

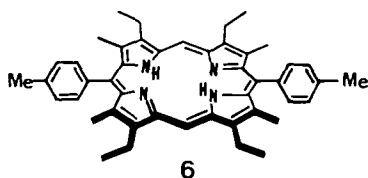
Tabelle 1. Physikalische Daten von **1** und **1-Zn₂**.

Verbindung	Absorption [a]			Fluoreszenz [a]		Stokes-Verschiebung [cm ⁻¹]	E (S ₁) [b] [cm ⁻¹]	E _{1/2} [c] [V]	
	Soret-Bande	Q-Banden	λ _{max} [nm]	λ _{max} [nm]					
1	381	518.5 591.5 638.5	671 727			760	15 300	0.15 [d] 0.49 [d]	0.38 [d] 0.65 [d]
6	407	505.5 540.0 573.5 624.5	628 693			90	16 000	0.21 0.54	
1-Zn₂	395	545.0 560.5 610.0	652			1060	15 900	0.01 0.21	0.41 0.54
6-Zn	407	537.5 572	578 630			180	17 400	0.17 0.37	

[a] In CH₂Cl₂. [b] Energie des niedrigsten angeregten Singulettzustandes. [c] Oxidationspotentiale (gegen Ferrocen/Ferrocenium) an einer Pt-Elektrode in CH₂Cl₂ mit 0.1 M nBu₄NClO₄ bei 20 °C. [d] Peak-Potentiale.

Excimers von kondensierten Arenen erinnert. Die relativen Quantenausbeuten der Fluoreszenz von **1** und **1-Zn₂** betragen das 0.25- bzw. 0.087fache derjenigen der entsprechenden Monomere. Auf Basis der Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurden die Energieniveaus der S₁-Zustände von **1** und **1-Zn₂** bestimmt. Sie liegen ca. 700 bzw. 1500 cm⁻¹ niedriger als die der entsprechenden Monomere. Die geringe Fluoreszenz-Quantenausbeute von **1-Zn₂** deutet auf einen zusätzlichen strahlungslosen Übergang im S₁-Zustand hin. Form und Intensität der Fluoreszenz von **1-Zn₂** werden jedoch kaum durch polare Lösungsmittel (von C₆H₆ bis CH₃CN) beeinflusst. Im S₁-Zustand von **1-Zn₂** sind demnach Excimer-Wechselwirkungen wichtiger als Charge-Transfer-Wechselwirkungen.

Die Cyclovoltammetrie von **1-Zn₂** in CH₂Cl₂ ergab vier reversible Oxidationspotentiale (Tabelle 1). Die Stufe bei 0.01 V kann man der Einelektronen-Oxidation des neutralen Zn-Porphyrins zuordnen (E_{1/2}⁺ (ZnP-ZnP^{•+}/ZnP-ZnP)). Die reversible Einelektronen-Oxidation findet also bei **1-Zn₂** leichter als bei **6-Zn** statt (160 mV).



Die starken Wechselwirkungen in **1-Zn₂** führen sowohl zur Energieerniedrigung des S₁-Zustandes als auch zu einem niedrigeren Einelektronen-Oxidationspotential. **1-Zn₂** ist demnach ein vielversprechender Elektronendonator für ein künstliches photosynthetisches Reaktionszentrum.

