

denen Gemisches aus 7 und 8 mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung (vorher: 54/46, nachher: 84/16) gewonnen worden ist [2a], löst man in 450 mL wasserfreiem Methanol und gibt bei -7°C unter kräftigem Rühren portionsweise 5.65 g NaBH_4 zu. Man rührt die Mischung, die sich dabei auf Raumtemperatur erwärmt, noch 4 h. Nach Zusatz von 85 mL 2N Salzsäure und 70 mL gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung und üblicher Aufarbeitung erhält man 68 g öliges Produkt, das laut HPLC im wesentlichen aus den stereoisomeren Alkoholen 6, 10 und 1 (68:19:13) besteht. Durch präparative HPLC (Isohexan/Essigester = 10+0.8, einmal wiederholt) und Kugelrohrdestillation (0.04 Torr/160 $^{\circ}\text{C}$ Badtemperatur) lassen sich 32 g 6 gewinnen [$[\alpha]_D^{20} = +36.1$ (589), $+37.5$ (578), $+42.1$ (546), $+71.0$ (436), $+107.5^{\circ}$ (365 nm) ($c = 0.75$ g/100 mL in CHCl_3)].

Eingegangen am 16. Juni,
veränderte Fassung am 15. Juli 1986 [Z 1819]

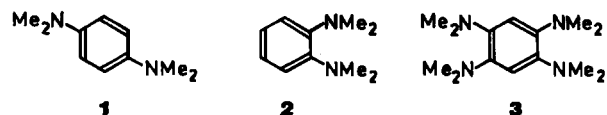
- [1] 1: [(1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexanol] ist nach den summarischen Angaben in [2] hergestellt und durch präparative HPLC gereinigt worden.
- [2] a) E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908; b) H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1610.
- [3] a) H. Kipphardt, D. Enders, *Kontakte (Darmstadt)* 1985, (2) 37; b) J. K. Whitesell, C.-L. Liu, C. M. Buchanan, H.-H. Chen, M. A. Minton, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 551.
- [4] Der *R*-Chiralitätssinn ist durch Einkristall-Molekülstrukturanalyse beim Salz aus je einem Äquivalent der Säure 2a und (–)-Brucin bestimmt worden: $[\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_4][\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Komplex, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 7.9247(6)$, $b = 12.455(1)$, $c = 28.719(3)$ Å; $V = 2834.6(8)$ Å 3 ; $M_r = 586.64$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.377$ g/cm 3 ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Quadrant bis $2\theta = 110^{\circ}$, 1851 unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$; Strukturbestimmung mit direkten Methoden. $R(F) = 0.039$, $wR(F) = 0.040$; SDP-Programmsystem. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51965, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, F. Adam, H. Baier, G. Frank, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1999.
- [6] H. Baier, G. Dürner, G. Quinkert, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1054.
- [7] G. Quinkert, F. Adam, G. Dürner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 856; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1777.
- [8] Zu den bislang bekannt gewordenen 24 Synthesen von 3, *rac*-3 oder 3/*ent*-3 \pm 1 siehe *SYNFORM* 1 (1983) 33; 3 (1985) 125.
- [9] G. Quinkert in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 213.
- [10] G. Quinkert, H. Stark, *Angew. Chem.* 95 (1983) 651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 637.
- [11] Das Diastereomerenmisch besteht laut HPLC-Analyse aus 5 und 2d im Verhältnis von 92:8. Das daraus erhaltene Gemisch der enantiomeren Dimethylester besteht laut NMR-Analyse (in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur) und der spezifischen optischen Drehung in CCl_4 aus *ent*-2b und 2b im Verhältnis von 11.8:1.
- [12] Die Chiralität-übertragende Cyclopropanierung hat sich bis jetzt bei der Herstellung des Synthesebausteins 2c (und 4a im Verhältnis von 98:2 [6]), 5 (und 2d im Verhältnis von 92:8) oder 2e (und 4b im Verhältnis von 84:16 [13]) bewährt.
- [13] G. Quinkert, H.-G. Schmalz, E. Walzer, S. Groß, G. Dürner, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 98 (1986) 732; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 732.
- [14] Alle in dieser Zuschrift genannten neuen chemischen Verbindungen sind durch korrekte Elementaranalysen und umfangreiche spektroskopische Daten belegt.

