraboran(6) **5a** bildet sich bei der Umsetzung von **5b** mit zwei Äquivalenten NaBEt<sub>3</sub>H. Sein Addukt **6a** kristallisiert bei –30 °C aus einer Lösung von **5a** und zwei Äquivalenten 4-*tert*-Butylpyridin in Pentan (Schema 2). Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **5a** und **6a** im Kristall.<sup>[9]</sup> In Tabelle 1 sind relevante experimentelle Strukturdaten von **5a** und **6a** den auf dem B3LYP-Niveau<sup>[10]</sup> für **5u** und **3** sowie für das Addukt **3**·NH<sub>3</sub> (als Modell für **6a**) berechneten gegenübergestellt. Die NMR-Daten für **5a**, **b** und **6a** sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Boratome in **5a** bilden eine Raute, deren kurze Diagonale mit 152.4(3) pm den kleinsten Abstand anzeigt, der bisher zwischen zwei Boratomen gemessen wurde.<sup>[11, 12]</sup> Im leicht (12.8°) gefalteten Pyridinaddukt **6a** beträgt der entsprechende Abstand sogar nur 151.1(3) pm. Noch ungewöhnlicher ist die Geometrie an den Ecken der Raute in **5a** und an der nichtkoordinierten Ecke in **6a**: Die B1- und B1a-Atome in **5a** und das B4-Atom in **6a** sind von ihren vier Nachbaratomen planar umgeben (Torsionswinkel in **5a**: H,B1,B2,B2a 4.3(16)°, C1,B1,B2,B2A 179.4(2)°; in **6a**: H04,B4,B2,B3 2.7(11)°, C4,B4,B3,B2 173.9(2)°).<sup>[13]</sup> Ungewöhnlich ist auch, dass trotz der Gegenwart von zwei Äquivalenten 4-*tert*-Butylpyridin ausschließlich das Monoaddukt gebildet wird. Diborane(4) mit vier Donorsubstituenten (OR oder SR) addieren glatt zwei 4-Methylpyridinmoleküle.<sup>[14]</sup> Während die Addition eines 4-Methylpyridinmoleküls an Diborane(4) nur zu einer geringen Vergrößerung des B-B-Abstands (um 2.8 pm) führt, beobachtet man im Addukt **6a** eine Vergrößerung der B-B-Abstände im „Pyridin-koordinierten“ Bor-Dreieck B1,B2,B3 um ca. 13 pm. Im „nichtkoordinierten“