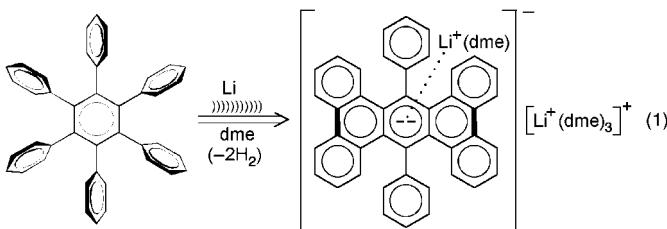


- [6] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. W. Ashizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- [7] a) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402; b) O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295–296.
- [8] a) F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413–2414; b) S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127–2129.
- [9] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1895–1898.
- [10] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725–1727.
- [11] R. Robin, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Huskiness, J. Liu, *Supramolecular Architecture (ACS Symp. Ser.* **1992**, *499*, Kap. 19).
- [12] a) M.-L. Tong, X.-M. Chen, X.-L. Yu, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 5–6; b) M.-L. Tong, B.-H. Ye, J.-W. Cai, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2645–2649; c) M.-L. Tong, X.-M. Chen, B.-H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5278–5281.
- [13] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327–2329.
- [14] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281–287.
- [15] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792–795.
- [16] A. F. Wells, *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley-Interscience, New York, **1977**.
- [17] a) N. Yoshida, K. Ichikawa, *Chem. Commun.* **1997**, 1091–1092; b) N. Yoshida, H. Oshio, T. Ito, *Chem. Commun.* **1998**, 63–64.
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [19] R. Villanneau, A. Proust, F. Robert, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **1998**, 1491–1492.
- [20] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [21] G. K. H. Shimizu, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, D. D. M. Wayner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1407–1409.
- [22] a) M. A. Omary, T. R. Webb, Z. Assefa, G. E. Shankle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1380–1386; b) P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 175–201.
- [23] Allgemeine Angaben zur Röntgenstrukturanalyse: Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$), $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})=8.24$ bzw. 8.64 cm^{-3} bei **1** bzw. **2**. $T=293 \text{ K}$. Siemens-R3m-Diffraktometer, ω -Scan ($4 \leq 2\theta \leq 52^\circ$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97)^[24] und Volle-Matrix-Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-97).^[25] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112414 und CCDC-112415 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).
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for X-ray Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for X-ray Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.

Die Li⁺-initiierte zweifache Dehydrierung und C-C-Verknüpfung von Hexaphenylbenzol zum Dilithium-Salz des 9,10-Diphenyl-tetrabenzo[a,c,h,j]anthracen-Dianions**

Hans Bock,* Zdenek Havlas,
Katayoun Gharagozloo-Hubmann und Mark Sievert

Strukturen von Molekülkristallen eignen sich vielfach als Ausgangspunkt für Energiehyperflächen-Berechnungen^[1] mit dem Ziel, wichtige Abschnitte mikroskopischer Reaktionspfade aufzudecken: Beispiele, welche die energetisch wichtige Kationensolvatation^[2] berücksichtigen, sind die reduktive Ringöffnung von Dibenzothiophen zum dimeren Natriumsulfid-Salz^[1c] und die reduktive C6/C6'-Azulen-Verknüpfung zum Solvens-umhüllten Kontaktionen-Tripel [(Diglyme₂Na⁺) ... -Azulen-Azulen- ... (Na⁺Diglyme₂)].^[1d] Hier berichten wir über die Ultraschall-aktivierte Umsetzung von Hexaphenylbenzol mit Lithiumpulver in 1,2-Dimethoxyethan (DME)^[3] unter zweifacher Dehydrierung und Bildung zweier zusätzlicher C-C-Bindungen [Gl. (1)].



Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 1)^[3] belegt, daß ein teils Solvens-getrenntes und teils Solvens-umhülltes Kontaktionen-Tripel des 9,10-Diphenyltetrabenzo[a,c,h,j]anthracen-Dianions entsteht, dessen dreifach DME-solvatisiertes Li⁺-Gegenkation und dessen einfach DME-solvatisiertes Kontaktionenpaar-Anion sich entlang der kristallographischen x-Achse alternierend stapeln (Abbildung 1 A).

