

Abb. 2. Struktur von Br_3MF_6 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) im Kristall (Projektion in Richtung [010]). Die Fluoratome F1 und F2 der MF_6^{\ominus} -Oktaeder liegen in dieser Projektion übereinander; Abstände [\AA], Winkel [$^\circ$]. As-F1 = 1.727(7), As-F2 = 1.699(8), As-F3 = 1.730(5), Br2-F3 = 2.847(6), Br3-F1 = 2.782; F-As-F = 88.85–91.00° bzw. 177.5–179.2, Br2-Br3-F1 = 173.5(2), Br3-Br2-F3 = 178.0(2); Sb-F1 = 1.879(8), Sb-F2 = 1.857(9), Sb-F3 = 1.874(6), Br2-F3 = 2.768(7), Br3-F1 = 2.767(7); Br2-Br3-F1 = 174.5(2), Br3-Br2-F3 = 178.1(2).

near, die an den Anion-Kation-Kontakten beteiligten Fluoratome haben um ca. 0.03 \AA längere As-F- bzw. Sb-F-Abstände. Vergleichbare interionische Kontakte treten auch bei anderen Polyhalogen-Kationen auf^[1a, 1c, 2b].

Arbeitsvorschrift

Auf 1 mmol $\text{XeF}^{\oplus}\text{MF}_6^{\ominus}$ ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) wird unter Schutzgas in einer Zweischenkelamplitude ca. 5 mL Br_2 kondensiert. Es entsteht bei Raumtemperatur nach ca. 3–4 Stunden ein brauner Festkörper von Br_3MF_6 , der innerhalb von zwei Tagen rechteckige dunkelbraune Kristalle bildet. Nach Abdekantieren des flüssigen Br_2 wird der Festkörper trocken gepumpt.

Eingegangen am 14. September 1990 [Z 4181]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{XeF}^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 26024-71-5; $\text{XeF}^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$, 36539-18-1; Br_2 , 7726-95-6; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 131906-72-4; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$, 131906-73-5; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$, 12429-01-5; $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$, 131906-74-6.

- [1] a) A. Apblett, F. Grein, J. P. Johnson, J. Passmore, P. S. White, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 422; b) C. G. Davies, R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. M. Sowa, *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2048; c) J. Passmore, G. Sutherland, P. S. White, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2169; d) J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. S. White, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 968; e) R. J. Gillespie, R. Kappor, R. Faggiani, C. J. L. Lock, M. Murchie, J. Passmore, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 8.
- [2] a) A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2318; b) A. J. Edwards, G. R. Jones, R. J. C. Sils, *Chem. Commun.* 1968, 527.
- [3] O. Glemser, A. Šmalc, *Angew. Chem.* 81 (1969) 531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 517.
- [4] a) W. W. Wilson, J. M. Winfield, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* 7 (1976) 245; b) R. J. Gillespie, M. J. Morton, *Chem. Commun.* 1968, 1565; c) *Inorg. Chem.* 11 (1972) 586.
- [5] K. C. Lee, F. Aubke, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 119.
- [6] R. Minkwitz, J. Nowicki, W. Sawodny, H. Härtner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] $\delta(\text{BrF}_3) = -24.03$, Messung in flüssigem Br_2 bei Raumtemperatur, Polytetrafluorethylen-Röhrchen 4 mm, Standard CFCl_3 .
- [8] a) I. Broekema, E. E. Havinga, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 596; b) A. Parlow, H. Hartl, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1930; c) *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 45.
- [9] S. Pohl, W. Saak, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 283.
- [10] a) R. J. Gillespie: *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London 1972; b) T. Birchall, R. D. Myers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 213.

