

- [13] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 900–903.
- [14] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1059.
- [15] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1435–2441.
- [16] **7a**:  $F_p = 228^\circ\text{C}$  (aus Pentan); NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 0.30$  (s, 54 H), 4.85 (s, 2 H);  $\delta(^{11}\text{B}) = 32.7$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 5.1$  (q), 84.3 (t). – **7b**:  $F_p = 142^\circ\text{C}$  (aus Pentan); NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 0.27$  (s, 54 H), 1.54 (d, 3 H), 4.12 (q, 1 H);  $\delta(^{11}\text{B}) = 32.3$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 4.2$  (q), 30.5 (q), 89.3 (d).
- [17] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, P. B. Hitchcock, P. D. Likkiss, M. E. Molla, J. D. Smith, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 447–452.
- [18] **6**: NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(^1\text{H}) = 0.32$  (s);  $\delta(^{11}\text{B}) = 40.4$ ;  $\delta(^{13}\text{C}) = 5.2$  (q), 19.4 (s).

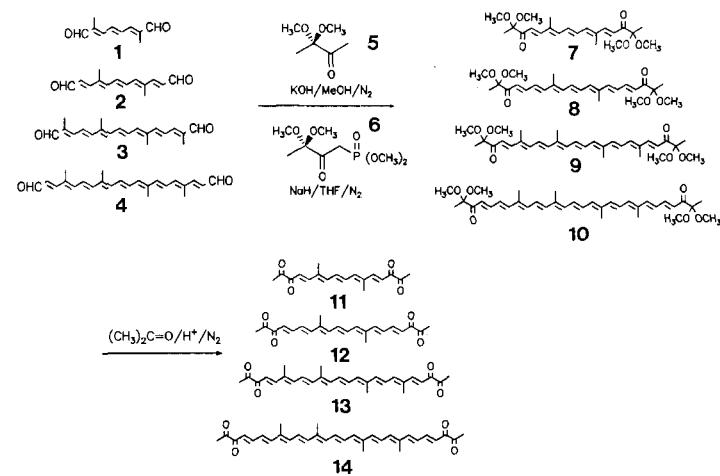


Abb. 1. Synthese der Tetramethoxydiapocarotindione **7–10** und der Diapocarotetrone **11–14**. Als Carbonylgruppenlieferant kann **5** oder **6** verwendet werden.

## Duale Fluoreszenz modifizierter Carotinoide\*\*

Von Hans Bettermann\*, Martin Bienioschek, Hans Ippendorf und Hans-Dieter Martin\*

Carotinoide zählen, auch mengenmäßig, zu den bedeutendsten natürlich vorkommenden Chromophoren<sup>[1, 2]</sup>. Bei der Photosynthese in höheren Pflanzen, Algen und Bakterien übernehmen sie eine doppelte Funktion: a) Sie absorbieren als akzessorische Pigmente Energie (Antennenfunktion), dienen also dem Energietransfer, und b) sie löschen den Tripletzustand diverser Chlorophylle oder „entsorgen“ reaktive oder angeregte Sauerstoffspezies.

Wesentlich für das Verständnis der Energietransferprozesse bei Carotinoiden ist die Kenntnis ihrer niedrigsten angeregten Zustände, insbesondere der Zustände  $S_1$  ( $2^1\text{A}_g$ ),  $S_2$  ( $1^1\text{B}_u$ ) und  $T_1$  ( $C_{2h}$ -Symmetrie vorausgesetzt). Leider ist über die energetische Lage von  $S_1$  und  $T_1$  trotz intensiver spektroskopischer Untersuchungen<sup>[3–10]</sup> wenig bekannt: Konventionelle Absorptionsspektroskopie zeigt nur den intensiven  $S_0$ - $S_2$ -Übergang an. Auch durch Fluoreszenzspektroskopie lässt sich bei langkettigen Polyenen wie  $\beta$ -Carotin keine Information über die energetische Lage von  $S_1$  erhalten.