Das Molekülgerüst des 9,10-Diphenyltetrabenzo[a,c,h,j]anthracen-Dianions ist in seinem {(DME)Li⁺}-Kontaktionenpaar vergleichbar drastisch verzerrt wie die des Tetraphenylethen-Dianions,^[4a] des 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol-Dianions^[4b] oder des Rubren-Tetraanions^[4c] in ihren Alkalimetallkation-Aggregaten, welche wie das hier vorgestellte Solvens-umhüllt (Abbildung 1 B) und daher kinetisch stabilisiert sind. Aus dem zentralen und in der Ausgangsverbindung

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. K. Gharagozloo-Hubmann, Dr. M. Sievert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main

Dr. Z. Havlas

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften
Flemingovo Nam 2, CS-16610 Prag (Tschechische Republik)

[**] Wechselwirkungen in Kristallen, 151. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Hochstleistungs-Rechenzentrum Stuttgart gefördert. – 150. Mitteilung: H. Bock, „Fascinating Silicon Chemistry – Retrospection and Perspectives“ in *Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), WILEY-VCH, in Vorbereitung.

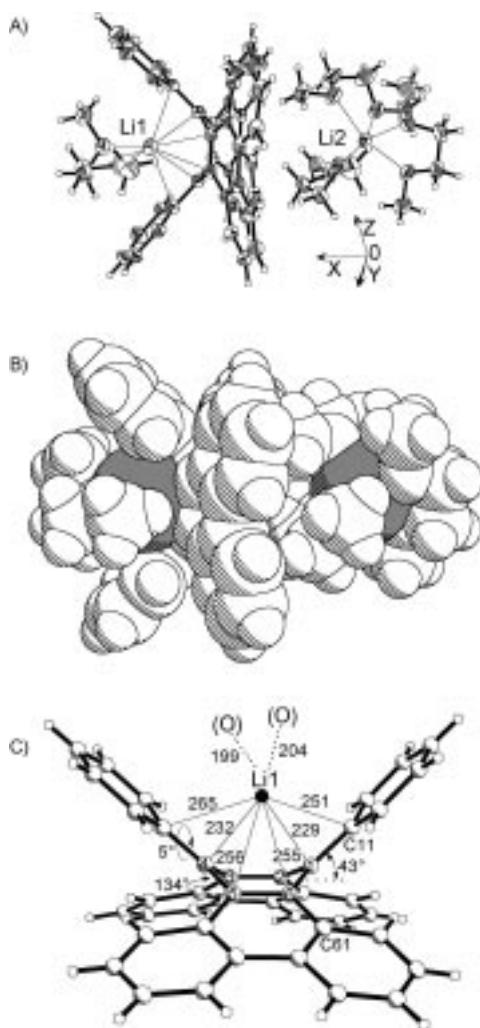


Abbildung 1. Struktur des Kontaktionen-Tripels $[(\text{dme})\text{Li}^+ \cdots \text{C}_{42}\text{H}_{26}^{2-}]_3^+ [\text{Li}^+(\text{dme})]^-$ im Kristall bei 180 K: A) Packung (monoklin $P2_1/n$, $Z=4$) entlang der x -Achse; B) Raumfüllende Darstellung (Li^+ grau). C) Bootkonformation des 9,10-Diphenyltetrabenzoanthracen-Dianions mit Angabe der Li^+ -Abstände und Knickwinkel. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und Winkel [$^\circ$]: C1-C6 148, C5-C6 138, C1-C11 143, C1-C61 145; C2-C1-C6 111, C1-C6-C5 117, C6-C5-C4 116, Li2-O 202 (Li1-O 216). Näheres siehe Text.