Experimentelles

1: Formyl-substituiertes Porphyrin **5** (249 mg, 0.37 mmol) und *p*-Tolylaldehyd **2** (175 mg, 1.455 mmol) wurden in 20 mL CH₃CN gelöst, das Trichloressigsäure (131 mg, 0.8 mmol) enthält. Anschließend wurde das Dipyrromethan **3** (422 g, 1.83 mmol) in 3 mL CH₃CN zugegeben und 19 h gerührt (unter Stickstoff und Lichtausschluss). Nach Zugabe von *p*-Chloranil (662 mg, 2.69 mmol) in 30 mL THF wurde weitere 3 h gerührt und auf übliche Weise aufgearbeitet. **1** wurde durch Flash-Säulenchromatographie abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 48% (215 mg) bezogen auf umgesetztes Porphyrin **5** (215 mg). ¹H-NMR (400 Hz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 6.31 (br., NH, 2H), -5.77 (br., NH, 2H), 1.32 (t, 12H), 1.53 (t, 12H), 3.3-3.6 (m, 16H), 2.35 (s, Me, 12H), 2.81 (s, Ar-Me, 6H), 2.91 (s, Me, 12H), 7.28 (dd, J = 2 und 7.8 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 7 Hz, 2H), 7.76 (d, J = 7 Hz, 2H), 8.17 (dd, J = 3.8 und 5.8 Hz, 2H), 8.26 (dd, J = 7.3 und 3 Hz, 2H), 8.39 (s, meso-H, 4H), und 9.00 (dd, J = 3.4 und 5.4 Hz, 2H); FAB-MS: m/z 1211 (M^{•+} + 1).

1-Zn₂: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.28 (t, Et, 12H), 1.53 (t, Et, 12H), 2.30 (s, Me, 12H), 2.79 (s, Ar-Me, 6H), 2.90 (s, Me, 12H), 3.4-3.6 (m, Et, 16H), 7.10 (dd, J = 2 und 7.5 Hz, 2H), 7.29 (dd, J = 2 und 7.5 Hz, 2H), 7.77 (dd, J = 2 und 7.5 Hz, 2H), 8.11 (t, J = 7 Hz, 2H), 8.33 (s, meso-H, 4H), 8.35 (dd, J = 2 und 7.5 Hz, 2H), 8.93 (dd, J = 3.8 und 6 Hz, 2H); FAB-MS: m/z 1341 (M^{•+} + 1).

Eingegangen am 12. November 1990,
ergänzte Fassung am 1. Februar 1991 [Z 4274]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132911-80-9; **1-Zn₂**, 132938-18-2; **2**, 104-89-0; **3**, 92415-30-0; **4**, 106456-88-6; **5**, 132938-17-1.

- [1] M. R. Wasielewski in M. A. Fox, M. Chanon (Hrsg.): *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam 1988, Teil A, S. 161.
- [2] J. Breton, A. Vermeglio, (Hrsg.): *The Photosynthetic Bacterial Reaction Centers, Structure and Dynamics*, Plenum Press, New York 1988.
- [3] Kürzlich wurde über die Synthese eines 1,2-Phenylen-verbrückten Tetraphenylporphyrindimers berichtet. H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 923.
- [4] a) J. A. Cowan, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 2395; b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, A. J. Stone, *Chem. Phys.* 133 (1989) 395.
- [5] Kristallstrukturdaten von **1-Zn₂**: triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, a = 19.44(1), b = 19.53(1), c = 15.023(5) Å, α = 100.95(5), β = 104.38(4), γ = 129.54(3), V = 3769(5) Å³, Z = 2; ρ_{calc} = 1.31 g cm⁻³; μ(MoKα) = 0.832 mm⁻¹. Datensammlung auf CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), MoKα-Stahlung mit Graphitmonochromator (λ = 0.71073 Å), Kristallgröße: 0.40 × 0.12 × 0.03 mm. Schweratomverfahren, Verfeinerung im Blockdiagonalmatrixverfahren, R = 0.079, R_w = 0.082 und S = 1.56, 2842 unabhängige Reflexe, 2θ < 40°, |F_o| > 3σ(F_o); Gewichte w = [σ_F² + (0.04 × |F_o|²)]⁻¹. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Bislang wurden fünf Röntgenstrukturanalysen von Porphyrindimeren durchgeführt: a) J. P. Collman, A. O. Chong, G. B. Jameson, R. T. Oakley, E. Rose, E. R. Schmittou, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 516; b) J. P. Fillers, K. G. Ravichandran, I. Abdalmuhdi, A. Tulinsky, C. K. Chang, *ibid.* 108 (1986) 417; c) M. H. Hatada, A. Tulinsky, C. K. Chang, *ibid.* 102 (1980) 7115; d) J. L. Sessler, M. R. Johnson, T.-Y. Liu, *Tetrahedron Lett.* 45 (1989) 4767.
- [7] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5525, zit. Lit.
- [8] Kürzlich wurde über monomere nicht-ebene Porphyrine berichtet, die ähnliche rotverschobene Q-Banden und niedrige Oxidationspotentiale aufweisen: a) K. M. Barkigia, L. Chantranupong, K. M. Smith, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7566; b) C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Smith, J. A. Shellnutt, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 3719. Der Porphyrinring in **1-Zn₂** ist allerdings fast eben, was darauf hindeutet, daß dessen ungewöhnlichen Eigenschaften nicht durch Ringtorsion, sondern durch die starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Ringen zustande kommen.

