

**Scheme 3.** Synthese konformativ starrer Analoga des MDR-selektiven (2-Phenylindol-3-yl)acetamids 1 c-e) 1.  $\text{NaN}_3, \text{H}_2\text{SO}_4, 0 \rightarrow 10^\circ\text{C}, 3 \text{ d}; 2. \text{Pd/C, 1 atm H}_2, \text{CHCl}_3$ , (9% Gesamtausbeute). b) 1.  $\text{PhNHNH}_2$ , Benzol, Rückfluß, 30 min; 2.  $\text{ZnCl}_2, 170^\circ\text{C}, 5 \text{ min}$  (85%). c) 1.  $\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2^+ \text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 2.  $\text{Me}_2\text{SO}_4, \text{NaCN, MeOH}$ , Raumtemperatur, 18 h (57% Gesamtausbeute); 3.  $\text{HCl, EtOH, H}_2\text{O}$ , Rückfluß, 18 h (87%). d) 1. 1 atm  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C, EtOH}$  (96%); 2. Toluol, Rückfluß, 72 h (69%).

Konformationen des Amidsubstituenten für die Affinität zu den MDR von Bedeutung sind<sup>[14]</sup>.

Über weitere Details der biologischen Eigenschaften der neuen Liganden **1** werden wir getrennt berichten. Erwähnt sei jedoch bereits hier, daß **1a** mit einer Vielfalt anderer Rezeptorsysteme keine Bindung eingeht<sup>[15]</sup>, was seine Selektivität bestätigt, und daß in elektrophysiologischen Experimenten keine direkte Wirkung auf die durch GABA geschalteten Chlorid-Ionen-Ströme in kortikalen Neuronen nachgewiesen werden konnte<sup>[16]</sup>. Ferner wurde festgestellt, daß **1a** ein Ansteigen der Bildung von Pregnanolon in Gliazellen<sup>[3]</sup> mit einem  $\text{EC}_{50}$  von ungefähr 3 nm bewirkt. Verhaltensexperimente an Ratten mit Verbindung **1a** ergaben, daß mit zunehmender Dosis (0.57 bis 1.1  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ) die offenen Bereiche eines „elevated plus“-Labyrinths häufiger betreten wurden und sich die Tiere länger in ihnen aufhielten. Dies läßt den Schluß zu, daß solche Verbindungen die Angst vor Neuem (Neophobia) reduzieren können, ohne sedierend zu wirken.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die neuartigen, strukturell einfachen und leicht modifizierbaren (3-Indolyl)acetamide<sup>[18]</sup> einen neuen Weg in der Entwicklung von Modulatoren der GABAergen Rezeptorfunktion aufzeigen, die indirekt wirken, indem sie an MDR binden und die Produktion von Neurosteroiden anregen. Das Interesse an diesen Verbindungen wird noch dadurch verstärkt, daß kürzlich ein Bericht erschien, wonach Pregnanolon und metabolisch daraus gebildete Steroide das Gedächtnis stärken<sup>[19]</sup>.

Eingegangen am 17. März 1992 [Z 5243]

- [1] C. Braestrup, R. F. Squires, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 3805.
- [2] R. Sprengel, P. Werner, P. H. Seburg, A. G. Mukhin, M. R. Santi, D. R. Grayson, A. Guidotti, K. E. Krueger, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 20415.
- [3] K. E. Krueger, V. Papadopoulos, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 15015.
- [4] E. Costa, A. Guidotti, *Life Sci.* **1991**, *49*, 325.
- [5] P. Guarneri, V. Papadopoulos, B. Pan, E. Costa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 5118.
- [6] a) E. Costa, *Neuropharmacology* **1991**, *4*, 225; b) R. W. Olsen, A. J. Tobin, *FASEB J.* **1990**, *4*, 1469.
- [7] V. Papadopoulos, P. Guarneri, K. Krueger, A. Guidotti, E. Costa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 5113.
- [8] a) G. Le Fur, N. Vaucher, M. L. Perrier, A. Flamier, J. Benavides, C. Renault, M. C. Dubroeuq, C. Guérémé, A. Uzan, *Life Sci.* **1983**, *33*, 449.  
b) Das Imidazopyridin Alpiderm zeigt eine hohe Affinität zu den MDR, bindet aber auch an GABA<sub>A</sub>-Rezeptoren ( $K_d = 50 \text{ nm}$ ): S. Z. Langer, S. Arbilla, S. Tan, K. G. Lloyd, P. George, J. Allen, A. E. Wick, *Pharmacopsychiatry* **1990**, *23*, 103.