- [11] B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol. Phys.* 53 (1984) 929.
- [12] B. Lehnis, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1504.
- [13] Röntgenstrukturanalysen von $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ und $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$ bei -150°C , Enraf-Nonius CAD 4-Einkristalldiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\omega/2\theta$ -Scan, $2\theta \leq 60^{\circ}$. Verfeinerung der Strukturen mit Atomformfaktoren für Neutralatome, anisotropen Temperaturfaktoren, Absorptionskorrektur durch DIFABS [14], isotroper Extinktionsfaktor [15] und Gewichtung der Reflexe mit $w = [\sigma^2(F_0)]^{-1}$.
 $\text{Br}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$: $M = 588.46$, monoklin, $C2/c$, $a = 12.687(3)$, $b = 8.693(3)$, $c = 10.170(5)$ \AA , $\beta = 115.82(4)^{\circ}$, $V = 1009.7$ \AA^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.871$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.55$ mm^{-1} , $F(000) = 262.2446$ gemessene Reflexe, davon 1475 unabhängig und 1159 beobachtet ($F_0 > 3\sigma$); isotroper Extinktionsfaktor = 0.221; $R = 0.039$, $R_w = 0.047$.
 $\text{Br}_3^{\oplus}\text{SbF}_6^{\ominus}$: $M = 635.29$, monoklin, $C2/c$, $a = 12.821(3)$, $b = 8.884(3)$, $c = 10.136(2)$ \AA , $\beta = 115.00(5)^{\circ}$, $V = 1046.3$ \AA^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 4.033$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 24.75$ mm^{-1} , $F(000) = 280.3987$ gemessene Reflexe, davon 1527 unabhängig und 1297 beobachtet ($F_0 > 3\sigma$); isotroper Extinktionsfaktor = 0.235; $R = 0.048$, $R_w = 0.055$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55092, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 158.
- [15] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 558.

1,3-(C → O)-Silylverschiebung in α -Diazo- α -silylketonen: Cycloadditionsreaktionen und kinetischer Nachweis der β -Siloxydiaoalken-Zwischenstufe **

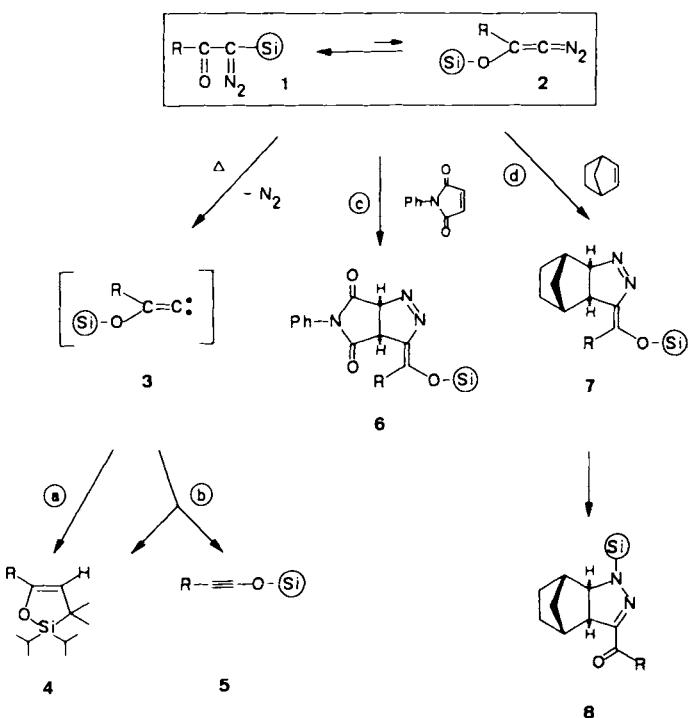
Von Rainer Munschauer und Gerhard Maas*

Die thermische Belastung von α -Diazo- α -silylketonen **1** führt bei $\leq 80^{\circ}\text{C}$ unter N_2 -Abspaltung zu Produkten, die sich von Alkylen-Carbenen **3** ableiten^[1]. Wir hatten vorgeschlagen, daß die Carbene **3** aus Diazoalkenen **2** hervorgehen, welche ihrerseits durch eine 1,3-(C → O)-Silylverschiebung aus **1** entstehen. Diazoalkene sind bisher niemals in Substanz isoliert worden. Kürzlich wurde über die erste Tieftemperatur-Matrixisolierung eines Diazoethen-Derivats berichtet^[2]; darüber hinaus gibt es Hinweise, daß Diazoalkene in Lösung als reaktive Zwischenstufen gebildet werden, die spontan in N_2 und ungesättigte Carbene zerfallen^[3]. Trotz dieser experimentell dokumentierten und für die Stammverbindung Diazoethen berechneten^[4] hohen thermischen Labilität gibt es Befunde, die sich als Abfangreaktionen intermediär gebildeter Diazoalkene interpretieren lassen^[5–8]. Insbesondere die Hinweise auf 1,3-Dipolare Cycloadditionen von Diazoalkenen^[5, 6] veranlaßten uns, die Thermolyse der Diazoverbindungen **1** in Gegenwart von dipolarophilen Alkenen durchzuführen.

