

- [5] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 914–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 912–913; G. Knörzer, H. Seyffert, W. Siebert, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1136–1138; G. Gabbert, W. Weinmann, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1670–1672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1603–1605; G. Gabbert, H. Pritzkow, M. Kaschke, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1363–1368.
- [6] G. E. Herberich, H. Obst, H. Mayer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 975–976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 969–970, zit. Lit.; M. Bühl, P. von R. Schleyer, M. A. Ibrahim, T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2466–2471.
- [7] P. Willershausen, G. Schmidt-Lukasch, C. Kybart, J. Allwohn, W. Massa, M. L. McKee, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1417–1420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1384–1386.
- [8] GIAO-MP2: a) J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614; b) J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629–3643. Das Verfahren wurde in ACESII implementiert (ACESII, ein ab-initio-Programmsystem: J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, Quantum Theory Project, University of Florida, FL, **1991**, **1992**). Die Abkürzung tzp steht für Triple-Zeta-Plus-Polarization-Basisätze: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [9] MP2 (fc)/6-31G*-Geometrien, berechnet mit Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defress, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **1992**.
- [10] Kristallstrukturbestimmung: farblose Kristalle von **2a** ($C_{34}H_{60}B_2Si_3$) wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) bei $-60^\circ C$ mit $CuK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) untersucht. Kristallabmessungen $0.6 \times 0.5 \times 0.5$ mm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 1166.9(2)$, $b = 1240.4(2)$, $c = 1348.1(3)$ pm, $\alpha = 76.81(3)^\circ$, $\beta = 83.68(3)^\circ$, $\gamma = 72.54(3)^\circ$, $V_{\text{cell}} = 1810.4 \times 10^{-30}$ m³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.054$ g cm⁻³; im Bereich $2\theta \leq 120^\circ$ wurden insgesamt 5665 Reflexe mit ω -Scans gemessen; alle 5357 unabhängigen Reflexe wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 13.3$ cm⁻¹). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F_o^2 mit voller Matrix verfeinert. Ein Teil der H-Atome, darunter H 1, konnte aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden, der Rest wurde berechnet; alle wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend mitberechnet. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Damit resultiert $wR_2 = 0.1414$ entsprechend einem konventionellen $R = 0.049$ für 5062 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Die maximale Restelektronendichte betrug 0.36 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58380 angefordert werden.
- [11] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [12] Die hier angegebenen B-B-Abstände für **7** und **8** wurden auf dem gleichen Niveau berechnet wie die Geometrien von **2u** und **2u'**.
- [13] D. S. Jones, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3133–3134: $d(B-B) = 176$ pm.
- [14] L. A. Curtiss, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 4313–4319: $d(B-B) = 145.9$ pm.
- [15] Ausgehend von **A** ist die Wechselwirkung, die zur Methylbrücke in **2d** führt, γ -agostisch.

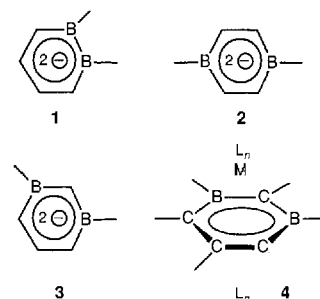
Ein 1,3-Diboratabenzol**

Christian Balzareit, Heinz-Jürgen Winkler,
Werner Massa und Armin Berndt*

Während Derivate des 1,2- und des 1,4-Diboratabenzols **1** bzw. **2** lange bekannt sind^[1, 2], wurde 1,3-Diboratabenzol **3** bisher nur in Form von π -Komplexen **4** mit Übergangsmetallen ($M = Co, Fe$) erhalten^[3, 4]. Wir stellen hier die erste Dilithiumverbindung **3a** eines 1,3-Diboratabenzols vor.