Hexaphenylbenzol [Gl. (1)] planaren^[5] Kohlenstoff-Sechsring (siehe Abbildung 2 A) werden die *para*-ständigen Zentren C1 und C4 jeweils um 43° (!) einseitig ausgelenkt (siehe Lit. [6]) und die beiden Phenanthren-Untereinheiten an C2/C3 sowie C4/C5 auf einen Interplanarwinkel von 134° abgeknickt (Abbildung 1 C). Die im Hexaphenylbenzol um Diederwinkel zwischen 62 und 69° aus der Sechsring-Ebene verdrillten *para*-ständigen Phenylringe^[5] werden nahezu eingeebnet und ermöglichen zusätzliche $\text{Li}^+ \cdots \pi$ -Wechselwirkungen mit deren *ipso*-Zentren in Abständen von 251 und 256 pm (Abbildung 1 C). Die Störungen des Moleküldianion-Gerüstes durch das in der „Bootbucht“ mit $\text{Li}^+ \cdots \text{C}$ -Abständen von 265 bis zu 229 pm (!) und $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$ -Abständen zwischen 204 und 199 pm (!) geringfügig unsymmetrisch angeordneten Lithiumkations (Abbildung 1 C) sind tiefgreifend: So unterscheiden sich im zentralen Sechsring die Bindungsängen der parallelen Kanten mit 139 pm von denen in den „Bootspitzen“ mit 148 pm um 9 pm (!), und die Innenwinkel an den beiden phenylsub-

stituierten *ipso*-Zentren von 117° verringern sich auf 111° (!).^[3] Hiermit übereinstimmend werden für die „Bootbug“- und „Booheck“-Zentren durch Dichtefunktionaltheorie/Natural-bond-orbital(DFT/NBO)-Analyse Partialladungen von -0.30 (!) berechnet (Abbildung 2D).

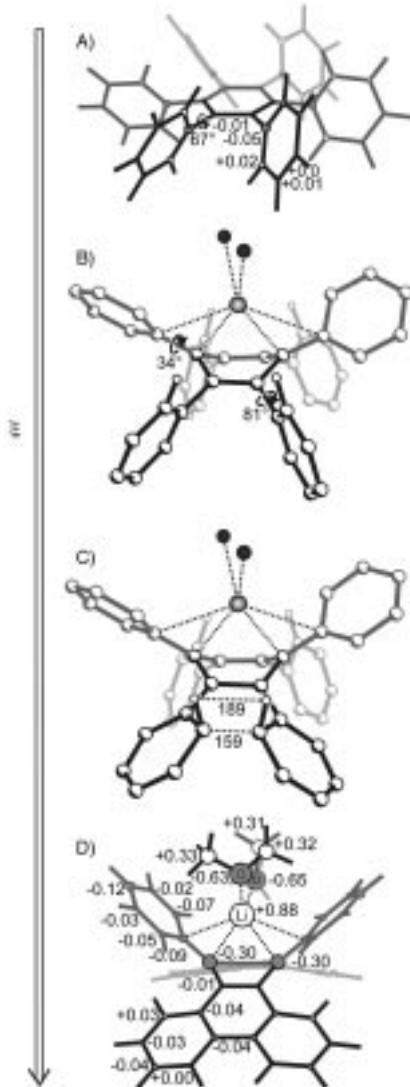
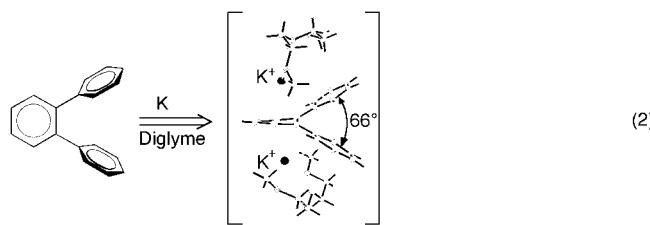