Tatsächlich reagieren **1a, b** mit *N*-Phenylmaleimid (NPM) und Norbornen schon bei Raumtemperatur oder wenig darüber zu den 1:1-Cycloaddukten **6a, b** bzw. **7a, b**^[9], die als direkte Abfangprodukte der Diazoalkene **2a, b** aufgefaßt werden können (Reaktionsbedingungen siehe Schema 1, physikalische Daten siehe Tabelle 1). Die Silylenolether **7** isomerisieren thermisch leicht zu den *N*-Silyldihydropyrazolen **8**; bei **7b** erfolgt diese Reaktion schon in Substanz sowie beim Versuch der Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ether-Petrolether).

[*] Prof. Dr. G. Maas, Dipl.-Chem. R. Munschauer
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, W-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. R. M. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. Wir danken dem Präsidenten der Universität Kaiserslautern für die Bereitstellung von Sachmitteln zur Beschaffung einer HPLC-Anlage.



Schema 1. $\textcircled{1}$ $\triangleq \text{SiPr}_3$, **1a**–**8a**: R = *t*Bu, **1b**–**8b**: R = *p*-NO₂C₆H₄. \textcircled{a} **1a**, Benzol, 80 °C, 5 h, 57% **4a** [1c]. \textcircled{b} **1b**, Benzol, 80 °C, 2 h, 47% **4b**, 34% **5b** ([1a], die Bildung von **4b** wurde dort nicht angegeben). \textcircled{c} N-Phenylmaleimid (1 Äquivalent), Ether, Schlenk-Druckrohr; für **1a**: 40 °C, 2 h, 79% **6a**; für **1b**: 40 °C, 2 h, 67% **6b**. \textcircled{d} Norbornen (20 Äquivalente), Ether, Schlenk-Druckrohr; für **1a**: 60 °C, 19 h, 78% **7a**, 13% **8a**, 5% **4a**; für **1b**: 50 °C, 18 h, 55% **7b** (vor Säulenchromatographie des Produktgemisches), 18% **8b**, 16% **4b** + **5b** (oder 20 °C, 5 d, 43% **8b** nach Säulenchromatographie).

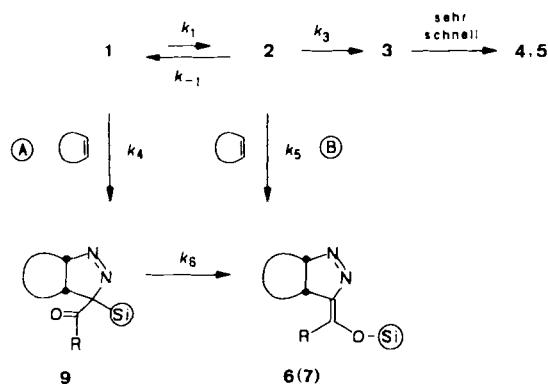
Führt man die zu **6** oder **7** führenden Cycloadditionen bei ≤ 40 °C durch, so unterbleibt der eingangs erwähnte thermische Zerfall von **1**, der über die Zwischenstufen **2** und **3** zu **4** und/oder **5** führt.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **6**, **7** und **8** [a].