Experimentell wurde gefunden, daß kürzere Polyene mit weniger als neun Doppelbindungen aus dem ersten angeregten, in Absorption verbotenen Singulettzustand  $S_1$  fluoreszieren, hingegen die längeren Carotinoide wie  $\beta$ -Carotin mit mehr als acht  $\pi$ -Bindungen eine anti-Kasha-Emission aus dem  $S_2$ -Zustand aufweisen<sup>[11]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese neuartiger modifizierter Carotinoide mit neun und mit elf  $\pi$ -Bindungen, bei denen duale Fluoreszenz, d. h. Emission aus dem  $S_1$ - und dem  $S_2$ -Zustand auftritt und somit die energetische Lage von  $S_1$  zumindest approximativ bestimmt werden kann.

Bei der Planung der Synthese modifizierter, ausreichend photostabiler Carotinoide ließen wir uns zuerst von der Überlegung leiten, die in Lycopin vorhandenen gesättigten Ethanofragmente durch konjugativ stabilisierende Carbonylgruppen (Oxalylfragmente) zu ersetzen. Dazu sollten zwei  $C_4$ -Endkomponenten mit einer  $C_n$ -Zentralkomponente (Dialdehyde **1–4**) nach dem Syntheseprinzip  $C_4 + C_n + C_4 = C_{n+8}$  verknüpft werden. Wie in Abbildung 1 gezeigt,

können auf diese Art die Dione **7–10** und die Tetrone **11–14** erhalten werden (Tabelle 1). Während die Farbe der Dione **7–10** von gelb bis dunkelrot variiert, sind die Tetrone **11–14** orange- bis rotstichig-blaufarben. Die Photostabilität der

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **6–14** [a].

|  |
|--|
| <b>6</b> : MS(70 eV): $m/z$ 209 ( $M^+$ )  |
| <b>7</b> : $F_p = 174^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 392 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 409$ (64000), 433 (63500)    |
| <b>8</b> : $F_p = 157^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 444 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 457$ (79000), 484 (73000)    |
| <b>9</b> : $F_p = 204^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 524 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 499$ (99800), 530 (85900)    |
| <b>10</b> : $F_p = 216^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 576 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 515$ (119000), 555 (87500)  |
| <b>11</b> : $F_p = 197^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 300 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 488$ (59700), 510 (60900)   |
| <b>12</b> : $F_p = 190^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 352 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 508$ (58400), 483 (57500)   |
| <b>13</b> : $F_p = 217^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 432 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 532$ (85300), 555 (80800)   |
| <b>14</b> : $F_p = 240^\circ\text{C}$ , MS(70 eV): $m/z$ 484 ( $M^+$ ), UV/VIS( $\text{CHCl}_3$ ): $\lambda[\text{nm}](\epsilon) = 549$ (112000), 580 (110000) |

[a] Für alle Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. Die Substanzen wurden säulenchromatographisch gereinigt und die Reinheit durch Dünnschichtchromatographie überprüft.

Dione **7–10** bei Bestrahlungsdichten in der Größenordnung von  $10^{22}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  ist ausreichend für die spektroskopischen Untersuchungen (siehe Experimentelles), während sich die Tetrone **11–14** entgegen der Erwartung unter den gleichen Bedingungen als nicht genügend persistent erwiesen. Im folgenden werden deshalb eingehender die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopischen Untersuchung von **8** und **9** beschrieben.

In den Absorptionsspektren von unsubstituierten oder mit gleichen Endgruppen substituierten all-*trans*-Polyenen ist der sichtbare Übergang mit der niedrigsten Energie die  $S_0$ - $S_2$ -Bande, da der  $S_0$ - $S_1$ -Übergang symmetrieverboten und deshalb mit konventioneller Absorptionsspektroskopie nicht nachzuweisen ist. Der  $S_1$ -Zustand von all-*trans*-Polyenen (Punktgruppe  $C_{2h}$ ) gehört wie der Grundzustand zur Symmetrierasse  $A_g$ . Dies wurde durch Zweiphotonenspektroskopie bestätigt<sup>[10]</sup>. Der Ersatz endständiger Doppelbin-

[\*] Dr. H. Bettermann, Dipl.-Chem. M. Bienioschek  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität  
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf

Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. H. Ippendorf  
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie  
der Universität Düsseldorf

[\*\*] Chromophore Systeme, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 4. Mitteilung: H.-D. Martin, T. Werner, *J. Mol. Struct.* **1992**, 266, 91–96.

dungen in Polyenen durch Carbonylgruppen ändert die Lage der Absorptionsbande nur um wenige Nanometer. Die neu hinzukommenden  $n-\pi^*$ -Zustände können die Fluoreszenzen nicht beeinflussen, da sie erfahrungsgemäß wesentlich hypsochromer (ca. 300–400 nm) liegen.