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, ein neuer Elektron-Donor mit ungewöhnlichen Eigenschaften**

Von Karin Elbl, Claus Krieger und Heinz A. Staab*

1,4-Bis(dimethylamino)benzol 1 ist wegen seiner großen Donor-Stärke einer der bestuntersuchten Elektron-Donoren der Organischen Chemie, dessen Oxidation zu den

„Wursters-Blau“-Salzen seit mehr als 100 Jahren bekannt ist^[2]. Auch 1,2-Bis(dimethylamino)benzol 2 wurde bereits im vorigen Jahrhundert beschrieben^[3]. Um so überraschender ist, daß 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol 3, das die Strukturelemente von 1 und 2 kombiniert, offenbar bis heute nicht dargestellt worden war, obwohl 1,2,4,5-Tetraaminobenzol – ebenfalls seit 100 Jahren – eine besonders leicht zugängliche Verbindung ist^[4]. 3 interessierte uns wegen seiner erwarteten Donor-Eigenschaften, aber auch im Zusammenhang mit Untersuchungen von Verbindungen mit räumlich benachbarten Dimethylamino-Gruppen, die als „Protonenschwämme“ bekannt wurden^[5].



Konventionelle Methoden^[6] ermöglichten keine Permethylierung von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, doch konnte diese erreicht werden, als das Tetrahydrochlorid nach Borch und Hassid^[7] in Acetonitril mit 36.5proz. wäßriger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von $\text{Na}[\text{B}(\text{CN})\text{H}_3]$ unter Argon umgesetzt wurde. Sublimation ergab analysenreines 3 in farblosen Kristallen ($\text{Fp} = 95^{\circ}\text{C}$, 27% Ausbeute). Durch Oxidationsmittel wie Luftsauerstoff, Brom oder Iod wird 3 in Lösung leicht unter Grünfärbung oxidiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 3 (CDCl_3 , 360 MHz) weist erwartungsgemäß nur zwei Singulets bei $\delta = 2.76$ (24H) und 6.56 (2H) auf. Das Massenspektrum [m/z 250 (100%, M^+), 235 (6), 220 (12), 125 (3, M^{2+})] entspricht der Struktur. IR-Absorptionen [$\tilde{\nu} = 2980$ (m), 2940 (m), 2820 (m), 2790 (m), 1510 (s) cm^{-1} ; KBr] und UV-Spektrum [λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 320 (3.68), 278 (3.85), 242 (4.32) nm; Acetonitril] stützen ebenfalls die angenommene Struktur.

Die Cyclovoltammetrie weist 3 als einen sehr starken Elektron-Donor aus. Unter den in der Legende von Abbildung 1 angegebenen Bedingungen sind die beiden ersten Oxidationsschritte nicht trennbar und entsprechen $E_{\text{ox}} = -0.266$ V. Ein drittes Elektron wird, ebenfalls reversibel, bei $E_{\text{ox}} = +1.266$ V abgegeben. Unter analogen Meßbedingungen wurden für 1 das erste Oxidationspotential, das der Radikalkation-Bildung von Wursters Blau entspricht, zu $E_{\text{ox}} = -0.206$ V und das zweite Oxidationspotential zu $E_{\text{ox}} = +0.378$ V bestimmt.

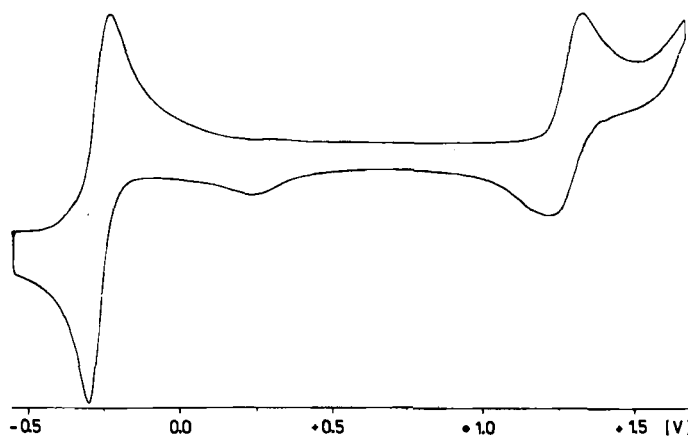
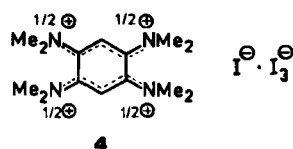


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von 3 [Acetonitril/0.1M Tetrabutylammoniumperchlorat, „Glassy Carbon Electrode“ gegen Ag/Ag^+ ; Ferrocen-Korrektur, $\nu = 220$ mV s $^{-1}$].