6a: Farbloser Feststoff; Fp = 106 °C; ¹ H-NMR: δ = 1.05 (d, CHMe ₂), 1.31 (sept, SiCH), 1.46 (<i>t</i> Bu), 4.42 (<i>d</i> , 3J = 8.3, =CCH), 5.66 (<i>d</i> , 3J = 8.3, NCH); ¹³ C-NMR: δ = 14.5 (<i>d</i> , SiCH), 18.1 (<i>q</i> , CHMe ₂), 28.4 (<i>q</i> , CMe ₃), 39.2 (<i>s</i> , CMe ₃), 41.6 (<i>d</i> , =CCH), 89.0 (<i>d</i> , NCH), 140.6 (<i>s</i> , O-C=C), 169.3 (<i>s</i> , C=O), 171.6 (<i>s</i> , O-C=C), 174.1 (<i>s</i> , C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1592 cm ⁻¹ (C=C-OSi).
6b: Hellgelber Feststoff; Fp = 100–102 °C; ¹ H-NMR: δ = 1.09 (d, CHMe ₂), 1.38 (sept, SiCH), 4.11 (<i>d</i> , 3J = 7.7, =CCH), 5.72 (<i>d</i> , 3J = 7.7, NCH); ¹³ C-NMR: δ = 13.5 (<i>d</i> , SiCH), 17.9 (<i>q</i> , SiCHMe), 41.9 (<i>d</i> , =CCH), 89.3 (<i>d</i> , NCH), 143.9 (<i>s</i> , O-C=C), 155.5 (<i>s</i> , O-C=C), 168.4 (<i>s</i> , C=O), 173.0 (<i>s</i> , C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1618 cm ⁻¹ (C=C-OSi).
7a: Farbloses Öl; ¹ H-NMR: δ = 0.5–1.5 (<i>m</i> , SiPr ₃ und 3CH ₂), 1.32 (<i>s</i> , <i>t</i> Bu), 2.20 (<i>s</i> , CH), 2.65 (<i>d</i> , 3J = 7.2, =CCH), 2.80 (<i>s</i> , CH), 4.45 (<i>d</i> , 3J = 7.2, NCH); ¹³ C-NMR: δ = 14.9 (<i>d</i> , SiCH), 18.2 (<i>q</i> , CHMe ₂), 26.2(t), 28.0(t), 29.0 (<i>q</i> , CMe ₃), 31.8(t), 38.2 (<i>s</i> , CMe ₃), 39.5(d), 42.9(d), 44.0(d), 93.2 (<i>d</i> , NCH), 146.4 (<i>s</i> , O-C=C), 163.7 (<i>s</i> , O-C=C); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1608 cm ⁻¹ (C=CO-Si).
7b: Rötliches Öl; ¹ H-NMR: δ = 1.0–1.6 (<i>m</i> , SiPr ₃ und 3CH ₂), 1.80 (<i>s</i> , CH), 2.77 (<i>d</i> , 3J = 6.9, =CCH), 2.83 (<i>s</i> , CH), 4.62 (<i>d</i> , 3J = 6.9, NCH); IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 1610 cm ⁻¹ (C=CO-Si).
8a: Farbloser Feststoff; Fp = 66–67 °C; ¹ H-NMR: δ = 0.8–1.6 (<i>m</i> , SiPr ₃ und 3CH ₂), 1.30 (<i>s</i> , <i>t</i> Bu), 2.40 (<i>s</i> , CH), 2.57 (<i>s</i> , CH), 3.30 (<i>d</i> , 3J = 10.2, =CCH), 3.85 (<i>d</i> , 3J = 10.2, NCH); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1625 cm ⁻¹ (vs, C=O).
8b: Gelbe Kristalle; Fp = 80–81 °C; ¹ H-NMR: δ = 1.0–1.6 (<i>m</i> , SiPr ₃ und 3CH ₂), 2.48 (<i>s</i> , CH), 2.73 (<i>s</i> , CH), 3.46 (<i>d</i> , 3J = 10.2, =CCH), 3.98 (<i>d</i> , 3J = 10.2, NCH); ¹³ C-NMR: δ = 12.2 (<i>d</i> , SiCH), 18.2 (<i>q</i> , CHMe ₂), 25.1(t), 28.0(t), 33.2(t), 39.8(d), 45.6(d), 52.9(d), 72.2 (<i>d</i> , NCH), 150.7 (<i>s</i> , C=N), 184.9 (<i>s</i> , C=O); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1615 cm ⁻¹ (<i>s</i> , C=O).

[a] NMR-Spektren in CDCl₃, TMS als Standard. ¹H-NMR bei 90 und 400 MHz, ¹³C-NMR bei 50.3 und 100.6 MHz, J in Hz.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Cycloaddukte **6**, **7** tatsächlich als direkte Abfangprodukte der Diazoalkene **2** aufzufassen sind, oder ob sie aus einer [3+2]-Cycloaddition der Diazoketone **1** resultieren, der sich eine spontane Silylketon → Silylenolether-Isomerisierung anschließt (**1** → **9** → **6**–**7**, Schema 2).



Schema 2. Mögliche Bildungswege für **6** und **7**.