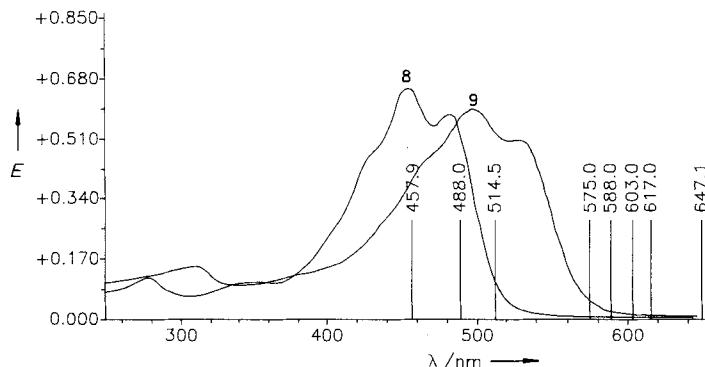


Abb. 2. Absorptionsspektren der Verbindungen **8** ( $8.2 \times 10^{-6}$  M) und **9** ( $6 \times 10^{-6}$  M), gelöst in Chloroform.  $E$  = Extinktion.

Abbildung 2 zeigt die Absorptionsspektren der Verbindungen **8** und **9** in Chloroform bei Raumtemperatur. Aus der 2. Ableitung folgt, daß die vibronische Struktur der  $S_0$ - $S_2$ -Absorptionsbanden aus mindestens zwei Schwingungsprogressionen gebildet wird. Eindeutig bestimmbar sind allerdings nur die C-C-Streckschwingungsprogressionen (**8**:  $1218 \text{ cm}^{-1}$ , **9**:  $1172 \text{ cm}^{-1}$ ). Die beiden gut sichtbaren vibronischen Banden im Spektrum von **8** werden den Übergängen 0–1 (484 nm,  $20640 \text{ cm}^{-1}$ ) und 0–2 (457 nm,  $21856 \text{ cm}^{-1}$ ) zugeordnet, wobei der 0–0-Übergang bei  $19422 \text{ cm}^{-1}$  (515 nm) liegt. Dies ist in Einklang mit der Lage des Fluoreszenzursprungs (0–0-Übergangs) von **8** und mit den bei Carotinoiden wie  $\beta$ -Carotin nur geringen Verschiebungen der 0–0-Übergänge in Absorption und Fluoreszenz<sup>[11]</sup>. Ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Ursprung des später zu diskutierenden Fluoreszenzspektrums wird dagegen der erste sichtbare vibronische Übergang im Spektrum der Verbindung **9** bei  $18868 \text{ cm}^{-1}$  (530 nm) dem 0–0-Übergang der C-C-Streckschwingungsprogression zugeordnet.

Abbildung 3 zeigt die Fluoreszenzspektren von **8** und **9** mit jeweils zwei Fluoreszenzmaxima (**8**:  $18492 \text{ cm}^{-1}$  (540 nm) und  $13600 \text{ cm}^{-1}$  (735 nm); **9**:  $17492 \text{ cm}^{-1}$  (571 nm) und um  $13500 \text{ cm}^{-1}$  (740 nm)). Die wenig intensiven Fluoreszenzsignale sind von Raman-Signalen des Lösungsmittels und der untersuchten Substanzen überlagert. Die beiden Maxima resultieren aus unterschiedlichen Emissionsübergängen. Die energetisch höheren Maxima werden  $S_2$ - $S_0$ - und die energetisch niedrigeren  $S_1$ - $S_0$ -Emissionen zugeschrieben. Diese duale Fluoreszenz kann durch folgende Befunde abgesichert werden:

- Bei der Anregung mit Frequenzen, die kleiner als die der  $S_0$ - $S_2$ -Absorption sind, kann die niedrigerenergetische Fluoreszenz getrennt beobachtet werden. Regt man **8** mit Licht der Wellenzahlen 17391 (575), 17007 (588), 16584 (603) und  $16207 \text{ cm}^{-1}$  (617 nm) an, so tritt die rotverschobene Lumineszenzbande unabhängig von der jeweiligen Anregungswellenzahl auf. Dies belegt, daß die Fluoreszenz von einem einzigen Zustand ausgeht. Ebenso wie **8** zeigt auch **9** bei Anregung außerhalb des aus dem UV/VIS-Spektrum entnehmbaren  $S_0$ - $S_2$ -Absorptionsbereiches eine Lumineszenz; ihr Maximum liegt bei ungefähr  $14000 \text{ cm}^{-1}$  (714 nm; Einschub in Abb. 3b). Die Raman-Signale in den Spektren beider Verbindungen zeigen eine deutliche Resonanzverstär-

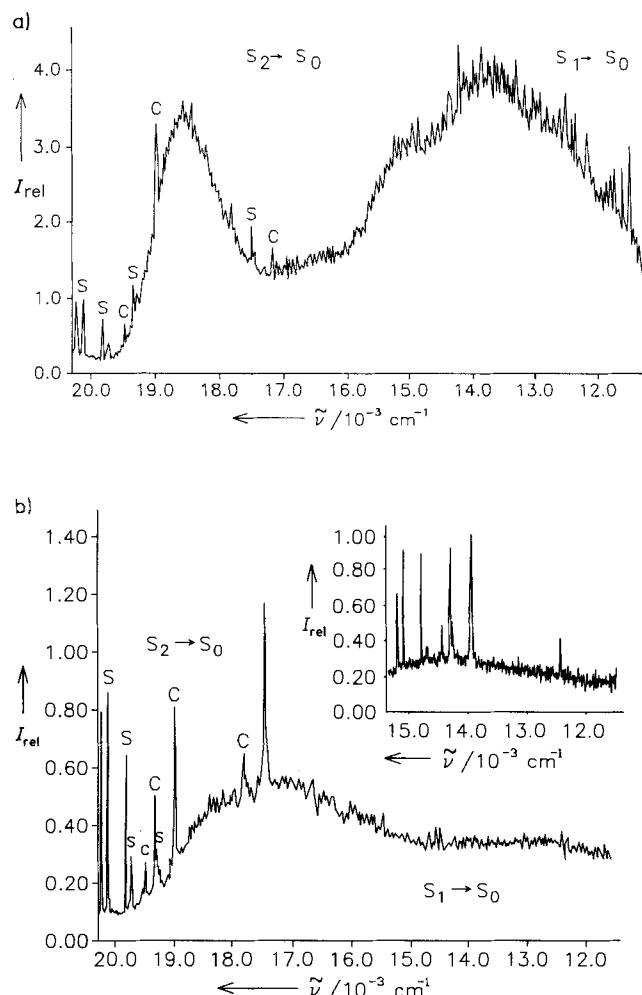


Abb. 3. Fluoreszenzspektren von **8** (a) und **9** (b) in Chloroform ( $10^{-5}$  M, Anregungswellenlänge  $\lambda_{\text{ex}} = 488.0 \text{ nm}$ ). C: Raman-Signale der untersuchten Verbindungen; S: Raman-Signale des Solvens. Der Einschub in (b) zeigt die  $S_1$ - $S_0$ -Fluoreszenz von **9** in Chloroform ( $10^{-3}$  M) nach Anregung mit  $\lambda_{\text{ex}} = 647.1 \text{ nm}$  (Krypton-Ionenlaser).

kung, was die direkte Anregung in den  $S_1$ -Zustand bestätigt.  
– Im Bereich kleiner Konzentrationen ( $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  M) fehlt die langwellige Emissionsbande. Diese Konzentrationsabhängigkeit belegt, daß die beiden Fluoreszenzemissionen nicht von einem einzigen angeregten Zustand ausgehen. Die nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit des Verhältnisses beider Emissionsbanden schließt das gleichzeitige Vorhandensein von Excimeren- und Monomerenfluoreszenz aus. Vermutlich ist die unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeit der  $S_1$ - $S_0$ - und  $S_2$ - $S_0$ -Fluoreszenz auf unterschiedliche intermolekulare strahlungslose Desaktivierungen zurückzuführen.