Ein cyclisches Methylenboran mit Trapez-Geometrie**

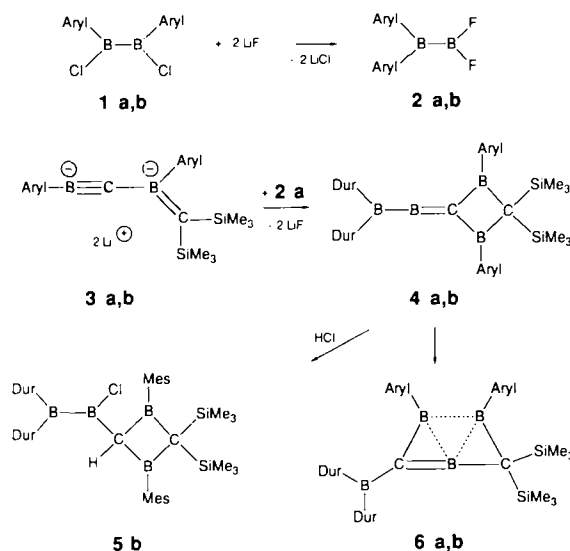
Von Andrea Höfner, Bernd Ziegler, Ralf Hunold, Peter Willershausen, Werner Massa und Armin Berndt*

Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet

Beim Versuch, die 1,2-Dichlordiborane(4) **1a**, **b**^[1] nach dem Verfahren von Kaufmann et al.^[2] mit Lithiumfluorid in die entsprechenden 1,2-Difluorverbindungen umzuwandeln, erhielten wir die 1,1-Difluordiborane(4) **2a**, **b**^[3]. Die Umset-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, A. Höfner, Dr. B. Ziegler, Dr. R. Hunold, P. Willershausen, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

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



Schema 1. **a**: Aryl = Dur (2,3,5,6-Tetramethylphenyl); **b**: Aryl = Mes (2,4,6-Trimethylphenyl).

zung von **2a** mit den Dilithiumverbindungen **3a, b**^[1, 4] führte zu den orangefarbenen Verbindungen **4a, b** (Schema 1), den ersten Methylenboranen, die am dikoordinierten Boratom einen Acceptor-Substituenten tragen, wie die NMR-Daten (Tabelle 1) und die Struktur des HCl-Addukts **5b**^[5] zeigen.

Während die **4a, b** entsprechenden Methylenborane^[6], die am dikoordinierten Boratom statt des Borylrestes die Do-

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **2a, 4b, 5b** und **6a** [a]. Standard für ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren TMS, für ¹¹B-NMR-Spektren BF₃ · OEt₂.

2a: farblose Kristalle, Fp = 75 °C, Ausbeute: 92%. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.21 (s, 24 H, CH₃), 7.02 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 19.2, 19.7 (je 4 C, CH₃), 133.9, 134.4, 136.1 (C_{sp}), 145.1 (br., 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 29, 82 (ν_{1,2} je ≈ 700 Hz).