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. C. Balzareit, Dipl.-Chem. H.-J. Winkler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. +6421/28-8917

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



3a ist das einzige Produkt der Reduktion des Tetracarbahexaborans **5** mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF). Von siedendem 1,2-Dibrommethan wird **3a** zu **5** oxidiert. Für die zu **3a** und **5** isoelektronischen zwei- bzw. dreidimensionalen Arene^[5] **6** bzw. **7**^[6] ($R = \text{Alkyl}$) sind direkte Redoxumwandlungen ineinander nicht bekannt.

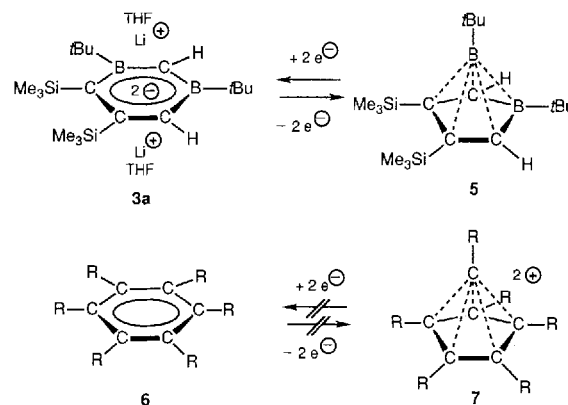
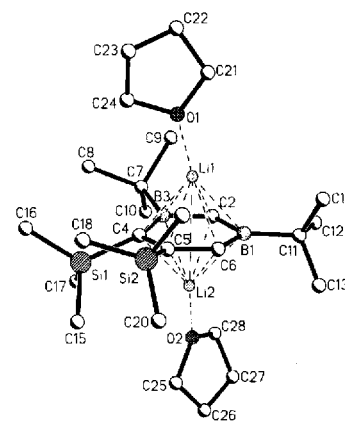


Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3a** im Kristall^[7]. Die von je einem THF-Molekül koordinierten Lithium-Ionen befinden sich – wie die Tetramethylethylendiamin(TMEDA)-koordinier-

Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Wichtige Abstände [pm], die nicht durch die Fehlordnung der Gruppen an B3 und C5 verfälscht sind, und Winkel $[\circ]$: B1–C2 152.5(6), B1–C6 151.5(6), Li1–B1 232.9(8), Li2–B1 227.7(8), Li1–C2 222.1(8), Li2–C2 223.7(8), Li1–C6 221.9(8), Li2–C6 221.9(8), Li1–C4 233.6(8), Li2–C4 218.6(8); C2–B3–C7 110.9(3), C7–B3–C4 125.3(3), C6–C5–Si2 109.9(3), Si2–C5–C4 127.0(3); C7–B3–C4–Si1 37.0(5), Si1–C4–C5–Si2 –38.9(5).



ten Lithium-Ionen der Dilithiumverbindung des 1,2-Diboratabenzols, **1a**^[1], – oberhalb und unterhalb des Zentrums des nahezu planaren Sechsrings (maximale Abweichung von der besten Ebene 6.1(4) pm; Abstände Li1–Ebene 170.3, Li2–Ebene 166.6 pm). Die Struktur weist allerdings eine Lagefehlordnung auf, bei der eine alternative Anordnung des Moleküls durch eine Vertauschung der *t*Bu-B3- und der Me₃Si-C5-Einheit beschrieben werden kann. Abbildung 1 und die geometrischen Angaben

beziehen sich auf die zu 59% vorliegende Anordnung. Die *ortho*-ständigen Trimethylsilyl- und *tert*-Butylgruppen weichen sich durch Winkelverzerrungen an B3 und C5 sowie durch Verdrehungen an den Bindungen B3–C4 und C4–C5 aus. Die Li–B1-Abstände, die durch die Fehlordnung nicht verfälscht werden, sind deutlich kleiner (227.7 und 232.9 pm) als in **1a** (247.1 und 255.3 pm). Die C–B1-Bindungen im Ring sind mit 151.5 und 152.2 pm ähnlich kurz wie in **1a** (150.5 pm), die übrigen Abstände im Ring wegen der Fehlordnung nicht zu interpretieren.