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. K. Elbl, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg

[**] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 42. Mitteilung. – 41. Mitteilung: [1].

Wird **3** in Acetonitril mit Iod versetzt, so scheiden sich aus dunkelgrüner Lösung metallisch glänzende, schwarz-violette Kristalle mit der Elementarzusammensetzung $C_{14}H_{26}N_4I_4$ aus, die sich aus Acetonitril umkristallisieren lassen: $F_p = 272^\circ C$ (ab $195^\circ C$ Iodentwicklung). Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den von **1** abgeleiteten „Wursters-Blau“-Salzen diamagnetisch (ESR, Acetonitril). Im 1H -NMR-Spektrum ($[D_6]DMSO$, 360 MHz) werden wie bei **3** zwei Singulets beobachtet, die aber mit $\delta = 3.34$ (24 H) und 5.85 (2 H) im Vergleich zu **3** ($\delta = 2.76$ bzw. 6.56) bemerkenswert verschoben sind. Das Elektronenspektrum (in Acetonitril) zeigt eine langwellige Absorptionsbande bei 573 nm ($\lg \epsilon = 3.38$) sowie weitere Banden bei 368 und 290 nm ($\lg \epsilon = 4.46$ bzw. 4.74). Alle Daten sind mit der Struktur **4** in Einklang; sie enthält ein Dikation von **3** mit zwei mesomeren π -Elektronensystemen, die vinylogenen Amidinium-Einheiten^[8] entsprechen.



Daß tatsächlich dem Produkt der Reaktion von **3** mit Iod die Struktur **4** zukommt, in der das Dikation von **3** als Iodid-triiodid vorliegt, wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[9]. Bei den Bindungslängen im Sechsring (Abb. 2a) fällt auf, daß $C(1)-C(1')$ und $C(1)-C(1k)$ nahezu Einfachbindungslänge haben. Die vier anderen C-C-Bindungslängen zeigen einen mesomeren Bindungsausgleich zwischen Einfach- und Doppelbindungen an. Mesomeren Bindungssystemen des Polymethin-Typs entspricht auch, daß die C-N-Abstände gegenüber C-N-Einfachbindungen

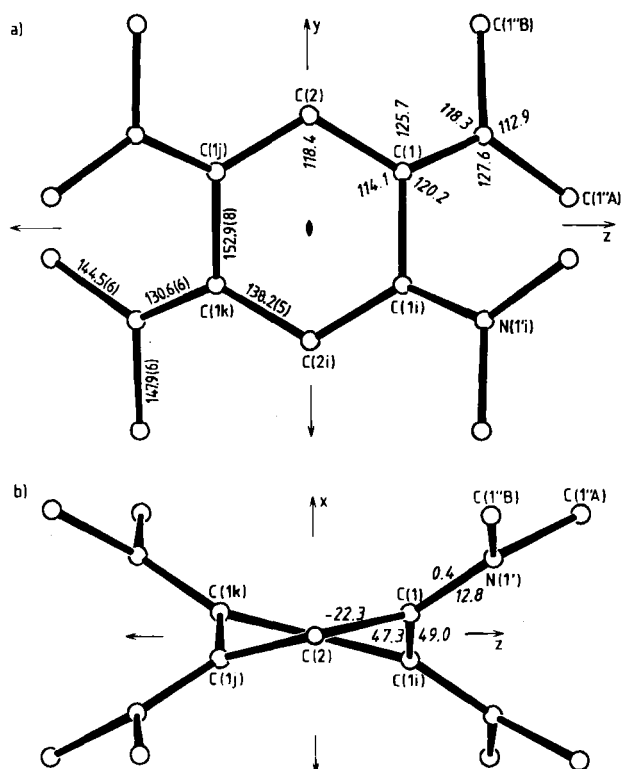


Abb. 2. Struktur des Dikation-Teils von **4**; a) Aufsicht, b) Seitenansicht, mit Bindungslängen [pm] sowie Bindungs- und Torsionswinkeln (in Kursivschrift) [°]. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.