4b: orangefarbene Kristalle, Fp = 150 °C (Zers.), Ausbeute: NMR-spektroskopisch ca. 95%. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 0.29 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.91, 2.06 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH₃), 2.16 (s, 6 H, *p*-CH₃), 2.39 (s, 12 H, *o*-CH₃(Mes)), 6.68 (s, 4 H, *m*-H), 6.79 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, -40 °C): δ = 4.5 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.7, 20.0 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃), 21.1 (q, 2 C, *p*-CH₃), 24.8 (q, 4 C, *o*-CH₃), 62.5 (s, 1 C, CSi₂), 128.0 (d, 4 C, *m*-C, (Mes)), 132.1 (br. s, 1 C, CB₃), 134.0, 136.4 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C), 134.1 (d, 2 C, *p*-C (Dur)), 136.9 (s, 2 C, *p*-C (Mes)), 138.7 (s, 4 C, *o*-C (Mes)), 140.5, 144.3 (je s, je 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, Toluol 90 °C): δ = 62, 70 (ν_{1,2} ≈ 590, 850 Hz).

5b: blaßgelbe Kristalle, Fp = 160 °C (Zers.), Ausbeute: NMR-spektroskopisch ca. 95%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.07, 0.25 (je s, je 9 H, Si(CH₃)₃), 1.82, 2.11 (je s, je 12 H, *o*- und *m*-CH₃), 2.20 (br. s, 12 H, *o*-CH₃), 2.31 (s, 6 H, *p*-CH₃), 3.71 (s, 1 H, CHB₃), 6.74 (s, 4 H, *m*-H), 6.89 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 4.5, 5.8 (je q, je 3 C, Si(CH₃)₃), 19.8, 20.2 (je q, je 4 C, *o*- und *m*-CH₃), 20.9 (q, 2 C, *p*-CH₃), 24.8 (br. q, 4 C, *o*-CH₃), 72.3 (s, 1 C, CSi₂), 79.5 (d, 1 C, CB₃), ¹J(¹³C, ¹H) = 101.4 Hz), 127.7 (d, 4 C, *m*-C), 132.7 (d, 2 C, *p*-C), 133.4, 135.3, 137.2 (je s, je 4 C, *o*- und *m*-C), 136.8 (s, 2 C, *p*-C), 139.3, 146.7 (je br. s, je 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, Toluol, 80 °C): δ = 75, 85 (ν_{1,2} ≈ 1100, 1700 Hz).

6a: farblose Kristalle, Fp > 230 °C, Ausbeute: NMR-spektroskopisch ca. 70%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 0.03 (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.57, 1.92, 1.96, 2.00 (je s, je 6 H, *o*- und *m*-CH₃), 2.17 (s, 24 H, *o*- oder *m*-CH₃), 6.68, 6.82 (je s, je 1 H, *p*-H), 6.90 (s, 2 H, *p*-H); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 2.4 (q, 6 C, Si(CH₃)₃), 19.7, 20.0 (je q, je 2 C, CH₃), 19.8, 22.3 (je br. q, je 2 C, CH₃), 20.2 (q, 4 C, CH₃), 23.0 (br. q, 4 C, CH₃), 31.9 (br. s, 1 C, CSi₂), 130.4, 132.9 (je d, je 1 C, *p*-C), 131.3 (d, 2 C, *p*-C), 131.9, 136.37, 136.43 (je s, je 2 C, *o*- bzw. *m*-C), 133.0, 134.9 (je s, je 4 C, *o*- bzw. *m*-C), 138.9; 150.5 (je br. s, je 1 C, *i*-C), 140.1 (br. s, 1 C, CB₃), 145.6 (s, 2 C, *i*-C); ¹¹B-NMR (96 MHz, Toluol, 25 °C): δ = 23, 33, 71 (ν_{1,2} ≈ 1445, 1700, 2975 Hz).

[a] **2b** hat ähnliche NMR-Daten wie **2a**; **4a** und **6b** wurden anhand ihrer zu **4b** und **6a** ähnlichen NMR-Daten im Gemisch mit Nebenprodukten nachgewiesen.

nor-Substituenten Mesityl oder Duryl (2,3,5,6-Tetramethylphenyl) tragen, bei Raumtemperatur beständig sind, wandeln sich **4a, b** in Lösung innerhalb von Tagen (**4a**) oder Wochen (**4b**) in Gemische von Verbindungen um, die als Hauptkomponenten **6a** bzw. **6b**, die ersten cyclischen Methylenborane, enthalten. **6a** kristallisiert aus Hexan in Form farbloser Quader. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **6a** im Kristall^[7].