Die Lagen der Signale der Boratome im ^{11}B -NMR-Spektrum (Tabelle 1) von **3a** sind mit $\delta = 40$ und 46 im Bereich, der für

Tabelle 1. Einige physikalische Daten von **3a**, **5**, **12**, **13** und **15**.

3a: farblose Kristalle, Schmp. 179–183 °C, Ausbeute NMR-spektroskopisch quantitativ, 60% isoliert. – ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 0.20$, 0.21 (je s, je 9 H; SiMe_3), 0.95, 1.05 (je s, je 9 H; *t*Bu), 5.88, 6.57 (je s, je 1 H; BCH); ^{13}C -NMR (75 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4.8$, 8.3 (je q, je 3 C, SiMe_3), 32.8, 35.1 (je q, je 3 C, *t*Bu), 115.9 (br. d, 1 C, B_2CH , $^1J(\text{C}, \text{H}) = 120$ Hz), 118.0 (br. s, 1 C, SiCB), 123.8 (br. d, 1 C, BCH, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 136$ Hz), 160.9 (s, 1 C, CSI); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = 4.0$, 7.4 (je 3 C; SiMe_3), 20.8, 24.4 (je 1 C; CMe_3), 32.0, 34.2 (je 3 C; *t*Bu), 114.1 (br., 1 C; B_2CH , $^1J(\text{C}, \text{H}) = 120$ Hz), 117.0 (1 C; SiCB), 122.8 (1 C; BCH, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 136$ Hz), 160.2 (1 C; CSI); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 40$, 46.

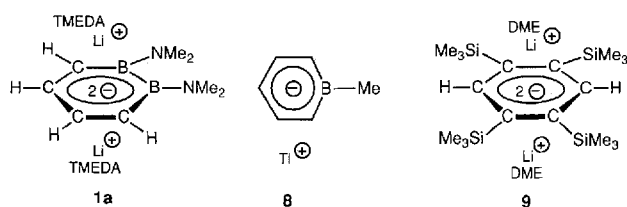
5: gelbe Kristalle, Schmp. 138 °C, Ausbeute quantitativ. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.35$ (s, 18 H; SiMe_3), 0.72, 1.11 (je s, je 9 H; *t*Bu), 4.67 (s, 2 H; CHB); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.3$ (q, 6 c; SiMe_3), 31.1, 33.3 (je q, je 3 C; *t*Bu), 95.3 (br. d, 2 C; CHB, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 159$ Hz), 115.4 (s, 2 C; CSI); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -42$, 28.

12: gelbes Öl, Ausbeute NMR-spektroskopisch quantitativ. – ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , –40 °C): $\delta = 0.05$, 0.07, 0.14 (je s, je 9 H; SiMe_3), 0.94, 1.10 (je s, je 9 H; *t*Bu), 7.42 (s, 1 H; $\text{sp}^2\text{-CH}$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , –30 °C): $\delta = -0.2$, 2.4, 3.7 (je q, je 3 C, SiMe_3), 20.4, 23.5 (je br. s, je 1 C; CMe_3), 27.8, 30.1 (je q, je 3 C; *t*Bu), 29.4 (s, 1 C; CSI), 53.6 (br. s, 1 C; CB), 153.3 (d, 1 C; CH-Vierring), $^1J(\text{C}, \text{H}) = 168$ Hz), 185.7 (s, 1 C; CSI-Vierring); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 45$, ca. 80.

13: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 5 °C): $\delta = 0.09$, 0.21, 0.31, 0.32 (je s, je 9 H, SiMe_3), 0.92, 1.00 (je s, je 9 H; *t*Bu), 6.40, 7.31 (je s, je 1 H; $\text{sp}^2\text{-CH}$); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 5 °C): $\delta = 2.0$, 2.2, 5.5, 5.8 (je 3 C; SiMe_3), 30.3, 30.35 (je 3 C; *t*Bu), 41.4 (1 C; CSI), 65.7 (br., 1 C; CB), 137.3, 155.3 (je 1 C; $\text{sp}^2\text{-CSi}$), 145.6, 146.5 (je 1 C; $\text{sp}^2\text{-CH}$); ^{11}B -NMR (96 MHz, Pentan, 25 °C): $\delta = 70$, 79.