stark verkürzt sind. Die Seitenansicht (Abb. 2b) läßt erkennen, daß die beiden mesomeren, jeweils angenähert planaren π -Elektronen-Systeme gegeneinander stark geneigt sind, so daß der Sechsring in Twist-Anordnung vorliegt. Diese Konformation, die durch die Aufhebung der Aromatizität des Sechsrings ermöglicht wird, führt zu einer weitgehend spannungsfreien Struktur.

Im Kristallgitter von **4** sind die organischen Dikationen mit Iodid- und Triiodid-Ionen als Gegenionen koordiniert. Die Gitterpackung in der Projektion auf die a,b -Ebene zeigt Abbildung 3. Die Iodid-Ionen sind hier durch die in der c -Achse davor liegenden Triiodid-Einheiten verdeckt.

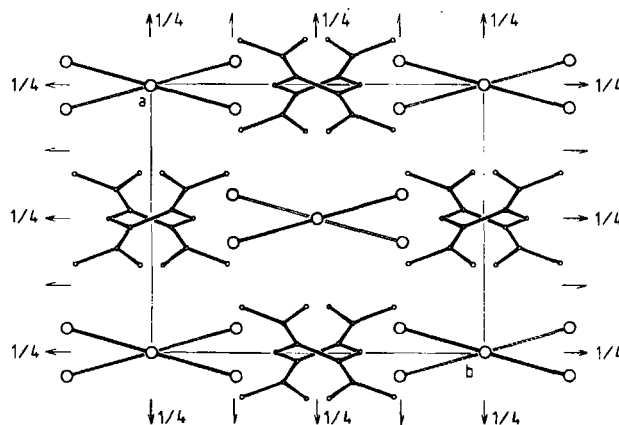
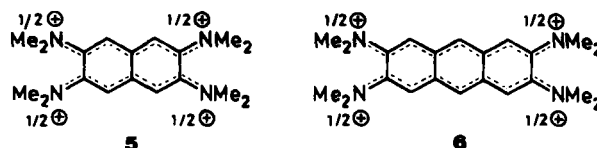


Abb. 3. Gitterpackung von **4** in der Projektion auf die a,b -Ebene.

Erste Ergebnisse über Donor-Eigenschaften von **3** zeigen, daß aufgrund der besonderen Elektronenstruktur des Dikations ein starker Zwei-Elektronen-Donor vorliegt, dessen Komplexierung mit Acceptoren auch unter dem Gesichtspunkt einer von **1** und anderen konventionellen Donoren abweichenden Komplex-Stöchiometrie interessiert. So wurde aus **3** mit Tetracyanidinomethan (TCNQ) in Acetonitril ein 1:2-Komplex (glänzende violette Nadeln, $F_p = 213^\circ C$, Zers.) erhalten. Leitfähigkeitsmessungen (Einkristall, Vierkontakt-Methode) ergaben für diesen Komplex $\sigma \sim 10^{-1} (\Omega\text{ cm})^{-1}$; die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt, daß es sich um einen typischen Halbleiter handelt^[10].

Das von **3** abgeleitete Dikation **4** kann als Grundtyp einer Reihe vinyloger Dikationen aufgefaßt werden, zu denen **5** und **6** gehören. Die Möglichkeit, **5** und **6** aus den entsprechenden, bisher unbekannten Tetrakis(dimethylamino)-Derivaten des Naphthalins und Anthracens zu erhalten, wird zur Zeit untersucht.