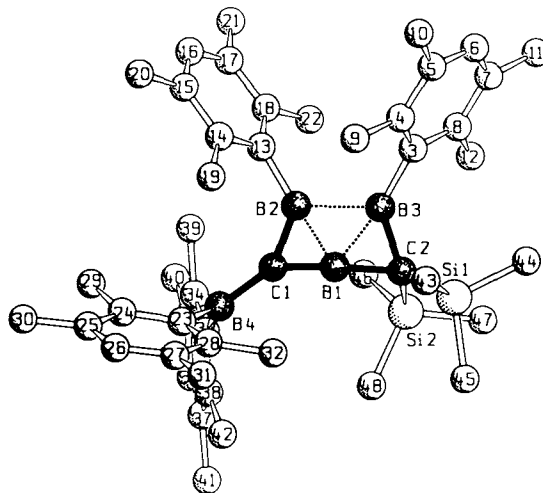


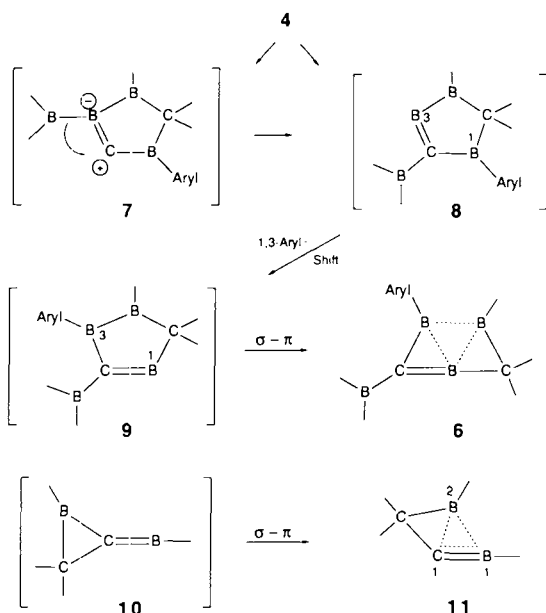
Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **6a** im Kristall. Projektion auf die Ebene B1,B2,B3. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: B1-C1 142.5(5), C1-B2 149.5(5), B2-B3 193.3(6), B3-C2 155.8(5), C2-B1 154.5(5), B1-B2 166.2(6), B1-B3 170.4(6), C1-B4 152.0(5), B2-C13 157.6(5), B3-C3 158.1(5), C2-Si1 188.2(3), C2-Si2 191.1(3); C1-B1-C2 170.9(4), B1-C1-B2 69.3(3), B1-C2-B3 66.6(2), B1-C2-Si1 123.8(2), B1-C2-Si2 101.9(2); B2-C1-B1-B3 -0.5(4), B1-C1-B2-B3 0.3(3), C1-B2-B1-B3 179.6(3), B3-C2-B1-B2 10.9(3), B1-C2-B3-B2 -8.0(3), B2-B3-B1-C2 170.6(3), B2-C1-B4-C23 -85.2(6), B2-C1-B4-C33 96.4(6).

Aus dem Vierring **4a** mit zwei aneinander gebundenen exocyclischen Boratomen ist der Fünfring **6a** mit nur einem exocyclischen Boratom entstanden. Er hat die für einen Fünfring ungewöhnliche Form eines Trapezes: B1,C1,B2 und B3 liegen in einer Ebene, gegen die die Ebene B1,C2,B3 um nur 9° geneigt ist. Die Didurylborylgruppe, die in **4a** am dikoordinierten Boratom gebunden ist, findet sich in **6a** am Kohlenstoffatom der B-C-Doppelbindung. Das Kohlenstoffatom mit den beiden Trimethylsilylgruppen, das in **4a** zwei durylsubstituierte Boratome als Nachbarn hat, ist in **6a** nur noch einem solchen Boratom benachbart, das andere ist das nahezu linear (171°) koordinierte der B-C-Doppelbindung.