Die  $S_2$ - $S_0$ -Fluoreszenzbande von **8** ist nicht spiegelsymmetrisch zur  $S_0$ - $S_2$ -Absorptionsbande. Dies weist auf unterschiedliche Geometrien von  $S_0$ - und  $S_2$ -Zustand hin. Der 0–0-Übergang der  $S_2$ - $S_0$ -Fluoreszenz liegt im Bereich von  $19200$ – $19500 \text{ cm}^{-1}$  (520–512 nm), und der 0–0-Übergang der  $S_1$ - $S_0$ -Fluoreszenz kann aufgrund der Fluoreszenzanregungsspektren der Bande bei  $16200 \text{ cm}^{-1}$  (617 nm) zugeordnet werden. Die Ursprünge (0–0-Übergänge) der  $S_2$ - $S_0$ - und  $S_1$ - $S_0$ -Fluoreszenz von Verbindung **9** lassen sich zu  $19000 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $15200$ – $15400 \text{ cm}^{-1}$  abschätzen.

Duale Fluoreszenz linear konjugierter Polyene wurde bisher nur bei all-*trans*-Tetradecaheptaen<sup>[11]</sup> und bei Fucoxanthin (mit neun konjugierten  $\pi$ -Bindungen)<sup>[12]</sup> beobachtet. In kondensierter Phase zeigen langketige Polyene be-

vorzugsweise  $S_2$ -Fluoreszenz, während  $S_1$ -Emission bei kürzerketigen Polyenen auftritt. Diese allgemeine Beobachtung steht in Beziehung zu der exponentiellen Abnahme der Geschwindigkeit der strahlunglosen Desaktivierung bei größer werdender  $S_1$ - $S_2$ -Energiedifferenz<sup>[13]</sup>. Bei kürzerketigen Polyenen mit kleineren  $S_1$ - $S_2$ -Energiedifferenzen (z.B. 4900 cm<sup>-1</sup> bei Dodecahexaen<sup>[11]</sup>) wird vorzugsweise  $S_1$ -Fluoreszenz beobachtet.

Die bekannten Verbindungen, die aus einem  $S_1$ - und einem  $S_2$ -Zustand emittieren, haben meistens einen großen Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen (z.B. 14000 cm<sup>-1</sup> für Azulen<sup>[14]</sup>). Gerade deshalb ist es sehr bemerkenswert, daß die hier untersuchte Verbindung **8** mit einer kleinen  $S_1$ - $S_2$ -Energiedifferenz (3000–3300 cm<sup>-1</sup>) duale Fluoreszenz zeigt.

Im längeren Carotinoid **9** wird die  $S_1$ - $S_2$ -Differenz zu 3400–4000 cm<sup>-1</sup> gemessen. Dies ist in Einklang mit der Tatsache, daß bei wachsender Kettenlänge  $\Delta E(S_2-S_1)$  zunimmt<sup>[11]</sup>. Da für  $\beta$ -Carotin (elf  $\pi$ -Bindungen)  $\Delta E(S_2-S_1)$  nicht genau bekannt, aber – nicht unumstritten – bei ca. 3500 cm<sup>-1</sup> vermutet wird<sup>[15]</sup>, ist es interessant festzustellen, daß das Carotinoid **9** (ebenfalls mit elf  $\pi$ -Bindungen) einen experimentellen Wert dieser Größenordnung liefert.