Eingegangen am 30. Juni 1986 [Z 1840]

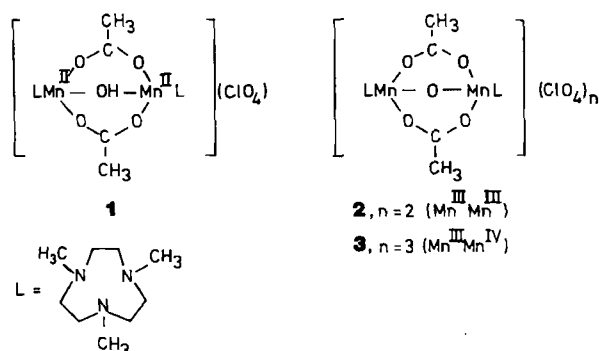
- [1] H. Bauer, J. Briaire, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6175.
- [2] C. Wurster, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 12 (1879) 522, 2071; C. Wurster, E. Schobig, *ibid.* 12 (1879) 1807; zur Struktur als Radikalkationen-Salze siehe auch R. Kuhn, H. Katz, *Z. Angew. Chem.* 46 (1933) 478.
- [3] O. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 25 (1892) 2826.
- [4] R. Nietzki, E. Hagenbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 20 (1887) 328; R. Nietzki, *ibid.* 20 (1887) 2114; R. Nietzki, E. Müller, *ibid.* 22 (1889) 440; P. Ruggli, R. Fischer, *Helv. Chim. Acta* 28 (1945) 1270.

- [5] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 451; zit. Lit.
- [6] S. Hünig, H. Quast, W. Brenninger, E. Frankenfeld, *Org. Synth. Coll. Vol. V* (1973) 1018; H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* 1972, 558.
- [7] R. F. Borch, A. I. Hassid, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1673.
- [8] Vgl. H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 323, 639; S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1029; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 984.
- [9] Kristallstrukturdaten von 4: orthorhombisch, Raumgruppe *Ibam*; $a = 875.5(4)$, $b = 1109.8(5)$, $c = 2311.2(7)$ pm; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.242 \text{ g cm}^{-3}$; 1456 gemessene, 1040 als beobachtet eingestufte Reflexe mit $I \geq 1.96\sigma(I)$; $R = 0.039$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51986, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Wir danken Priv.-Doz. Dr. D. Schweitzer für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Zweikernige Mangan(II,III,IV)-Modellkomplexe für das aktive Zentrum des Metalloproteins Photosystem II: Darstellung, Magnetismus und Kristallstruktur von $[\text{LMn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{L} = \text{N,N',N''}$ -Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)

Von Karl Wieghardt*, Ursula Bossek, Jacques Bonvoisin, P. Beauvillain, Jean-Jacques Girerd, Bernhard Nuber, Johannes Weiss und Jürgen Heinze

Obwohl lange bekannt ist, daß Mangan als essentielles Spurenelement in grünen Pflanzen und Algen im aktiven Zentrum des membrangebundenen Metalloproteins Photosystem II an der lichtgetriebenen Oxidation von Wasser zu Sauerstoff beteiligt ist, ist über die Struktur des aktiven Zentrums relativ wenig bekannt^[1]. Aus EXAFS- und ESR-Untersuchungen wurde geschlossen, daß zwei (oder vier)^[2a] Manganatome pro Metalloproteinmolekül vorhanden sind^[2], daß ein $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstand von etwa 2.7 Å vorliegt und daß nur leichte Donoratome (N, O) die erste Koordinationssphäre bilden. Die Oxidationsstufe dieser Manganzentren variiert beim Durchlaufen der fünf Kok-Zustände ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_4$) zwischen +II und +IV^[3]. Die Chemie zweikerniger Mangankomplexe mit Mangan(II,III,IV) und O,N-Donorliganden wird seit einiger Zeit intensiv studiert,



[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum-Querenburg
Dr. J.-J. Girerd, J. Bonvoisin, P. Beauvillain
Laboratoire de Spectrochimie des Elements de Transition
Université de Paris-Sud
Batiment 420, F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)
Prof. Dr. J. Weiss, Dr. B. Nuber
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
Priv.-Doz. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