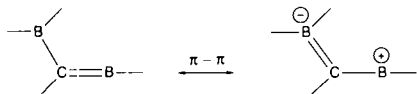
Die Umwandlung **4** → **6** läßt sich zwanglos über die Zwischenstufen **7** bis **9** bzw. **8** und **9** erklären. Der sehr starke Elektronenmangel am dikoordinierten Boratom in **4** wird durch Verschiebung der σ-Elektronen einer C_{sp}-B_{Ring}-Bindung zu diesem Zentrum, d. h. Umlagerung zu **7**, ausgeglichen, der sehr starke Elektronenmangel am dikoordinierten C-Atom des Diborylcarbens **7** durch Verschiebung der σ-Elektronen der exocyclischen B-B-Bindung zum Carben-C-Atom, d. h. durch Umlagerung zu **8**. Wahrscheinlich erfolgen beide Umlagerungen synchron (dyotrop^[8]), ohne Bildung von **7** als Zwischenstufe.

Anschließend eine 1,3-Wanderung einer Arylgruppe in **8** vom tri- zum dikoordinierten Boratom – eine für C-Borylmethylenborane charakteristische Reaktion^[9] – führt zu **9**, das bereits das gleiche Gerüst wie **6** hat. Die Verzerrung von **9** zur trapezförmigen Anordnung von **6** mit nahezu linear koordiniertem Boratom der B-C-Doppelbindung ist die Konsequenz

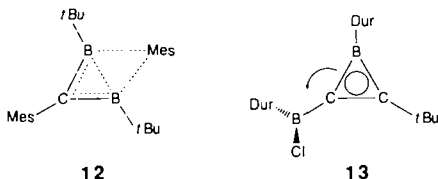
starker σ - π -Wechselwirkung zwischen dem dikoordinierten Boratom als π -Elektronenmangelzentrum und den σ -Elektronen der gegenüberliegenden B-B-Bindung. Die dabei gebildete Dreizentren-Zweielektronen-Bindung (B1,B2,B3) mit langem (193.3 pm) B2-B3-Abstand gehört zu den einfachsten mit drei Boratomen^[10]. Eine ähnlich starke Verzerrung der Molekülgeometrie durch σ - π -Wechselwirkung wie bei **9** \rightarrow **6** findet man auch bei **10** \rightarrow **11**^[11]. In **6** ist die B-C-Doppelbin-



dung mit 142.5 pm länger als in $\text{H}_2\text{C}=\text{B}-\text{H}$ (138 pm^[12]). Dies ist die Folge der für C-Borylmethylenborane charakteristischen^[6,9] π - π -Delokalisierung^[13], die auch den kurzen C1-B2-Abstand von 149.5 pm erklärt. Ähnliche Bindungsverhältnisse wie an den Gerüstatomen B1,C1,B2 von **6a** liegen auch in **12**^[14] vor.



Da die Ebenen B1,C1,B2 und C23,B4,C33 in **6a** einen Winkel von ca. 85° bilden, ist π - π -Delokalisierung zum exocyclischen Borylsubstituenten ausgeschlossen. Der dennoch bemerkenswert kurze C1-B4-Abstand von 152 pm läßt sich – wie der kurze exocyclische B-C-Abstand (150 pm) im C-Borylboriren **13**^[15] – durch C-B-Hyperkonjugation zwi-



schen den gespannten C1-B2- und C1-B1- σ -Bindungen und dem p-Orbital am exocyclischen Boratom erklären. Schließlich zeigt der kleine B1-C2-Si2-Winkel von 102° (B1-C2-Si1 124°) zusammen mit dem langen C2-Si2-Abstand von 191 pm (C2-Si1 188 pm) C-Si-Hyperkonjugation dieser σ -Bindung mit dem p-Orbital an B1 an, das durch die bereits diskutierte π - π -Wechselwirkung positiviert ist.