Abbildung 2. Vorschlag für den Ablauf ξ der Li^+ -initiierten zweifachen Dehydrierung und C-C-Verknüpfung von Hexaphenylbenzol zum Li^+ -Kontaktionenpaar des 9,10-Diphenyltetrabenzo[a,c,h,j]anthracen-Dianions, gestützt auf umfangreiche DFT- und MNDO-Berechnungen.^[7] A) Seitenansicht der Struktur von Hexaphenylbenzol. B) MNDO-Energiehyperflächen-Struktur der Dianionenstörung durch den Li^+ -Kontakt. C) MNDO-Simulierter Übergangszustand der disrotarischen Verdrillungsdynamik zweier *ortho*-ständiger Phenylgruppen zur Bildung der H-H- sowie C-C-Bindungen. D) DFT-Struktur des Solvens-umhüllten Kontaktionenpaar-Anions $[\text{C}_{42}\text{H}_{26}^{2-}-\text{Li}^+(\text{dme})]^-$ mit Natural-Bond-Orbital(NBO)-Ladungsverteilung^[7] (siehe (A)).

Wie könnte die uns überraschende Dehydrierung und C-C-Bindungsbildung von Hexaphenylbenzol zum Li^+ -Kontaktionenpaar des 9,10-Diphenyltetrabenzo[a,c,h,j]anthracen-Dianions verlaufen? Umfangreiche Dichtefunktionaltheorie(DFT)- und semiempirische MNDO-Berechnungen^[7] ausgehend von den Strukturdaten^[3, 5] führen zum Vorschlag folgenden mikroskopischen Reaktionspfades ξ (Abbildung 2): Wichtige Teilespekte sind die Gerüstverzerrung des

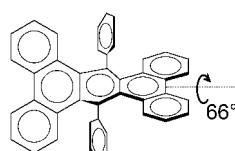
Hexaphenylbenzols (Abbildung 2 A) bei der Zweielektronen-Reduktion zum Dianion sowie dessen Li^+ -Kontaktionenpaar-Bildung (Abbildung 2 B) und die durch räumliche Überfüllung erzwungene disrotatorische Drehungsdynamik der jeweils *ortho*-ständigen Phenylgruppen unter Annäherung ($\text{H}\cdots\text{H}$) zweier Wasserstoffzentren (Abbildung 2 C) bis zur Abspaltung von $\text{H}-\text{H}$ bei gleichzeitiger C-C-Verknüpfung. Die Struktur des resultierenden Li^+ -Komplexes an das Tetrabenzanthracen-Dianion (Abbildung 1) kann durch quantenchemische Optimierung des abschließenden Reaktionsschrittes zufriedenstellend reproduziert werden (Abbildung 2 D).

Der ausgehend von den Kristallstrukturdaten^[3, 5] sowie den quantenchemischen Berechnungen formulierte Reduktionspfad für den beidseitigen Ringschluß von Hexaphenylbenzol zum Lithiumsalz des 9,10-Diphenyltetrabenzoanthracen-Dianions (Abbildung 2) lässt sich mit weiteren experimentellen Befunden stützen. So kristallisiert nach Reduktion von 1,2-Diphenylbenzol, einer Untereinheit des Hexaphenylbenzols, in aprotischer Diglyme-Lösung an einem Kaliumspiegel ein Kontaktions-Tripel, in welchem zwei Diglyme-solvatisierte K^+ -Ionen den zentralen Sechsring oberhalb und unterhalb Halbsandwich-artig komplexieren [Gl. (2)].^[8] Der Struktur-



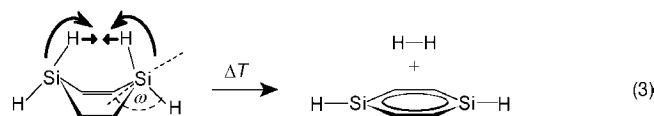
bestimmung^[8] zufolge liegen wiederum (siehe Abbildung 1 C) erhebliche Störungen des Molekülgerüstes vor, von denen hier lediglich der Ebenen-Öffnungswinkel der beiden nach oben und unten ausgelenkten, eingeebneten Phenylsubstituenten von 66° hervorgehoben sei.