### Experimentelles

Die Emissionspektren wurden durch Argon-Ionenlaser- (488.0 nm, 250 mW), Krypton-Ionenlaser- (647.1 nm, 300 mW) und Farbstofflasieranregung (Rhodamin 6G, 575, 588, 603 und 617 nm) erzeugt und mit einem Gitterspektrometer (Jarrell-Ash, Modell 25-400; Czerny-Turner-Doppelmonochromator, 1 m Brennweite; Peltier-gekühlter Photomultiplier RCA C31034 kombiniert mit einem Photonenzähler<sup>[16]</sup>) vermessen. Die Messungen wurden mit konstanten mechanischen Spaltbreiten durchgeführt. Die spektrale Spaltbreite betrug 9 cm<sup>-1</sup> (488.0 nm) oder 6 cm<sup>-1</sup> (647.1 nm). Die Spektren wurden mit einer Geschwindigkeit von 300 cm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (100 cm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> bei Farbstofflasieranregung) bei einer Schrittweite von 2.25 cm<sup>-1</sup> (1 cm<sup>-1</sup> bei Krypton-Ionenlaser- und Farbstofflasieranregung) registriert.

Die Proben wurden in einer rotierenden Küvette vermessen, um lokale Erwärmungen durch den fokussierten Laserstrahl zu vermeiden<sup>[17]</sup>. Da der fokussierte Strahl streifend an der Innenwand der Küvette vorbeigeführt wurde, konnten die Fluoreszenzsignale nicht reabsorbiert werden. Die Lumineszenz wurde in einem Winkel von 90° zum Erregerlicht beobachtet. Die Signalerfassung und -verarbeitung erfolgte rechnergekoppelt<sup>[18]</sup>. Die Spektren wurden wie folgt korrigiert:

- Simultan zum Meßsignal wurde von einer Photodiode die Laserleistung registriert, um Laserschwankungen sichtbar zu machen.
- Die Spektren wurden mit der Kurve der spektralen Empfindlichkeit des Monochromator/Detektorsystems korrigiert.
- Die Schwächung des Anregungslichts durch Absorption in der Probenlösung wurde durch die Normierung der Spektren auf ein Raman-Signal des Lösungsmittels berücksichtigt.

Zur Kontrolle der photochemischen Stabilität der Proben wurden vor und nach jeder Messung UV/VIS-Spektren mit einem Diiodenarray-Spektrometer (Hewlett-Packard, Modell 8452 A) aufgenommen. Bei 30 min Bestrahlung ( $\lambda_{ex} = 488.0$  nm, 250 mW, 10<sup>-5</sup> M Lösung) betrug der photochemische Umsatz 4%.

Eingegangen am 28. Februar 1992 [Z 5218]

### CAS-Registry-Nummern:

- 1, 5056-17-7; 2, 53163-53-4; 3, 502-70-5; 4, 34561-05-2; 5, 21983-72-2; 6, 141903-39-1; 7, 141290-97-3; 8, 141290-93-9; 9, 141290-92-8; 10, 141903-40-4; 11, 141290-96-2; 12, 141903-41-5; 13, 141290-91-7; 14, 141903-42-6.

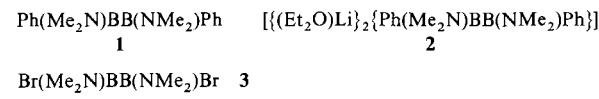
- [1] N. I. Krinsky, M. M. Mathews-Roth in *Carotenoids, Chemistry and Biology* (Hrsg.: R. F. Taylor), Plenum Press, New York, 1989.  
 [2] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schwieter in *Carotenoids*, (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser, Basel, 1971.  
 [3] T. Gillbro, R. J. Cogdell, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *158*, 312.  
 [4] S. L. Bondarev, S. M. Bachilo, S. S. Dvornikov, S. A. Tikhomirov, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *46*, 315.  
 [5] R. J. Trash, H. Fang, G. E. Leroi, *Photochem. Photobiol.* **1979**, *29*, 1049.  
 [6] N. E. Binnie, L. V. Haley, J. A. Koninkstein, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 564.  
 [7] H. Hashimoto, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 251.  
 [8] T. Noguchi, S. Kolaczkowski, C. Arbour, S. Armaki, G. H. Atkinson, H. Hayashi, M. Tasumi, *Photochem. Photobiol.* **1989**, *50*, 603.