Gegen den Weg über **9** spricht zunächst, daß die unimolekulare thermische Isomerisierung einfacher α -Silylketone zu Silylenolethern typischerweise erst bei ≥ 130 °C erfolgt^[10, 11]. Es ist nicht einzusehen, warum Silylketone des Typs **9** schon bei 30–60 °C umlagern sollten. Beachtung verdient ferner, daß Diazo(triisopropylsilyl)essigsäureethylester **10** selbst unter forcierten Bedingungen weder mit *N*-Phenylmaleimid (36 °C, 10 d) noch mit Norbornen (100 °C, 72 h) ein Cycloaddukt bildet. Da **10**, wie auch andere Silyldiazoessigester, thermisch sehr stabil ist^[12] und in Lösung selbst bei 100 °C keinerlei Hinweise auf einen zu den Diazosilylketonen **1** analogen und über Diazoalkene zu formulierenden thermischen Zerfall vorliegen, kann man folgern, daß **6** und **7** tatsächlich *direkte* Abfangprodukte der Diazoalkene **2** sind. Sterische Einflüsse dürften ein wichtiger Grund sein, warum die Diazoalkene **2** bereitwilliger als die Diazoketone **1** Cycloadditionsreaktionen eingehen. Ebenso ist die ausschließliche Bildung der (*Z*)-konfigurierten Silylenolether **6** und **7** vermutlich zum größten Teil auf die sterisch günstigere Anordnung der raumerfüllenden SiPr₃-Gruppe zurückzuführen.

Die Diazoalkene **2** lassen sich in Lösung bei 30–45 °C weder IR- noch NMR-spektroskopisch nachweisen (¹H-NMR-Nachweisgrenze im Spektrum ca. 1%). Eine kinetische Analyse ermöglicht jedoch zu unterscheiden, ob die Cycloaddukte **6** (**7**) (Schema 2) auf Weg \textcircled{a} oder Weg \textcircled{b} gebildet werden^[13]. Arbeitet man in Gegenwart eines großen Überschusses an Alkenen sowie bei Temperaturen, bei denen der thermische Zerfall von **1** unterbleibt ($k_3 \approx 0$), so läßt sich die Abnahme von **[1]** durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudoechter Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante k_{obs} beschreiben [Gl. (a)–(d)].

Für Weg \textcircled{a} ($k_6 \geq k_4$) gilt

$$k_{\text{obs}} = k_4 [\text{Alken}] \quad (a)$$

Für Weg \textcircled{b} (mit $d[\mathbf{2}]/dt = 0$):

$$k_{\text{obs}} = (k_1 k_5 [\text{Alken}]) / (k_{-1} + k_5 [\text{Alken}]) \quad (b)$$

oder

$$k_{\text{obs}} = k_1, \text{ wenn } k_5 [\text{Alken}] \gg k_{-1} \quad (c)$$

oder

$$k_{\text{obs}} = (k_1 k_5 / k_{-1}) [\text{Alken}], \text{ wenn } k_5 [\text{Alken}] \ll k_{-1} \quad (d)$$

Wir haben die Abnahme von [1a] in Benzol in Gegenwart von überschüssigem NPM durch analytische HPLC verfolgt^[14, 15]. Auswertung der Funktion $\ln[1] = \ln[1]_0 - k_{\text{obs}} t$ (Korrelationskoeffizient $r \geq 0.999$) gab k_{obs} -Werte, deren Abhängigkeit von [NPM] bei $T = 303$ K in Abbildung 1 aufgetragen ist. Man sieht, daß schon bei relativ geringem Überschuß an NPM ein Plateau erreicht, d.h. die Bedingung $k_s [\text{Alken}] \gg k_{-1} [\text{Gl. (c)}]$ erfüllt wird. Damit ist der Weg ②, d.h. das intermediäre Auftreten des Diazoalkens 2a, auch kinetisch gesichert. Aus der Temperaturabhängigkeit ($T = 293\text{--}303$ K) der beim Plateau erreichten Werte $k_{\text{obs}} = k_1$ ergeben sich folgende Aktivierungsparameter für die Silylverschiebung: $E_a = 21.6 \pm 0.4$ kcal mol⁻¹, $\Delta H^+ = 21.0 \pm 0.4$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^+ = -3.4 \pm 1.2$ cal K⁻¹ mol⁻¹.