Mit Hyperkonjugation und Verbrückung sind an der Struktur von **6** starke und sehr starke σ - π -Wechselwirkungen beteiligt, mit den Umlagerungen, die zu **6** führen, auch Varianten ihrer Extremform.

Eingegangen am 22. Oktober 1990 [Z 4247]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

2a, 132645-80-8; **2b**, 132645-81-9; **3a**, 120637-66-3; **3b**, 114958-96-2; **4a**, 132645-82-0; **4b**, 132645-83-1; **5b**, 132645-84-2; **6a**, 132645-85-3; **6b**, 132645-86-4.

- [1] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 961. **1a** ist analog zu **1b** aus Duryllithium zugänglich.
- [2] G. Bir, W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 267.
- [3] Wir danken Herrn Dr. W. Storch, Universität München, für den ersten Hinweis auf die Konstitution von **2a, b**.
- [4] J. Allwohn, M. Pilz, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1032.
- [5] A. Höfner, *Dissertation*, Universität Marburg 1991.
- [6] R. Hunold, M. Pilz, J. Allwohn, M. Stadler, W. Massa, P. von R. Schleyer, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 759; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 781.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **6a**: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{B}_4$, Raumgruppe $P2_1$, c ; $Z = 4$; $a = 1158.5(3)$, $b = 1870.0(2)$, $c = 2249.1(6)$ pm, $\beta = 101.97(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.04 \text{ g cm}^{-3}$; 6263 Reflexe auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 220 K gemessen; von 5910 unabhängigen Reflexen wurden 4635 mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ zur Strukturmittlung verwendet; Lösung mit direkten Methoden; Verfeinerung zu $R = 0.057$, $R_w = 0.039$ (Gewichte $w = 1/\sigma^2(F_o)$); keine Absorptionskorrektur ($\mu = 8.7 \text{ cm}^{-1}$); alle H-Atome konnten aus Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, wurden jedoch auf ihren Bindungspartnern „reitend“ mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in die Rechnung einbezogen. Für alle übrigen Atome wurden anisotrope Temperaturfaktoren verwendet (491 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55032, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] M. T. Reetz, *Adv. Organomet. Chem.* 16 (1977) 33.
- [9] J. Allwohn, R. Hunold, M. Pilz, R.-G. Müller, W. Massa, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* 45 (1990) 290 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Ein anderes einfaches Beispiel wurde kürzlich in dieser Zeitschrift vorgestellt: P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1059.
- [11] C. Wiczorek, J. Allwohn, G. Schmidt-Lukasch, R. Hunold, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 398.
- [12] P. von R. Schleyer, D. Kost, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2105.
- [13] Diese π - π -Delokalisierung führt auch in **11** zur Verlängerung der C1-B1- und zur Verkürzung der C1-B2-Bindung. Diese Änderungen werden aber durch die gegenläufigen Effekte der σ - π -Wechselwirkung ausgeglichen (C1-B2: 154.5 pm), ja überkompensiert: die C1-B1-Bindung ist mit 135.1 pm kürzer als in $\text{H}_2\text{C}=\text{B}-\text{H}$ (138 pm).
- [14] M. Pilz, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 102 (1990) 436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 399.
- [15] A. Höfner, B. Ziegler, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 186.

Synthesestrategie für rohrförmige Moleküle**

Von Fritz Vögtle*, Axel Schröder und Detlef Korbach

Moleküle, die vertrauten makroskopischen Strukturen ähneln^[1] oder deren Funktionen nachahmen^[2], haben immer wieder die Entwicklung der Chemie vorangetrieben^[3]. Vor acht Jahren haben wir auf rohrförmige Moleküle des

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. A. Schröder, Dipl.-Chem. D. Korbach
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Herren C. Schmidt und Dr. G. Eckhardt danken wir für NMR- bzw. MS-Messungen.