Für die einseitige Li^+ -Störung des Hexaphenylbenzol-Dianions wird auf einer MNDO-Enthalpiehyperfläche^[7] ein Minimum für eine Bootkonformation des zentralen Sechsringes vorausgesagt, dessen abgeknickte *para*-ständige Phenylsubstituenten durch $\text{Li}^+\cdots\text{C}$ -Kontakte gegenüber Hexaphenylbenzol auf $\omega=34^\circ$ verringerte und deren *ortho*-ständige durch van-der-Waals-Abstoßung auf $\omega=81^\circ$ vergrößerte Diederwinkel aufweisen sollten (Abbildung 2B). Die räumliche Überfüllung in dem Li^+ -fixierten und beiderseits abgeknickten Kohlenwasserstoff-Dianion lässt sich durch Vergleich mit der bekannten Neutralstruktur von 9,10-Diphenyltetrabenzo[a,c,h,j]anthracen verdeutlichen, dessen zentrales Anthracengerüst entlang seiner Längsachse um 66° verdrillt ist (Schema 1).^[9]



Schema 1.

Es ist daher nicht unerwartet, daß eine weitere gezielte Suche auf der Kontaktionspaar-Kation-Enthalpiehyperfläche unter Veränderung der Diederwinkel $\omega=81^\circ$ der *ortho*-ständigen Phenylsubstituenten zu einem eindeutig charakterisierten Übergangszustand^[7] (Abbildung 2 C) führt, in dem sich die H-Zentren benachbarter Phenylringe auf 189 pm und die zugehörigen $\text{C}\cdots\text{C}$ -Zentren auf 159 pm nähern sollten. Der Enthalpiegewinn bei H_2 -Abspaltung (H_2 -Dissoziationsenergie 436 kJ mol^{-1}) und C-C-Verknüpfung sollte $289 + 23 = 312 \text{ kJ mol}^{-1}$ betragen.^[7] Erwähnt sei als weitere experimentelle Stützung des Reaktionspfad-Vorschlages (Abbildung 2), daß dynamisch induzierte thermische H_2 -Abspaltungen aus Kohlenwasserstoffen und ihren Heteroderivaten vielfach experimentell und quantenchemisch untersucht wurden. So erfolgt die Gasphasen-Dehydrierung von 1-Silahexa-1,4-dien zu Silabenzol-Derivaten, welche statt durch zwei C-C-Verknüpfungen nur durch π -Delokalisation begünstigt wird, nach Enthalpiehyperflächen-Berechnungen ausgehend von der Bootkonformations-Dynamik [Gl. (3)].^[10, 11] Die



Gesamtbildungsenthalpie des Titelkomplexes [(9,10-Diphenyltetrabenzo[a,c,h,j]anthracen) $^{2-}\text{Li}^+(\text{dme})^-$] wird zu 264 kJ mol^{-1} berechnet – ein Enthalpiebeitrag, der unter den Ultraschallbedingungen seiner Synthese [Gl. (1)] aufgebracht wird.

Vorstehend ist über Synthese, Kristallisation und Strukturbestimmung des unerwartet^[6] gebildeten Alkalimetallkomplexes [(9,10-Diphenyl-tetrabenzo[a,c,h,j]anthracen) $^{2-}\text{Li}^+(\text{dme})^-$] $[\text{Li}^+(\text{dme})_3]$ berichtet worden, darüber hinaus über einen experimentell und quantenchemisch gestützten Reduktionsverlauf. Nach diesem führt im ersten Schritt eine Li^+ -initiierte Gerüstdeformation von Hexaphenylbenzol zu einem räumlich überfüllten Molküldianion, dessen Dynamik eine zweifache H_2 -Abspaltung und C-C-Verknüpfung ermöglicht. Gehofft wird, daß hierdurch weitere Untersuchungen von Lithiumpulver-Reduktionen unter Ultraschall und insbesondere von weiteren C-C-Verknüpfungen in ungesättigten Kohlenwasserstoffen stimuliert werden.

Eingegangen am 22. September 1998,
veränderte Fassung am 24. Februar 1999 [Z 12439]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2240–2243

Stichwörter: C-C-Kupplungen • Dehydrierungen • Dichte-funktionalrechnungen • Kohlenwasserstoffe • Polycyclen

[1] Siehe z. B.: a) H. Bock, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1627; b) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *6* 504; c) H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, I. Göbel, A. John, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 92; d) zit. in Lit. [1c].

