

Abb. 1. ^1H -ENDOR-Spektrum von **3c** bei 202 K. Meßbedingungen: 9–20 MHz, Mikrowellenleistung 9 dB, Radiowellenleistung 150 W, Registrierdauer 2000 s, Zeitkonstante 1 s. Zuordnung erfolgt nach INDO-open-shell-Rechnung für 2-Dimethylamino-naphthochinon-Radikalanion ($a_{\text{H},3} > a_{\text{H},6} > a_{\text{H},5} \approx a_{\text{H},8} > a_{\text{H},7} > a_{\text{H}}^{\text{N(CH}_3\text{)}}$).

die für Kontaktionenpaar-Wechselwirkungen^[3] typische Abhängigkeit von Ladung und Radius des Metallkations besonders ausgeprägt (Abb. 2).

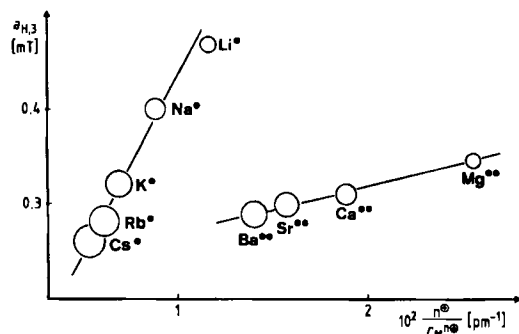


Abb. 2. Korrelation der Kopplungskonstanten $a_{\text{H},3}$ der Radikalanionen **3** und **4** mit Ladung n und Radius $1/r(\text{M}^{n+})$ der komplexierten Metallionen.

Die in Abbildung 2 wiedergegebenen Meßergebnisse lassen sich mit einer Erhöhung der π -Spinpopulation am Zentrum **3** des Naphthochinon-Radikalanions erklären, die durch den M^{n+} -induzierten Elektronendichtefluß zum Chinonsauerstoff des Kontaktionenpaares $[\pi\text{O} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}^\ominus \cdots \text{M}^{n+}]$ hervorgerufen wird.

Eingegangen am 8. August 1983 [Z 508]

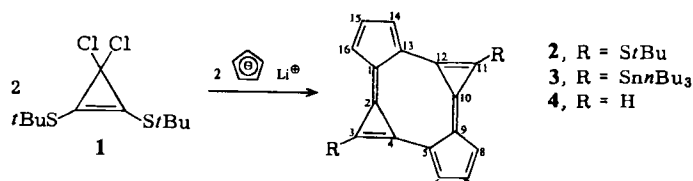
- [1] a) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **84** (1972) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 16; b) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 49; c) vgl. die Zusammenfassung: F. Vögtle, E. Weber, U. Eiben, *Kontakte* 1981, Nr. 1, S. 24, zit. Lit.
- [2] J. P. Dix, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **90** (1978) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 857; *Chem. Ber.* **114** (1981) 638.
- [3] Vgl. M. Lubitz, M. Plato, K. Möbius, R. Biehl, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 3402, zit. Lit.
- [4] Vgl. z. B.: M. Brustolon, L. Pasimeni, C. Corvaja, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **71** (1975) 193; R. Allendoerfer, D. Eustall, *J. Phys. Chem.* **75** (1971) 2765.

Ein neuer aromatischer Kohlenwasserstoff mit 16 π -Elektronen-Peripherie: „Cyclisches Bicalicen“

Von Shigeo Yoneda, Mitsuhiro Shibata, Shuji Kida, Zen-ichi Yoshida*, Yasusi Kai, Kunio Miki und Nobutami Kasai

Polycyclische Systeme mit einer nicht-alternierenden 4n π -Elektronen-Peripherie, die als gestörte Annulene betrachtet werden können, sollten antiaromatisch sein, wenn sie wie Pentalen und *s*-Indacen planar sind^[1]. Als ein äußerst interessantes Gegenbeispiel – ein 4n π -System, das aromatisch ist – wurde Pentacyclo[11.3.0.0^{2,4}.0^{5,9}.0^{10,12}]hexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaen **4** („cyclisches Bicalicen“) bereits kurz vorgestellt^[2]. **4** ist planar und hat eine 16 π -Elektronen-Peripherie. Wir berichten nun über seine chemischen Eigenschaften sowie über Einzelheiten von Synthese und Struktur.

1,2-Bis(*tert*-butylthio)-3,3-dichlorcyclopropen **1** wurde mit Lithiumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran bei –78°C umgesetzt. Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan/Petrolether und anschließende Umkristallisation aus 1,2-Dimethoxyethan ergaben das 3,11-Bis(*tert*-butylthio)-Derivat **2** (purpurrote Kristalle, Fp=190–200°C (Zers.), 5% Ausbeute). Durch entschwefelnde Stannylierung von **2** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid in siedendem Benzol in Gegenwart von Azoisobutyronitril entstand das 3,11-Bis(tri-*n*-butylstannyl)-Derivat **3** (orange Kristalle, Fp=60–61°C, 42%). Der Kohlenwasserstoff **4** wurde durch Behandlung von **3** mit Silicagel (Kieselgel 60 PF₂₅₄ Merck) erhalten (orange Kristalle, Fp=125–130°C (Zers.), 40%), **4** ist mehrere Wochen an der Luft bei Raumtemperatur stabil.



Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) ist das Gerüst von **4** planar und weist keine Alternanz der Bindungslängen auf (D_{2h} -Symmetrie). Die ^1H -NMR-Signale sind nicht nach hohem Feld verschoben, wie es für ein antiaromatisches 16 π -System zu erwarten wäre (Tabelle 1); dies zeigt, daß die [16]Annulenstruktur nicht zum Grundzustand von **4** beiträgt. Außerdem ist der Anteil der Resonanzenergie von **4** (0.87) größer als es das von Aihara^[3] definierte Aromatizitätskriterium fordert (0.50). Im Hinblick auf diese Befunde muß **4** als aromatisches System mit 16 π -Elektronen-Peripherie betrachtet werden.

Die Ladungsverteilung an den C-Atomen von **4**, die aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum abgeschätzt wurde, stimmt mit der berechneten Ladungsverteilung (MINDO/3) überein (Nettoladungsdichte: C-1,13 –0.12; C-14,16 +0.02; C-15 –0.08; C-2,4 +0.16; C-3 –0.09). Diese Werte zeigen, daß die negative Ladung vor allem über C-1,13,15 und die positive Ladung über C-2,4 verteilt ist. Wir schließen daraus, daß **4** durch Resonanz zweier kovalenter Strukturen **4a**

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Prof. Dr. S. Yoneda, M. Shibata, S. Kida
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606 (Japan)
Dr. Y. Kai, Dr. K. Miki, Prof. Dr. N. Kasai
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Yamadaoka, Suita, Osaka 565 (Japan)

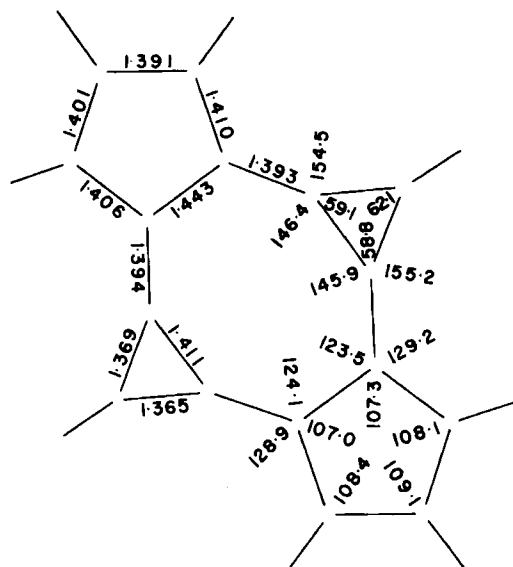
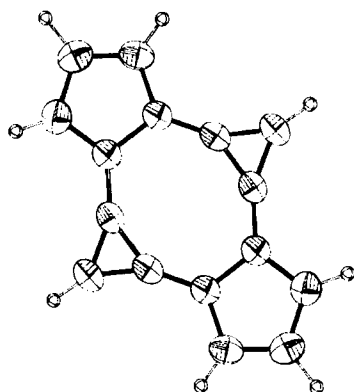


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall, Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit (oben); Bindungslängen und -winkel (Standardabweichung 0.002 bis 0.003 Å) (unten). Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.587(1)$, $b = 5.964(1)$, $c = 9.968(1)$ Å, $\beta = 117.01(1)^\circ$, $V = 507.7(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{reng.}} = 1.309$, $\rho_{\text{beob.}} = 1.30$ g cm⁻³, Reflexe mit ($|F_0| > 3\sigma(F_0)$), $R = 0.039$.

und **4b** und einer polarisierten Struktur **4c** stabilisiert ist; in **4c** ähnelt der fünfgliedrige Ring dem Cyclopentadienid-

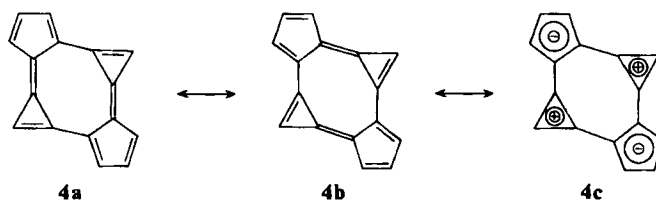
Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2** und **4**.