- [9] a) J. J. Benavides, F. Guilloux, D. E. Allam, A. Uzan, J. Mizoule, C. Renault, M. C. Dubroeuq, C. Guérémé, G. Le Fur, *Life Sci.* **1984**, *34*, 2613; b) S. Pellow, S. E. File, *ibid.* **1984**, *35*, 229.
- [10] H. Stetter, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 639.
- [11] R. L. Shriner, W. C. Ashley, E. Welch, *Org. Syn. Coll. Vol.* **1955**, *3*, 725.
- [12] S. Rossi, M. Micheli, M. Giannotti, A. Salvatori, *Gazz. Chim. Ital.* **1981**, *111*, 365.
- [13] J. Bergman, P. Sand, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 6085.
- [14] Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Konformation des Phenylsubstituenten und die Natur der *N*-Alkylgruppen die Affinität zu den MDR ebenfalls beeinflussen. Eine Rezeptorkarte für die MDR wird derzeit mit Molecular-Modeling-Verfahren entwickelt.
- [15] **1a** konnte [<sup>3</sup>H]Baclofen von GABA<sub>A</sub>-Rezeptoren, [<sup>3</sup>H]Spiperon von Dopamin- und 5-HT<sub>1</sub>-Rezeptoren, [<sup>3</sup>H]Ketanserin von 5-HT<sub>2</sub>-Serotonin-Rezeptoren, [<sup>3</sup>H]Glycin, [<sup>3</sup>H]MK-801 und [<sup>3</sup>H]AMPA von Glutamat-Rezeptoren, [<sup>3</sup>H]Naloxon und [<sup>3</sup>H]3-PPP von Opiat- und Sigma-Rezeptoren, [<sup>3</sup>H]JL-365 260 von Cholecystokinin-Rezeptoren sowie [<sup>125</sup>I]Pindolol von  $\beta$ -adrenergen Rezeptoren nicht verdrängen.
- [16] G. Puia, M. R. Santi, S. Vicini, D. B. Pritchett, R. H. Perdy, S. M. Paul, P. H. Seburg, E. Costa, *Neuron* **1990**, *4*, 759.
- [17] S. E. File, S. Pellow, *Br. J. Pharmacol.* **1985**, *86*, 729.
- [18] Alle Verbindungen wurden <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR- und IR-spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse oder hochauflösende Massenspektrometrie charakterisiert. Zum Beispiel **1a**:  $F_p = 97\text{--}98^\circ\text{C}$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 8.14$  (s, 1 H; NH), 7.65 (d,  $J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.54 (m, 2 H), 7.32 (d,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.08–7.20 (m, 4 H), 3.84 (s, 2 H;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.29 (t, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 3.17 (t, 2 H;  $\text{NCH}_2$ ), 1.37–1.45 (m, 4 H), 1.09–1.22 (m, 10 H), 1.03 (m, 2 H), 0.85 (t, 6 H); <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75.46 MHz):  $\delta = 170.6, 162.6$  (d,  $J = 246.6 \text{ Hz}$ ; CF), 136.0, 134.6, 130.1 (d,  $J = 7.9 \text{ Hz}$ ), 129.1, 129.0, 122.6, 120.1, 119.6, 116.1 (d,  $J = 21.6 \text{ Hz}$ ), 110.8, 107.3, 48.3, 46.3, 31.7, 31.6, 30.9, 29.1, 27.8, 26.8, 26.5, 22.7, 22.6, 14.1, 14.0; IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3198, 2953, 1620$  ( $\text{C} = \text{O}$ ), 1501, 1458, 1224; MS (15 eV):  $m/z$  436 ( $M^+$ ), 407, 294, 251, 224, 196, 147, 128, 85; korrekte C,H,N-Analyse.
- [19] J. F. Flood, J. E. Morley, E. Roberts, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, *89*, 1567.