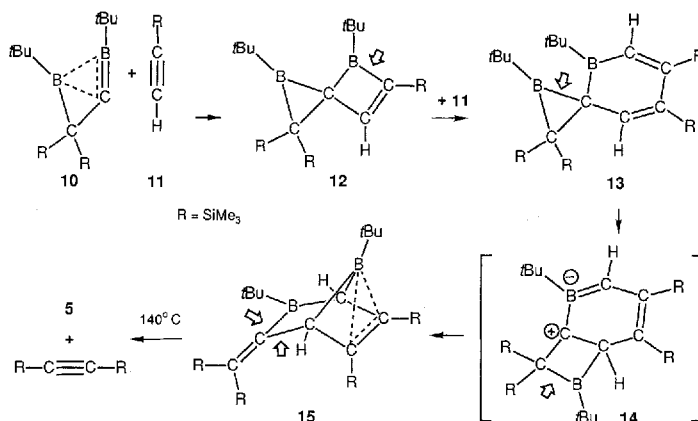
15: gelbe Kristalle, Schmp. 120 °C (Umwandlung in **5**), Ausbeute 90%. – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 0.00$, 0.26, 0.32, 0.36 (je s, je 9 H; SiMe_3), 0.83, 1.12 (je s, je 9 H; *t*Bu), 3.00, 3.56 (je s, je 1 H; BCH); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 1.4$, 1.7, 2.7, 3.2 (je q, je 3 C; SiMe_3), ca. 15, ca. 25 (je sehr br. s, je 1 C; CMe_3), 30.4, 31.8 (je q, je 3 C; *t*Bu), 53.7, 60.1 (je br. d, je 1 C; CHB, $^1J(\text{C}, \text{H}) = 146$ bzw. 145 Hz); 135.2 (s, 1 C, CSI), 145.8, 149.1 (je br. s, je 1 C; $\text{sp}^2\text{-CSi}$), 181.4 (br. s, 1 C; $\text{sp}^2\text{-CB}$); ^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = -9$, 67.

trikoordinierte Boratome mit negativer π -Ladung charakteristisch^[8] ist (vgl. $\delta(^{11}\text{B}) = 37.5$ in **8**^[9]). Die Ring-C-Atome sind in **3a** mit $\delta(^{13}\text{C}, 125 \text{ MHz}, -30^\circ\text{C}) = 114.1$ (C2), 117.0 (C6), 122.8 (C4) und 160.2 (C5) stärker entschirmt als in **1a** ($\delta(^{13}\text{C}) = 104.6$ und 108.5), in dem die Boratome wegen der Aminosubstituenten weniger negative Ladung aus dem Ring übernehmen können. Die Lage der Signale der Lithium-Ionen im ^7Li -NMR-Spektrum von **3a** ähnelt mit $\delta = -5.8$ der im Spektrum des 6 π -Arens Cyclopentadienyllithium ($\delta(^6\text{Li}) = -6.3$ ^[10], vgl. dagegen $\delta(^7\text{Li}) = +10.7$ im 8 π -Elektronensystem **9**^[11] (DME = 1,2-Dimethoxyethan)). Auch nach Zuga-



be von [12]Krone-4 bleibt **3a** als Kontakt-Ionenpaar erhalten ($\delta(^7\text{Li}) = -5.2$).