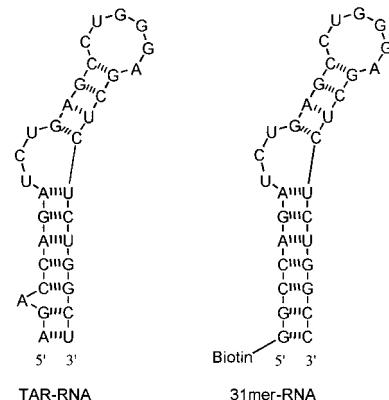
[2] Siehe z. B.: a) H. Bock, C. Näther, Z. Havlas, A. John, C. Arad, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 875; b) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Hermann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 595; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550; c) Z. Havlas, H. Bock, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1998**, *63*, 1245, zit. Lit.
- [3] Herstellung und Einkristallzüchtung von [(9,10-Diphenyl-tetrabenzo[a,c,h,j]anthracenyl)²⁻Li⁺(dme)][Li⁺(dme)₃]: 10 mg (1.44 mmol) Lithiumpulver (Teilchengröße 50–200 µm) werden in eine bei 10⁻³ mbar ausgeheizte Schlenck-Falle gefüllt, und unter Argon 150 mg (0.28 mmol) wird Hexaphenylbenzol eingetragen und 10 mL wasserfreies DME aufpipettiert. Die Schlenck-Falle wird etwa 20 min mit Ultraschall behandelt, bis die Lösung tiefgrün ist. Anschließend wird die grüne Reaktionslösung unter Argon über eine G5-Fritte in eine ausgeheizte Schlenck-Falle überführt und nach 12 h mit 15 mL wasserfreiem *n*-Hexan überschichtet. Nach 3 d sind violett glänzende, schwarze Blöcke des Produktes am Boden der Falle gewachsen. – Kristallstrukturbestimmung: dunkle Quader, C₅₈H₆₆O₈Li₂ ($M_r = 905.0 \text{ g mol}^{-1}$), $a = 1248.1(2)$, $b = 1804.5(2)$, $c = 2187.9(3) \text{ pm}$, $\beta = 97.85(1)^\circ$, $V = 4881(1) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ($T = 180 \text{ K}$), $\rho_{\text{ber.}} = 1.231 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, P2₁/n, $Z = 4$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$, 10241 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$, davon 5677 unabhängig und zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int.}} = 0.0387$). Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 622 Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0437P)^2 + 2.67P]$, R für 5677 $F_0 > 4\sigma(F_0) = 0.0479$, $wR2$ für alle 10241 Daten = 0.1261, GOF = 1.071, Restelektronendichte 0.26/–0.20 e Å⁻³. Alle C-, O- und Li-Lagen sind anisotrop verfeinert, die Wasserstoffzentren geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern ($[U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C-H/CH}_2)]$; $[U_{\text{iso}} = 1.5 \times U_{\text{eq}}(\text{CH}_3)]$) nach dem Reitermodell verfeinert worden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115814“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] Siehe z.B.: a) H. Bock, K. Ruppert, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 1717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1685; b) A. Sekiguchi, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082; c) H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, C. Näther, N. Nagel, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 631.
- [5] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1277.
- [6] Siehe z.B.: a) Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. Rade, *Angew. Chem.* **1995**, *105*, 1768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609; M. Müller, V. S. Iyer, C. Kübel, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1607, zit. Lit.
- [7] Die Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen mit anschließender Natural-Bond-Orbital(NBO)-Ladungsverteilungsanalyse sind mit dem Programm Gaussian 94 auf NEC-SX4-Rechnern des Höchstleistungs-Rechenzentrums Stuttgart und der Tschechischen Akademie der Wissenschaften Prag ausgehend von den Strukturdaten^[3, 5] durchgeführt worden (Details: H. Bock, Z. Havlas, V. Krenzel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3163). Die MNDO-Berechnungen erfolgten mit einer Silicon-Graphics-Octane-Workstation mit dem Programm MOPAC 6. Die Suche nach den mutmaßlichen Reaktionspfad (Abbildung 2) sei wegen der Komplexität des Problems detailliert beschrieben: Zunächst wurde die Struktur des Hexaphenylbenzol-Dianion-Komplexes mit einem DME-solvatisierten Gegenkation {Li^{+(dme)}}} auf einer MNDO-enthalpie-Hyperfläche optimiert und bei $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 314 \text{ kJ mol}^{-1}$ das Minimum (Abbildung 2B) lokalisiert. Hiervon ausgehend wurde der erste Übergangszustand zur Bildung einer C-C-Bindung unter H₂-Abspaltung (Abbildung 2C) mit „Linear-transit“-Technik gesucht und anschließend mit „Gradient-norm“-Minimierung optimiert. Der erste Sattelpunkt (Abbildung 2C) liegt 29 kJ mol⁻¹ über dem obigen Ausgangskomplex, und die berechnete Hessian-Matrix hat erwartungsgemäß nur einen negativen Eigenwert. Bei der Abspaltung des ersten H₂-Moleküls sinkt die berechnete Enthalpie auf 289 kJ mol⁻¹, und die zweite C-C-Bindung beginnt sich zu bilden, wobei eine zweite Barriere von 23 kJ mol⁻¹ zu überwinden ist. Die Gesamtbildungsenthalpie des 9,10-Diphenyltetrabenzoanthracen-Li⁺-Komplexes (Abbildung 2D) beträgt mit zwei H₂-Molekülen in weitem Abstand 264 kJ mol⁻¹ und die Enthalpiedifferenz 50 kJ mol⁻¹.
- [8] H. Bock, K. Gharagozloo-Hubmann, Z. Havlas, M. Sievert, unveröffentlichte Ergebnisse. Siehe auch: K. Gharagozloo-Hubmann, Dissertation, Universität Frankfurt, **1999**.
- [9] R. A. Pascal, Jr., W. D. McMillan, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5652.
- [10] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 51; siehe auch Lit. [1a].
- [11] Laserspektroskopische Untersuchungen an der Grundverbindung Cyclohexa-1,4-dien: E. F. Cromwell, D.-J. Liu, M. J. J. Vrakking, A. H. Kung, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3230; ihre quantenchemische Diskussion: R. J. Rico, M. Page, C. Doubleday, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1131.