	2	4
IR (KBr)	1815, 1555	1782, 1550
UV (CH ₂ Cl ₂)	239 (4.51), 266 (4.49), 337 (4.74), 372 (4.43), 413 (4.39), 525 (2.74)	241 (4.63), 328 (4.51), 390 (4.27), 470 (2.81)
¹ H-NMR [a, b]	1.75 (s, 18 H, <i>t</i> Bu), 6.40 (t, 2 H, H-7,15, $J = 3.8$ Hz), 6.87 (d, 4 H, H-6,8,14,16, $J = 3.8$ Hz)	6.58 (t, 2 H, H-7,15, $J = 3.7$ Hz), 7.11 (d, 4 H, H-6,8,14,16, $J = 3.7$ Hz), 7.91 (s, 2 H, H-3,11)
¹³ C-NMR [a, c]	31.6 (C(CH ₃) ₃), 48.0 (C(CH ₃) ₃), 109.0 (C-1,5,9,13), 123.0 (C-7,15, $J = 170.6$ Hz), 127.5 (C-6,8,14,16, $J = 165.5$ Hz), 128.2 (C-3,11), 135.9 (C-2,4,10,12)	110.2 (C-1,5,9,13), 117.8 (C-3,11, $J = 235.5$ Hz), 124.7 (C-7,15, $J = 164.4$ Hz), 130.5 (C-6,8,14,16, $J = 167.9$ Hz), 140.9 (C-2,4,10,12)

[a] **2** in CDCl₃, **4** in CD₂Cl₂. [b] 100 MHz, 25°C. [c] 90 MHz, 25°C; Kopplungskonstanten J_{13C-H} .

Ion und der dreigliedrige Ring dem Cyclopropenylm-Ion^[4].

Die chemischen Eigenschaften von **4** sind mit den Vorstellungen über die π -Konfiguration in Einklang. In Übereinstimmung mit dem fehlenden Beitrag einer [16]Annulen-Struktur führt die elektrochemische Reduktion oder Alkalimetall-Reduktion zur Zersetzung; [16]Annulen bildet dabei das 18 π -System (Zweielektronen-Reduktion)^[5].



Außerdem ist die Energie des HOMOs von **4** (MINDO/3) außerordentlich hoch (-7.22 eV); dies legt nahe, daß **4** ein guter Elektronendonator ist. Während **4** sowohl mit $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ als auch mit CF_3COOH undefinierte Produkte ergibt (keine charakteristische Calicen-Absorption im IR-Spektrum bei ca. 1800 und ca. 1550 cm⁻¹), wird es mit *N*-Bromsuccinimid in Dichlormethan glatt zum 6,7,8,14,15,16-Hexabrom-Derivat substituiert (orange Kristalle, $\text{Fp} = 222\text{--}225^\circ\text{C}$ (Zers.), 80%). Die nucleophile Substitution von **2** mit Diethylamin in Dichlormethan ergibt das 3-*tert*-Butylthio-11-diethylamino-Derivat (dunkelpurpurote Kristalle, $\text{Fp} = 116\text{--}117^\circ\text{C}$, 36%).

Eingegangen am 1. August,
in veränderter Fassung am 15. September 1983 [Z 499]

CAS-Registry-Nummern:

1: 72649-41-3 / 2: 72649-42-4 / 3: 73625-08-8 / 4: 73091-52-8 / 4 (Hexabrom-Derivat): 88245-24-3 / 4 (3-*tert*-Butylthio-11-diethylamino-Derivat): 88245-25-4 / Lithiumcyclopentadienid: 16733-97-4 / Tributylzinhydrid: 68-73-3.

- [1] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke, R. Kaiser, *Angew. Chem.* 85 (1973) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 337; K. Hafner, *ibid.* 75 (1963) 1041 bzw. 3 (1964) 165; *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939.
- [2] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1059.
- [3] J. Aihara, persönliche Mitteilung; siehe auch *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1115.
- [4] Die ¹H-NMR-Spektren von **4** zeigen bis -80°C kein Gleichgewicht zwischen **4a** und **4b**. NMR-Messungen bei tieferer Temperatur sind schwierig, weil **4** schlecht löslich ist. Für **4c** wird vorgeschlagen, daß auch die Pentadienid-Polarisation im Cyclopentadien-Teil (C-13,14,15,16,1) und die Allylkation-Polarisation im Cyclopropen-Teil (C-2,3,4) zum Grundzustand von **4** beitragen.
- [5] J. F. M. Oth, H. Baumann, J. M. Gilles, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 3498.

Sterisch fixiertes Retinal-Analogon verhindert Protonenpumpaktivität in Bacteriorhodopsin

Von Elisabeth Kölling*, Wolfgang Gärtner, Dieter Oesterhelt und Ludger Ernst

Bacteriorhodopsin (BR), das Hauptmembranprotein aus *Halobacterium halobium*, enthält 13-*cis*- und all-*trans*-Retinal als prosthetische Gruppe. Es bildet mit der ϵ -Amino-

[*] Dipl.-Chem. E. Kölling, Dr. W. Gärtner, Prof. Dr. D. Oesterhelt
Max-Planck-Institut für Biochemie
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried
Doz. Dr. L. Ernst
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, D-3300 Braunschweig