Das Carboran **5** wurde wie folgt erhalten: Die Umsetzung des Methyleneborans **10**^[12] mit Trimethylsilylacetylen **11** führt über die NMR-spektroskopisch in Lösung eindeutig charakterisierten Diborasprioverbindungen **12** und **13**^[13] zum Bicyclus **15**. (Die sich lösenden Bindungen sind jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet.) Zwischenprodukt der spontanen Umwandlung von **13** in **15** dürfte der σ -Komplex **14** einer intramolekularen elektrophilen Substitution^[14] sein. Nach der Öffnung der Si_2C -B-Bindung in **14** liefert der Angriff des dann exocyclischen Boratoms am $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atom des Sechsrings, das ein H-Atom trägt, die Verbindung **15**.



15, dessen Struktur im Kristall Abbildung 2 zeigt, weist die seltene^[15,16] Dihomoboriren-Struktur auf, worauf auch die Abschirmung des Boratoms ($\delta(^{11}\text{B}) = -9$) hindeutet, das

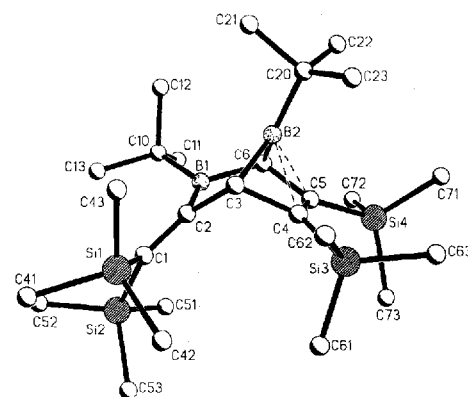


Abb. 2. Struktur von **15** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: C1–C2 136.3(7), B1–C2 159.7(8), B1–C6 152.0(8), B2–C4 187.2(9), B2–C5 188.0(9), C4–C5 137.5(7); B1–C2–C1 134.0(6), C1–C2–C3 125.2(5), B1–C2–C3 100.8(5), C2–B1–C6 109.5(5), B2–C3–C4 72.8(4), B2–C6–C5 72.7(4), B2–C3–C2 112.4(5), B2–C6–B1 98.8(5), C4–C5–Si4 130.8(5), C5–C4–Si3 132.0(4); Si3–C4–C5–Si4 0.4(9), C3–C2–C1–Si1 19.5(8), C3–C2–C1–Si2 –150.1(5), B1–C2–C1–Si1 –157.3(5), B1–C2–C1–Si2 33.1(9).

durch die SiC - CSi -Doppelbindung koordiniert. Beim Erhitzen auf 140 °C wandelt sich **15** unter Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)acetylen quantitativ in **5** um. Die Konstitution von **5** folgt aus den für Tetracarbahexaborane charakteristischen Lagen der Signale^[17] seiner Boratome im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta = 28$ und -42).

Eingegangen am 22. Juni 1994 [Z 7060]