## Zehngliedrige cyclische Endiine mit bemerkenswerten chemischen und biologischen Eigenschaften\*\*

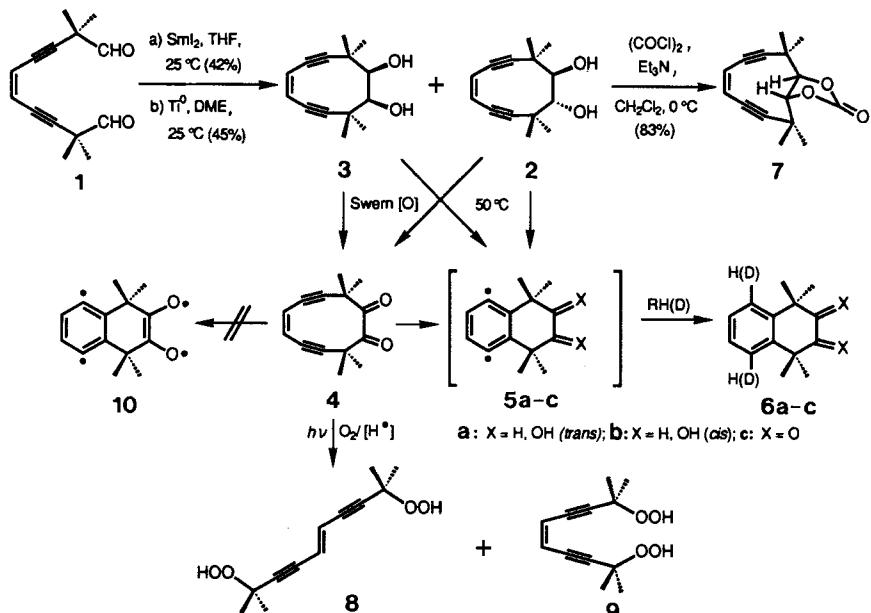
Von K. C. Nicolaou\*, Erik J. Sorensen, Robert Discordia, Chan-Kou Hwang, Robert E. Minto, Kamal N. Bharucha und Robert G. Bergman\*

Wir berichten hier über die Synthese und Untersuchung einer neuen Reihe von zehngliedrigen cyclischen Endiinen<sup>[1, 2]</sup> mit geminalen Methylgruppen, die den Endiinteil als Schutzgruppen flankieren<sup>[3]</sup>. Diese Verbindungen, Analoga komplexerer Cytostatica/Antibiotica, sind bemerkenswert hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Cycloaromatierung und ihrer Fähigkeit zur DNA-Spaltung.

Die entscheidenden Schritte bei der Synthese der Verbindungen **2–4** aus dem Dialdehyd **1**<sup>[4]</sup> sind in Schema 1 gezeigt; Einzelheiten zur Synthese und Charakterisierung der neuen Verbindungen werden getrennt beschrieben werden. Die Konfigurationen der konformativ starren Verbindungen **2** und **3** wurden NMR-spektroskopisch mit Hilfe chiraler Ver-

- [\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, Dr. R. Discordia, C.-K. Hwang  
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute  
10666 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
und  
Department of Chemistry, University of California, San Diego  
La Jolla, CA 92093 (USA)
- Prof. Dr. R. G. Bergman, R. E. Minto, K. N. Bharucha  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)

- [\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (GM-45312 an R. G. B. und CA-46446 an K.C.N.). Wir danken den Drs. Raj Chadha, Dee H. Huang und Gary Siuzdak am Scripps Research Institute für ihre Unterstützung bei den röntgenkristalllographischen, NMR- bzw. massenspektrometrischen Untersuchungen. R.E.M. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada).