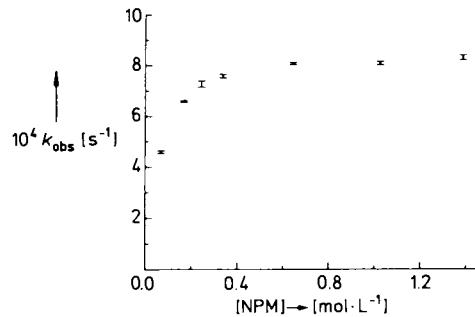


Abb. 1. $k_{\text{obs}} = -d[1a]/dt$ als Funktion von [NPM] (siehe Text); Bedingungen: $T = 303$ K, Solvens Benzol, $[1a] = 0.035$ mol L⁻¹, 2.5 bis 39.9facher Überschuß an NPM.

Eine analoge Analyse mit Norbornadien als Abfangreagens^[16] ergibt dagegen eine Gerade durch den Koordinatenursprung. Dieses Verhalten beschreibt sowohl Gleichung (a) als auch (d), d.h. zwischen Weg ④ und ⑤ kann nicht unterschieden werden.

Eingegangen am 12. Oktober 1990 [Z 4239]

- [1] a) G. Maas, R. Brückmann, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2801; b) R. Brückmann, G. Maas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1782; c) R. Brückmann, G. Maas, *Chem. Ber.* 120 (1987) 635.
- [2] J. C. Brahms, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4046.
- [3] a) P. J. Stang, *Chem. Rev.* 78 (1978) 385; b) K. Bott in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, Wiley, Chichester 1983, Kap. 16; c) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1837; d) R. W. Saalfrank, E. Ackermann, M. Fischer, B. Weiß, R. Carrié, D. Danion, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 475; weitere Zitate siehe [1c, 2].
- [4] Rechnungen auf MP2/6-31G*-Niveau ergaben für ΔH^+ der Reaktion $H_2C=C=N_2 \longrightarrow H_2C=C:$ ca. 6.9 kcal mol⁻¹; M. A. Murcko, S. K. Pollack, P. M. Lahti, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 364.
- [5] P. M. Lahti, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7011.
- [6] W. Ando, T. Furuhata, T. Takata, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4499.
- [7] Aufreten von Diazoalkenen beim H/D-Austausch an primären Ethendi-azonium-Salzen: K. Bott, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1867.
- [8] Diazomethylenphosphorane, $(iPr_2N)_2\text{HalP} = C = N_2$, sind isoliert worden; sie gehen ebenfalls [3 + 2]-Cycloadditionen ein: J.-M. Sotiroopoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4711.
- [9] Die Strukturen von 6 und 7 ($R = i\text{Bu}$, ③ = SiPh_2iBu) wurden durch Kristallstrukturanalysen bestimmt, über die wir an anderer Stelle berichten werden.
- [10] a) A. G. Brook, A. R. Bassindale in P. de Mayo (Hrsg.): *Rearrangements in Ground and Excited States, Vol. 2*, Academic, New York 1980, S. 149; b) I. Matsuda, S. Sato, M. Hattori, Y. Izumi, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3215.
- [11] Die damit kontrastierende Leichtigkeit der 1,3-(C → O)-Silylverschiebung (1 → 2) ist aus dem Beitrag einer (Z)-konfigurierten Diazoniumolat-Resonanzstruktur zum Bindungszustand von 1 zu verstehen.
- [12] a) U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber, V. Jacobi, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 730 (1969) 1; b) T. Allspach, H. Gümbel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 290 (1985) 33.