- [1] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643.
- [2] G. E. Herberich, B. Heßner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3115–3127.
- [3] G. E. Herberich, B. Hessner, N. Klaff, H. Ohst, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 161–166, zit. Lit.
- [4] B. Deobald, J. Hauss, H. Pritzkow, D. Steiner, A. Berndt, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] Zur Konkurrenz zwischen zwei- und dreidimensionalen Arenen siehe H. Michel, D. Steiner, S. Woćadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 629–632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 607–610.
- [6] H. Hogeveen, P. W. Kwant, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 413–420; H. Hogeveen, E. M. G. A. van Kruchten, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1350–1353, zit. Lit.; H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1046–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 991–1003; K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 417–423.
- [7] Kristallstrukturbestimmungen: farblose Kristalle von **3a** und **15** wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD 4, Enraf-Nonius) bei -80°C mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 154.178\text{ pm}$) untersucht. – **3a**: $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Li}_2\text{Si}_2 \cdot 2\text{THF}$, Kristallabmessungen $0.6 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 972.2(2)$, $b = 1173.5(2)$, $c = 2890.7(6)\text{ pm}$, $\beta = 98.45(3)^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 3262.1 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 0.998\text{ g cm}^{-3}$; im Bereich $2\theta \leq 110^\circ$ wurden insgesamt 3994 Reflexe mit ω -Scans gemessen; die 3903 unabhängigen wurden nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; keine Absorptionskorrektur ($\mu = 11.0\text{ cm}^{-1}$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 mit voller Matrix verfeinert. Zur Berücksichtigung einer sich in Differenz-Fouriersynthesen zeigenden Fehlordnung wurde ein Splitatommodell aufgestellt, bei dem sich der B3-*t*Bu- eine C-SiMe₃-Einheit und an C5 umgekehrt der C5-SiMe₃-Einheit eine B-*t*Bu-Gruppe überlagert. Wegen der starken gegenseitigen Überlagerung wurde mit geometrischen Einschränkungen (restraints) der B-C- (160 pm) und Si-C-Bindungslängen (187 pm) verfeinert und die Temperaturfaktoren sich nahe kommander Atome gleichgesetzt. Dadurch wurde eine gute Konvergenz und eine maximale Restelektronendichte von $0.35\text{ e}\text{Å}^{-3}$ erreicht; der Anteil der alternativen Molekülanordnungen wurde zu 59.3 und 40.7% bestimmt. Ein Teil der H-Atome konnten aus Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet; sie wurden mit gruppenweise gemeinsam verfeinerten isotropen Temperaturfaktoren auf ihren Bindungspartnern reitend miteinander verfeinert. Für alle übrigen Atome, außer C7, wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Es resultierten $wR_2 = 0.2098$ für alle Reflexe, entsprechend einem konventionellen $R = 0.069$ für 2950 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$. – **15**: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Si}_4$, Kristallabmessungen $0.7 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 928.9(2)$, $b = 1655.2(3)$, $c = 2154.4(4)\text{ pm}$, $\beta = 92.80(3)^\circ$, $V_{\text{EZ}} = 3308.5 \times 10^{-30}\text{ m}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 1.009\text{ g cm}^{-3}$; im Bereich $2\theta \leq 110^\circ$ wurden insgesamt 4461 Reflexe mit ω -Scans gemessen; von den 4157 unabhängigen wurden 4154 Reflexe nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die weiteren Rechnungen verwendet; die weitere Behandlung analog zu **3a** führte zu $wR_2 = 0.1955$, entsprechend $R = 0.064$ für 2123 Reflexe mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ und einer maximalen Restelektronendichte von $0.34\text{ e}\text{Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58435 angefordert werden.
- [8] M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2541–2542; M. Pilz, J. Allwohn, P. Willershausen, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1030–1032.
- [9] G. E. Herberich, H. J. Becker, C. Engelke, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 265–270; Kristallstruktur eines Boratabenzols: G. Herberich, B. Schmidt, U. Englert, T. Wagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 2891–2893.
- [10] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigl, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8776–8789, zit. Lit.
- [11] A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7081–7082.
- [12] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1034–1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 985–1009, zit. Lit.
- [13] Die Trimethylsilylgruppen stehen in **13** an benachbarten C-Atomen wie in **15**. Dies schließen wir aus Fernkopplungen $^3J(^{13}\text{C}, \text{H})$ von 9 und 11 Hz der sp^2 -C-Atome in **13**, die keine Protonen tragen. Die 1,3-Stellung der SiMe₃-Gruppen in der **13** entsprechenden Verbindung mit Duryl- statt *tert*-Butylgruppen ist durch eine Kristallstruktur gesichert [14].
- [14] C. Balzer, C. Kybart, H.-J. Winkler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1579–1581; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1487–1489.
- [15] P. J. Fagan, E. G. Burns, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2979–2980; P. J. Fagan, unveröffentlicht, zitiert in [16].
- [16] J. M. Schulman, R. L. Disch, P. von R. Schleyer, M. Bühl, M. Bremer, W. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7897–7901.
- [17] B. Wrackmeyer, G. Kehr, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1497–1506, zit. Lit.