Schema 1. Synthese und Chemie der zehngliedrigen cyclischen Endiine 2–4. Bei den Reaktionsbedingungen a werden 2 und 3 im Verhältnis 20:1, bei den Bedingungen b (langsame Zugabe von 1 zum Ti-Reagens vorausgesetzt) im Verhältnis 1:2.6 gebildet. Für wichtige Daten der Verbindungen 2–4 und 7 siehe Tabelle 1.

schiebungsreagentien ermittelt und durch röntgenkristallographische Analyse des *trans*-Isomers 2 bestätigt (Abb. 1 A).

Nach Molecular-Modeling-Studien sollten die beiden Carbonylgruppen in dem aus 2 und 3 erhältlichen Dion 4 nahezu orthogonal angeordnet sein; dies wird durch das Auftreten einer C=O-Bande bei  $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 1708 \text{ cm}^{-1}$  gestützt (siehe Tabelle 1). Das NMR-Spektrum von 4 ist temperaturabhängig und lässt auf einen Austauschprozess schließen, bei dem sich zwei entartete Ringkonformationen von 4 ineinander umwandeln: Unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  wurden für die Methylgruppen zwei scharfe Signale bei  $\delta = 1.62$  und  $1.43 \text{ ppm}$  beobachtet, die bei  $-3.0^\circ\text{C}$  zu einem Singulett koaleszierten. Eine Arrhenius-Auftragung ergab  $\Delta H^\ddagger = 12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^\ddagger = 3.2 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  als thermodynamische Parameter dieser Umwandlung.

Die thermische Cycloaromatisierung von 2 zwischen Raumtemperatur und  $105^\circ\text{C}$  in 1,4-Cyclohexadien/THF ergab 6a in Ausbeuten von 50–75%. In  $[\text{D}_8]\text{THF}$  entstand ein Gemisch aus  $[\text{D}_2]\text{6a}$  (55%) und Produkten, die anscheinend durch Kupplung mit Radikalen aus dem Lösungsmittel entstanden sind (45%). Die Geschwindigkeitsgesetze dieser Reaktion sind erster Ordnung in Bezug auf 2; sie sind lösungsmittel- sowie konzentrationsunabhängig und hängen auch nicht von der Konzentration des Wasserstoffatomm-Donors ab ( $\Delta H^\ddagger = 30.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ddagger \approx 9.7 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; Temperaturbereich  $60$ – $105^\circ\text{C}$ ). Interessanterweise cyclisierte in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  das *cis*-Isomer 3 schneller ( $t_{1/2} \approx 4 \text{ h}$  bei  $50^\circ\text{C}$ ) als das *trans*-Isomer 2 ( $t_{1/2} \approx 22 \text{ h}$  bei  $50^\circ\text{C}$ ); die Ausbeute an 6a betrug in beiden Fällen 49%. Signifikant höhere Temperaturen ( $75$ – $100^\circ\text{C}$ ) waren zur Umwandlung von 4 in das bicyclische aromatische Diketon 6c erforderlich. Bei der Durchführung der Cyclisierung von 2 im Probenkopf eines NMR-Spektrometers bei Temperaturen zwischen  $70$  und  $100^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_6]\text{Aceton}$  und  $[\text{D}_3]\text{MeCN}$  wurde CIDNP (chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation)

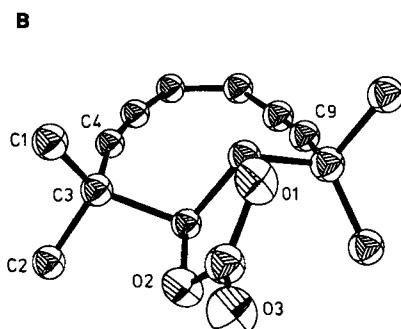
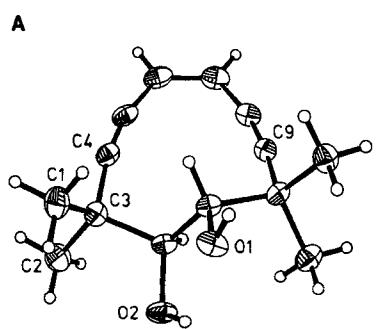