- [13] a) R. Huisgen, H. Seidl, *Tetrahedron Lett.* 1964, 3381; b) R. Huisgen, F. Mietzsch, *Angew. Chem.* 76 (1964) 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 83; c) R. Huisgen, *ibid.* 82 (1970) 783 bzw. 9 (1970) 751; d) F.-G. Klärner, D. Schröer, *Chem. Ber.* 122 (1989) 179.
- [14] Merck/Hitachi-LiChrograph, LiChrospher RP-18 (125 × 4 mm), Eluens Acetonitril (1.25 mL min⁻¹); Detektion bei $\lambda = 254$ nm, 1,4-Diodobenzol als interner Standard; keine weiteren Absorptionsbanden zwischen 254 und 300 nm.
- [15] Die k_{obs} -Werte wurden für die Abnahme von [1a] bestimmt, da die quantitative Auswertung der Zunahme von [6a] mit größeren Fehlern behaftet ist (teilweise Überlappung von Peaks, Labilität von 6a unter den HPLC-Bedingungen). Ein exemplarisch durchgeführter Vergleich unter für die Beobachtung von 6a optimierten Bedingungen (Acetonitril/Wasser, 95/5 v/v), 1.25 mL min⁻¹, $\lambda = 290$ nm) ergab bei 298 K folgende Werte: für die Abnahme von [1a] $k_{\text{obs}} = 2.692 \pm 0.005 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹ (Korrelationskoeffizient $r = 0.9998$), für die Zunahme von [6a] $k_{\text{obs}} = 2.77 \pm 0.13 \cdot 10^{-2}$ min⁻¹ ($r = 0.9906$).
- [16] Norbornadien ergibt mit 1a Cycloaddukte (*endo*- und *exo*-Isomere), die strukturanalogen zu 7a sind. Im Gegensatz zu Norbornen ist Norbornadien bei Raumtemperatur flüssig und eignet sich so auch für kinetische Studien in unverdünntem Zustand.

Chlorid-induzierte Umwandlung von $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{OAc})_6(\text{py})_2(\text{dbm})_2]$ in $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}(\text{OAc})_3(\text{dbm})_3]$: Mögliche Bedeutung für die photosynthetische Wasseroxidation **

Von Sheyi Wang, Kirsten Folting, William E. Streib, Edward A. Schmitt, James K. McCusker, David N. Hendrickson* und George Christou*

Wir befassen uns mit der Darstellung von Modellverbindungen für die Redoxzustände S_n ($n = -1$ bis 4) des aktiven Zentrums für die photosynthetische Wasseroxidation (WOC), um Aufschlüsse über dessen Natur und Wirkungsweise zu erhalten^[1]. Für die Aktivität des WOC sind vier Mn-Atome erforderlich. Diese sind oxoverbrückt und durch O- oder vielleicht auch N-haltige Liganden koordiniert – vornehmlich durch Aspartat- und/oder Glutamatreste der Proteinumgebung. Neuesten Ergebnissen^[2] zufolge soll die Koordination an Stickstoff mit 1 ± 1 pro vier Mn-Zentren nur minimal sein. Das WOC benötigt darüber hinaus Cl^\ominus für seine Aktivität; man nimmt zum Beispiel an, daß Cl^\ominus entweder als Ligand für die Mn-Zentren fungiert oder das Säure/Base-Verhalten der Polypeptidketten beeinflußt^[1–3]. Cl^\ominus ist ein essentieller Cofaktor des WOC. Fehlt es, wird ein abnormaler S_2 -Zustand gebildet, und die Weiterreaktion zu S_3 ist blockiert^[3c, 4]. Was auch immer die genaue Rolle von Cl^\ominus sein mag, es scheint für die höheren Redoxzustände von Bedeutung zu sein.

Wir haben kürzlich über die Darstellung einiger Mn-Komplexe als Modelle für bestimmte S_n -Zustände berichtet^[5, 6]. Die Komplexe $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{bpy})_2]$ und $[\text{Mn}_4\text{O}_2(\text{O}_2\text{CR})_7(\text{bpy})_2]^{0, \oplus}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin), deren $[\text{Mn}_4\text{O}_2]^{z\oplus}$ -Kern eine planare oder nicht-planare (Schmetterlingsstruktur) Mn_4 -Einheit enthält, sollten Modelle für S_{-1} , S_0 und S_1 sein^[5, 7]. Die Komplexe $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_6(\text{OAc})_3(\text{Him})]^{2\ominus}$ (Him = Imidazol) und $[\text{Mn}_4\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{OAc})_3(\text{py})_3]$,

[*] Prof. Dr. G. Christou, S. Wang, Dr. K. Folting, Dr. W. E. Streib
Department of Chemistry and the Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

Prof. Dr. D. N. Hendrickson, E. A. Schmitt, J. K. McCusker
Department of Chemistry, D-006
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0506 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 39083 und HL 13652) gefördert. – dbmH = Dibenzoylmethan, py = Pyridin.