Selektive Spaltung der HIV-1-TAR-RNA durch ein Peptid-Cyclen-Konjugat**

Katrin Michaelis und Markus Kalesse*

Die Möglichkeit, mit kleinen Molekülen die Hydrolyse von Phosphodiestern zu beschleunigen, ist von großem Interesse, da die effiziente Katalyse der Phosphodiester-spaltung den Lebenszyklus von Zellen oder Viren beeinflussen kann. Zur Einschätzung der Bedeutung von Metallionen bei derartigen Hydrolysen verwendeten wir kovalent an Peptide angeknüpfte Metallkomplexe. Als Ziel unserer Hydrolyseexperimente wählten wir die TAR-RNA des HIV-1 (Schema 1). Die TAR-



Schema 1. Die HIV-1-TAR-RNA und die 31mer-RNA, die in unseren Spaltungsexperimenten verwendet wurden.

RNA des HIV-1 wird durch ein regulatives Protein, das Tat-Protein (Schema 2), erkannt. Es wurde beobachtet, daß die Bindung von Tat an die TAR-RNA die Transkription von HIV-1 mRNA stimuliert.^[1] Detaillierte spektroskopische Methoden wurden angewendet, um die Tat-TAR-Wechselwirkung zwischen den Aminosäuren Arg52 bzw. Arg53 und der Bulge-Region zu untersuchen (Schema 2).^[2] Die Bindung

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Kalesse, K. Michaelis
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-30167 Hannover
Fax: (+49) 511-762-3011
E-mail: Kalesse@mbox.oci.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 913) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.