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen der Verbindungen 2 (A) und 7 (B). Die C4-C9-Abstände sind 3.422 bzw. 3.424 Å.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 2–4 und 7.

|  |
|--|
| 2: $R_f = 0.42$ (30% Ether in Petrolether); $F_p = 100^\circ\text{C}$ (Zers.); IR( $\text{CHCl}_3$ ): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3500, 3025, 2400, 2280, 1650 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 5.79$ (s, 2 H Olefinische H), 4.03 (s, 2 H, $\text{C}_2\text{HOH}$ ), 2.83 (br. s, 2 H, OH), 1.31 (s, 6 H, $\text{CH}_3$ ), 1.12 (s, 6 H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 122.5, 107.4, 82.7, 76.8, 38.2, 26.5, 18.4$ ; hochauflösendes MS: $m/z$ ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}(M + \text{Na})$ 241.1205, gef. 241.1212  |
| 3: $R_f = 0.40$ (30% Ether in Petrolether); $F_p = 90^\circ\text{C}$ (Zers.); IR( $\text{CHCl}_3$ ): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 3500, 2015, 2125, 1602 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 5.81$ (s, 2 H, olefinische H), 4.00 (br.d, 1 H, $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.38 (dd, $J = 13.5, 3.9 \text{ Hz}$ , 1 H, $\text{C}_2\text{HOH}$ ), 2.94 (d, $J = 13.5 \text{ Hz}$ , 1 H, OH), 1.84 (br. s, 1 H, OH), 1.38 (s, 6 H, $\text{CH}_3$ ), 1.32 (s, 3 H, $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3 H, $\text{CH}_3$ ); hochauflösendes MS: $m/z$ ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Na}(M + \text{Na})$ 241.1205, gef. 241.1205  |
| 4: $R_f = 0.20$ (Petrolether); 35–51% Ausbeute; IR (Film): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2984, 2937, 2197, 1708 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 5.79$ (s, 2 H, olefinische H), 1.55 (br.s, 12 H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 200.9, 122.8, 101.6, 85.8, 43.2, 25.1$ ; hochauflösendes MS: $m/z$ ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2(M)$ 241.0994, gef. 241.0995  |
| 7: $R_f = 0.35$ (5% Ether in Petrolether); 83% Ausbeute; $F_p = 132$ – $134^\circ\text{C}$ ; IR ( $\text{CHCl}_3$ ): $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 2978, 2924, 2197, 1805 \text{ cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 5.87$ (s, 2 H olefinische H), 4.64 (s, 2 H, $\text{CHOC}$ ), 1.43 (s, 6 H, $\text{CH}_3$ ), 1.24 (s, 6 H, $\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ (124 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 154.0, 123.0, 103.2, 84.4, 84.0, 36.3, 26.1, 18.4$ ; hochauflösendes MS: $m/z$ ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}(M + \text{Na})$ 267.0997, gef. 267.0988, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{H}(M + \text{H})$ 245.1178, gef. 245.1170 |

beobachtet. Die Regeln von Kaptein<sup>[5]</sup> lassen vermuten, daß **2** über ein Singulett-Diradikal **5a** cyclisiert, was mit früheren Ergebnissen für acyclische Endiine gut übereinstimmt<sup>[6]</sup>. Das Carbonat **7**, ein kristalliner Feststoff (Abb. 1B), interessierte uns, weil wir annahmen, daß der zweite Ring als „Sperrvorrichtung“ die Cycloaromatisierung verhindern würde. Tatsächlich erwies sich **7** bei 100 °C für mehrere Stunden als völlig stabil.