Biomimetische Modelle für das photosynthetische Reaktionszentrum: ein kovalent mit einem redoxaktiven Kronenether verknüpftes Porphyrin**

Licheng Sun, Jörg von Gersdorff, Dominique Niethammer, Peizhu Tian und Harry Kurreck*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Bei der Untersuchung der in den Primärprozessen der Photosynthese ablaufenden lichtinduzierten Elektronentransfer(ET)-Reaktionen wird die Abhängigkeit der hohen Effizienz der Ladungstrennung von Struktur und Redoxpotential der Pigmente, deren relativer Anordnung zueinander und der umgebenden Proteinmatrix intensiv diskutiert^[1]. Maßgeschneiderte, kovalent mit Chinonen verknüpfte Porphyrine (P-Q's), haben sich als geeignete biomimetische Modelle erwiesen, mit deren Hilfe es möglich ist, die einzelnen Parameter gezielt zu variieren^[1, 2]. In jüngerer Zeit wird darüber hinaus versucht, zu wohldefinierten stereochemischen Beziehungen zwischen Donator und Acceptor über nichtkovalente, supramolekulare Strukturen, beispielsweise unter Verwendung des Watson/Crick-Basenpaar-konzeptes, zu gelangen^[3]. Ein anderer Weg besteht in der Verwendung von Kronenethern als photoaktiven Makrocyclen. So konnten J. M. Lehn et al. durch Bestrahlen eines mit Ag-Ionen beladenen Porphyrin-Kronenethers einen ET vom Porphyrin zum Silber mit nachfolgendem Ausstoßen von elementarem Silber aus der Krone nachweisen^[4]. Mit optischen und EPR-spektroskopischen Methoden wurden auch Dimerisierungen und Komplexierungen von Gegenionen an Porphyrin-Kronenethern untersucht^[5], die jedoch nicht redoxaktiv waren.

Um zwei der den ET in P-Q's bestimmende Parameter, das Reduktionspotential des Chinonacceptors und die Reorganisationsenergie^[1], an einer ansonsten unveränderten Spezies modellieren zu können, haben wir Verbindung **1a** synthetisiert, deren Acceptor-Fragment kürzlich publizierten, redoxaktiven Kronenetherchinonen (KEC) ähnelt^[6] (Schema 1). **1a** enthält eine flexible (CH₂)₄-Brücke, die es ermöglichen sollte, daß das Molekül bei Einbau in anisotrope Medien, z.B. inverse Micellen oder flüssige Kristalle, eine energetisch günstige und damit definierte Vorzugskonformation einnimmt. Die Medien sollen dabei die Funktion der Proteinmatrix im photosynthetischen Reaktionszentrum simulieren. Entscheidende Syntheseschritte sind die oxidativ-decarboxylierende C,C-Knüpfung der künftigen Tetramethylenbrücke an das KEC (**2** → **3**)^[7], die Diisobutylaluminiumhydrid(DIBALH)-Reduktion des Hydrochinon-esters zum Aldehyd (**4** → **5**)^[8] und schließlich die für den Aufbau *meso*-substituierter Porphyrine bewährte Eintopf-Porphyrinsynthese des Aldehyds mit Benzaldehyd und Pyrrol nach Lindsey et al.^[9] (**5** → **1a**)^[10].

Nach den Literaturdaten für das 2,5-dimethylsubstituierte KEC-Derivat von **2**^[6] war zu erwarten, daß Alkalimetall-Ionen, z.B. Na⁺, in die Krone sowohl der Vorstufen als auch des Zielmoleküls **1a** eingebaut werden. In der Tat konnten wir mit der EPR-Spektroskopie^[11] an dem Semichinonderivat von **1b** nach Beladen der Krone mit Na⁺-Ionen Veränderungen der Kopp-

* Prof. Dr. H. Kurreck, Dr. L. Sun, Dr. J. von Gersdorff, D. Niethammer, P. Tian
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, D-14195 Berlin
Telefax: Int. +30/838-4248

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 337 und Normalverfahren) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. L. Sun dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.