- [9] G. R. Holton, W. M. McClain, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *44*, 436.  
 [10] B. S. Hudson, B. E. Kohler, K. Schulter in *Excited States*, Vol. 6 (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, 1982.  
 [11] R. Snyder, E. Arvidson, C. Foote, L. Harrigan, R. L. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4117; S. A. Cosgrove, M. A. Guite, T. B. Burnell, R. L. Christensen, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8118.  
 [12] A. P. Shreve, J. K. Trautman, T. G. Owens, A. C. Albrecht, *Chem. Phys.* **1991**, *154*, 171.  
 [13] R. Englman, J. Jortner, *J. Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145.  
 [14] M. Beer, H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1390.  
 [15] R. J. Thrash, H. Fang, G. E. Leroi, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5930.  
 [16] E. J. Darland, J. E. Hornschuh, C. G. Enke, G. E. Leroi, *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 245.  
 [17] W. Kiefer, *Appl. Spectrosc.* **1974**, *28*, 115.  
 [18] W. Rauch, K. Kelbert, H. Bettermann, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 376.

### Reduktion eines Bor-Stickstoff-Analogons von 1,3-Butadien: Hinweise auf eine starke B-B- $\pi$ -Bindung\*\*

Von Afarin Moezzi, Ruth A. Bartlett und Philip P. Power\*

Immer wieder wird in der Anorganischen und der Metallorganischen Chemie das Thema der oft engen Strukturverwandtschaft zwischen organischen Verbindungen und ihren anorganischen oder metallorganischen Analoga aufgegriffen<sup>[1]</sup>. Eines der bekanntesten Beispiele sind Bor-Stickstoff-Verbindungen, die häufig in bezug auf physikalische Eigenschaften und Strukturen sehr stark ihren organischen Analoga ähneln<sup>[2]</sup>. Ein Beispiel für die enge Beziehung zwischen B-N- und C-C-Systemen sind Diborverbindungen der allgemeinen Formel  $R(R'_2N)BB(NR'_2)R$  ( $R$  = Alkyl-, Arylgruppen), die als substituierte 1,3-Butadien-Analoga aufgefaßt werden können<sup>[3–5]</sup>. Ihre Strukturen<sup>[6, 7]</sup> belegen, daß die  $\pi$ -Wechselwirkung ausnahmslos in den B-N-Bindungen lokalisiert und daß die B-B-Bindungen Einfachbindungen mit einer Länge um 1.7 Å sind. Zwischen den Koordinationsebenen der Boratome liegt immer ein großer Winkel (> 60°), während der Winkel zwischen den Bor- und Stickstoffebenen ca. 0° beträgt. Unsere jüngsten Arbeiten haben gezeigt, daß es möglich ist, die verwandten Tetraaryldiborverbindungen  $B_2Ar_4$  unter Bildung der substituierten Ethen-Analoga  $[B_2Ar_4]^{2-}$  mit nahezu planarem  $B_2(iso-C)_4$ -Grundgerüst<sup>[8]</sup> zweifach zu reduzieren; die B-B-Bindung des Produktes ist 1.636(11) Å lang. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit einer früher postulierten B-B-Mehrfachbindung im hypothetischen  $[B_2H_4]^{2-}$ <sup>[9]</sup>. Im folgenden werden wir einen unabhängigen Beweis für eine starke Bor-Bor-Doppelbindung im Dianion von **2**, das durch Reduktion des Butadien-Analogon **1** entsteht, liefern.



Verbindung **1**<sup>[10]</sup> wurde durch Umsetzen von **3**<sup>[11]</sup> mit zwei Äquivalenten LiPh in Hexan hergestellt. Die Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> von **1** und **3** ergibt gemittelte B-N-Bindungslängen von 1.399 bzw. 1.36 Å sowie B-B-Abstände von 1.714(4) bzw. 1.682(16) Å. Die interplanaren Winkel der Borebenen sind mit 88.7° für **1** und 83.7° für **3** groß. Beide Strukturen von **1** und **3** können als B-N-Analoga von 1,3-

[\*] Prof. P. P. Power, A. Moezzi, R. A. Bartlett  
 Department of Chemistry, University of California  
 Davis, CA 95616 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund gefördert.