Das Dion **4** wurde in Gegenwart von 1,4-Cyclohexadien UV-Strahlung ausgesetzt, um das Sauerstoff- und Kohlenstoff-zentrierte „Mehrfachsprengkopf“-Tetradiradikal **10** als potentiell stark DNA-schädigende Spezies herzustellen. Es wurden jedoch keine Produkte gebildet, wie sie von **10** zu erwarten gewesen wären. Statt dessen wurden die neuen Dihydroperoxide **8** und **9** in 10 bzw. 22% Ausbeute isoliert. Dieselben Umwandlungen erfolgten auch, allerdings weniger sauber, bei der Thermolyse in Gegenwart von Wasserstoffatom-Donoren. Höchst faszinierend ist die Vorstellung, daß als Zwischenprodukt ein Dioxeten<sup>[7]</sup> auftreten könnte, welches vermutlich ein Äquivalent Ethendion<sup>[8]</sup>, eventuell in Form von zwei Kohlenmonoxid-Molekülen<sup>[9]</sup>, eliminierte.

Die Verbindungen **2** und **3** wirkten signifikant DNA-spaltend, wenn sie mit  $\Phi$ X174-DNA bei pH 8.5 und 50 °C inkubiert wurden (Abb. 2). Das Dion **4** schädigte die DNA unter



Abb. 2. Wechselwirkung von Überhelix-DNA mit den Endiinen **2–4**, **8** und **9**.  $\Phi$ X174-DNA wurde jeweils 48 h bei 50 °C mit dem Endiin in Pufferlösung (50 mM Tris-HCl, pH 8.5) inkubiert und dann elektrophoretisch analysiert (1 % Agarose-Gel, Färbung mit Ethidiumbromid). Spur 1: nur DNA; Spur 2: DNA + *cis*-Diol 3 (5000  $\mu$ M); Spur 3: DNA + *trans*-Diol **2** (5000  $\mu$ M); Spur 4: DNA + Dion **4** (5000  $\mu$ M); Spur 5: DNA + *trans*-Endiin **8** (5000  $\mu$ M); Spur 6: DNA + *cis*-Endiin **9** (5000  $\mu$ M). I–III stehen für Form-I-, Form-II- bzw. Form-III-DNA.

den gleichen Bedingungen nur wenig, während die Hydroperoxide **8** und **9**, wie erwartet, stark DNA-spaltend wirkten. Aufgrund der Chemie dieser Systeme nehmen wir an, daß die zehngliedrigen cyclischen Endiine **2** und **3** durch Cyclisierung zu einem aromatischen Diradikal DNA-spaltend werden, die offenkettigen Endiine **8** und **9** jedoch vermutlich über einen vollkommen anderen Mechanismus wirken, der die Bildung von Sauerstoff-zentrierten Radikalen einschließt.

Wir beschrieben hier einen hochkonvergenten Zugang zu konjugierten cyclischen Endiinen, einige faszinierende stereochemische Effekte von starren, zehngliedrigen Ringsystemen, die Einführung neuer „Sperrvorrichtungen“ zur Stabilisierung labiler Endiine und die DNA-Spaltung durch eine Anzahl neuer Endiine.

Eingegangen am 19. März 1992 [Z 5250]

[1] Neuere Übersichten: K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387; M. D. Lee, G. A. Ellestad, F. B. Borders, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 235.

[2] Für die Planung und Synthese der ersten monocyklischen, zehngliedrigen Endiine, die DNA spalten, siehe K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866; K. C. Nicolaou, Y. Ogawa, G. Zuccarello, H. Kataoka, *ibid.* **1988**, *110*, 7247.

[3] Für eine theoretische Diskussion des Einflusses von Substituenten an der Brücke zwischen den Endiinenden siehe: J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5267.