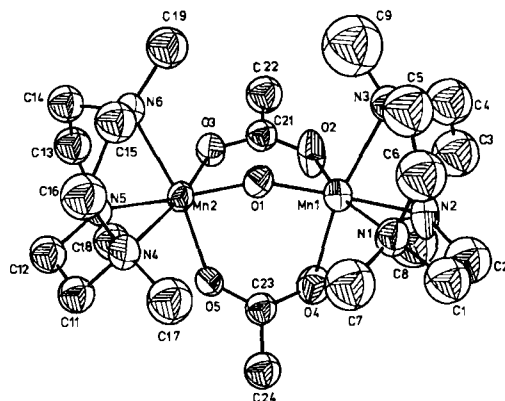


Abb. 1. Struktur des Komplexkations von 3 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1-O1 1.826(6), Mn1-O2 1.948(6), Mn1-O4 1.999(6), Mn1-N1 2.089(8), Mn1-N2 2.133(8), Mn1-N3 2.141(8), Mn2-O1 1.814(6), Mn2-O3 2.000(5), Mn2-O5 1.951(7), Mn2-N4 2.131(6), Mn2-N5 2.117(8), Mn2-N6 2.099(9), Mn1...Mn2 3.230(3); Mn2-O1-Mn1 125.1(3) [9].

um strukturelle, magnetische und spektroskopische Eigenschaften von Modellkomplexen mit denen des aktiven Zentrums des Metalloproteins zu vergleichen^[4]. Wir berichten hier über die Darstellung von 1^[5], einem neuen zweikernigen Mn^{II} -Komplex, sowie über dessen Oxidationsprodukte, den Mn_2^{III} -Komplex 2^[6], den gemischtvalenten $\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex 3 und einen Mn_2^{IV} -Komplex.

Im Kation von 1 sind zwei Mn^{II} -Zentren durch eine μ -Hydroxo- und zwei symmetrische μ -Acetato-Brücken miteinander verknüpft. Das IR-Spektrum zeigt eine scharfe Bande bei 3620 cm^{-1} ($\nu(\text{OH})$ -Valenzschwingung). Aus Messungen der molaren Suszeptibilität zwischen 98 und 293 K wurde eine Spinaustauschkopplungskonstante J von -9 cm^{-1} für die beiden high-spin- Mn^{II} -Zentren ermittelt ($H = 2JS_1 \cdot S_2$ mit $S_1 = S_2 = 5/2$; $g = 2.0$; TUP = 0). Diese schwache antiferromagnetische Kopplung ähnelt der für den isostrukturellen Eisen(II)-Komplex ($J = -14 \text{ cm}^{-1}$)^[7]. Das Cyclovoltammogramm von 1 in Acetonitril (0.1 M Tetrabutylammonium(TBA)-hexafluorophosphat) zeigt einen reversiblen Einelektronenübergang bei 0.61 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE). Es entsteht der gemischtvalente $\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex, der bisher nicht isoliert werden konnte.

Der bereits von uns beschriebene $\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplex 2^[6] konnte elektrochemisch durch eine reversible Einelektronenoxidation in den gemischtvalenten $\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplex 3 überführt werden ($E_{1/2} = 0.585 \text{ V}$ ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}$, Acetonitril)). Es ist uns nun gelungen, diese Oxidation chemisch durchzuführen und den Komplex 3 kristallin zu isolieren^[8].

Abbildung 1 zeigt die Struktur des gemischtvalenten Kations von 3^[9]. Das Komplexkation enthält keine kristallographischen Symmetrieelemente. Die sich entsprechenden Mn-O- und Mn-N-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen an beiden Manganzentren gleich – anders als bei $[(\text{bpy})_4\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$, in dem ein $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{d}^4\text{-high-spin})$ - und ein $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{d}^3)$ -Ion signifikant unterschiedliche Mn-O- und Mn-N-Abstände haben, in dem also lokalisierte Valenzen vorliegen^[10]. Wegen starker Fehlordnung der Perchlorat-Ionen ist die Genauigkeit der Kristallstrukturanalyse von 3 allerdings nicht ausreichend, um eine Delokalisierung der Valenzen der Manganzentren zweifelsfrei zu belegen.

Abbildung 2 zeigt die Elektronenspektren von 2 und 3 in Acetonitril. Interessanterweise tritt bei 3 noch eine breite, in Abbildung 2 nicht erkennbare Intervallenzbande bei $\lambda = 1400 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Messungen der magnetischen Suszeptibilität an kristallinem 3 zwischen 5