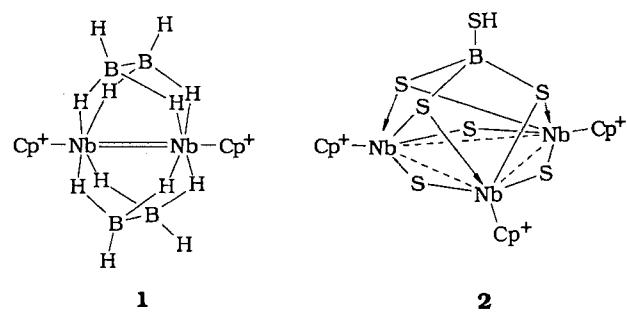
- [4] Der Dialdehyd **1** wurde auf zwei Wegen hergestellt – zum einen aus 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, zum anderen aus Acetessigsäuremethylester und (*Z*)-1,2-Dichlorethen.
- [5] R. Kaptein, *J. Chem. Soc.* **1971**, 732.
- [6] T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4091.
- [7] Ein ähnliches Dioxetensystem wurde früher schon von Turro et al. postuliert: N. J. Turro, V. Ramamurthy, K.-C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6758.
- [8] Die Existenz von Ethendion ist strittig, siehe M. B. Rubin, A. Patyk, W. Sander, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6641; D. M. Birney, J. A. Berson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1561; G. P. Raine, H. F. Schaefer III, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 194; zit. Lit.
- [9] Für Literatur über die Photochemie von  $\alpha$ -Diketonen siehe M. B. Rubin, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1969**, *13*, 251; G. E. Gream, J. C. Paice, C. C. R. Ramsay, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1671.

## Die Reaktion von $[\text{Cp}_2^+ \text{Nb}_2(\text{B}_2\text{H}_6)_2]$ ( $\text{Cp}^+ = \eta\text{-EtMe}_2\text{C}_5$ ) mit Schwefel: Stabilisierung des Tetrathioboratoliganden in neuartigen Sulfidoniobclustern

Von Henri Brunner, Günther Gehart, Bernd Nuber, Joachim Wachter\* und Manfred L. Ziegler†

Die Strukturchemie von binären Bor-Schwefel-Verbindungen zeichnet sich durch die Bildung von isolierten oder zu Ketten verknüpften Ringen aus, in denen Bor gewöhnlich die Koordinationszahl drei hat<sup>[1]</sup>. Relativ selten ist dagegen Koordinationszahl vier. Tetrathioborate mit eckenverknüpften  $\text{BS}_4$ -Tetraedern liegen in den Schichtstrukturen von Schwermetallthioboraten vor<sup>[1]</sup>. Monomere Verbindungen  $\text{M}[\text{H}_n\text{B}(\text{SH})_{4-n}]$  ( $n = 0$ –3) konnten dagegen nur spektroskopisch in Lösung in Form ihrer Alkalimetallsalze nachgewiesen werden, da sie leicht polymerisieren<sup>[2]</sup>. Als Liganden konnten Tetrathioborate in der Organometallchemie bisher noch nicht beobachtet werden. Wir berichten nunmehr erstmals über einen dreizähnigen, dreifach verbrückenden Tetrathioboratoliganden.

Als Edukt wurde der chemisch überraschend stabile Di-boranatokomplex **1** gewählt, dessen Synthese zwar vor bereits zehn Jahren, allerdings ohne Angabe von Details, erwähnt<sup>[3]</sup>, aber erst von uns in bezug auf Bildungsweise, Struktur und spektroskopische Eigenschaften systematisch untersucht wurde<sup>[4]</sup>. Charakteristisch für **1** sind zwei im freien Zustand nicht stabile  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Dianionen, die als Brücken senkrecht zur (formalen) Nb-Nb-Doppelbindung angeordnet sind. Die Umsetzung von **1** mit Schwefel in Decan bei 170 °C liefert in Ausbeuten bis zu 26% den neutralen, diamagnetischen Komplex **2**. Die Siedetemperatur von *o*-Xylo-



[\*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, G. Gehart  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. M. L. Ziegler†  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg