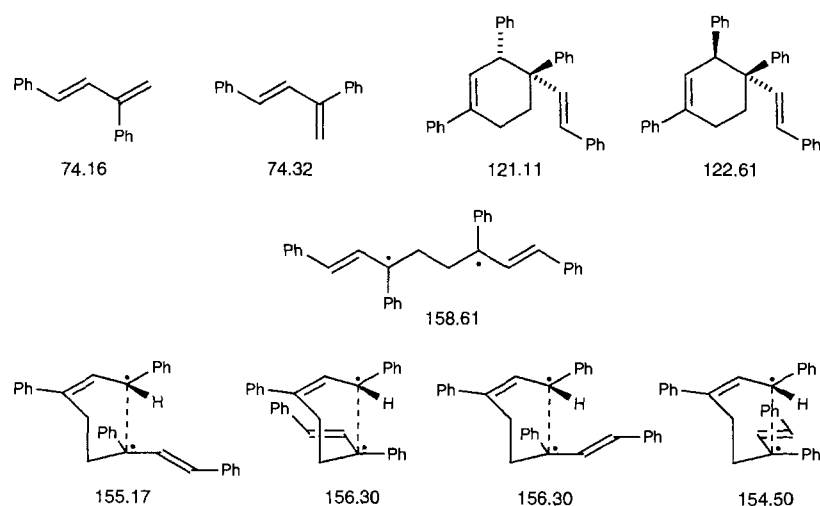


Abb. 2. Energieprofil der Dimerisierung von (E)-1,3-Diphenyl-1,3-butadien.



Schema 4. Mit dem Radikalkraftfeld MMEVBH[13] berechnete Energien der Ausgangsverbindungen, Zwischenstufen, Übergangszustände und Produkte der [4+2]-Dimerisierung.

tadien ist nach Rechnungen von Li und Houk die Knüpfung der primär gebildeten C-C-Bindung irreversibel^[6].

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß die Dimerisierung des (E)-1,3-Diphenylbutadiens konzertiert verläuft, obwohl gerade in diesem Fall diradikalische Zwischenstufen besonders gut stabilisiert sein sollten. Ein ähnlicher Fall, in dem durch Phenylsubstituenten der konzertierte Weg begünstigt wird, wurde von Doering et al. bei der Cope-Umlagerung gefunden^[14].

Eingegangen am 15. September 1994 [Z 7318]

Stichworte: Cycloadditionen · Dimerisierungen · Diradikale

- [1] L. M. Stephenson, R. V. Gemmer, S. Current, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5909–5910.
- [2] F.-G. Klärner, *Chem. Z.* **1989**, *23*, 53–63.
- [3] F.-G. Klärner, B. Krawczyk, V. Ruster, U. K. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7646–7657.
- [4] J. A. Berson, R. Malherbe, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5910–5912.
- [5] G. Jenner, J. Rimmelin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3039–3042.

- [6] Y. Li, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7478–7485.
- [7] J. Mulzer, U. Köhl, G. Huttner, K. Evertz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2231–2238.
- [8] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779–807.
- [9] Für eine [4+2]-Cycloaddition muß sich eine Butadieneinheit in *s-cis*-Konformation befinden, die Konformation der anderen kann gleichermaßen *s-cis* oder *s-trans* sein. Liegen beide Reaktionspartner in *s-trans*-Konformation vor, müßte eine [2+2]-Cycloaddition stattfinden. Ein entsprechendes Produkt ist allerdings nicht nachweisbar, weshalb wir davon ausgehen, daß 1 im Grundzustand in der *s-cis*-Konformation vorliegt. Der Einfachheit halber nehmen wir diese als die einzige reaktive Konformation an, obgleich dieser Punkt in der Diskussion keine Rolle spielt.
- [10] a) F. Sato, H. Ishikawa, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 85–88; b) F. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 53–64.
- [11] K. E. Koenig, W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3416–3418.
- [12] Der Einbau von ausschließlich einem Deuteriumatom wurde durch HR-MS nachgewiesen; die (3*Z*)- und die (3*E*)-Konfiguration in 1a bzw. 1b wurde anhand der chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale im undeuterierten 1 zugeordnet ($\delta((E)-4-H) = 5.52$, $\delta((Z)-4-H) = 5.26$).
- [13] Herrn Prof. Dr. W. R. Roth, Ruhr-Universität Bochum, danken wir für die Durchführung der Kraftfeldrechnungen.
- [14] W. von E. Doering, K. D. Belfield, J. He, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5414–5421.

Li₅Pt₂H₉, ein komplexes Hydrid mit isolierten [Pt₂H₉]⁵⁻-Ionen**

Welf Bronger* und Lothar à Brassard

Aus der Gruppe der Alkalimetallplatinhydride konnten wir die Verbindungen A₂PtH₄ (A = Na, K, Rb oder Cs)^[1–3] und A₃PtH₅ (A = K, Rb oder Cs)^[4] synthetisieren und ihre Kristallstrukturen bestimmen. Als charakteristische Baugruppen treten in allen diesen Hydriden planare [PtH₄]²⁻-Ionen auf, die, bedingt durch die Beweglichkeit der Wasserstoffatome, in Hochtemperaturmodifikationen als gemittelte Struktur eine oktaedrische Koordination der Platinate mit einem Besetzungsfaktor von 2/3 für die Wasserstoffpositionen ergeben. Zur Synthese der ternären Platinhydride wurden die binären Alkalimetallhydride AH mit Platinschwamm in einer hochreinen Wasserstoffatmosphäre umgesetzt. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 580 und 700 K, die Wasserstoffdrücke zwischen 1 und 10 bar. Kürzlich konnten wir zeigen, daß es bei Synthesen unter hohen Wasserstoffdrücken gelingt, Platin über die Oxidationsstufe II hinaus bis zur Stufe IV zu oxidieren und so Hydride der Zusammensetzung A₂PtH₆ zu erhalten (A = Na, K, Rb oder Cs)^[5–7]. Kristallstrukturbestimmungen ergaben Isotypie mit K₂PtCl₆.

Im System Lithium/Platin/Wasserstoff konnte bisher nur die Verbindung LiPtH_{0.66} synthetisiert und strukturell charakterisiert werden^[8]. Ihr Aufbau entspricht dem eines metallischen

[*] Prof. Dr. W. Bronger, Dipl.-Chem. L. à Brassard
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888288

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie, vom ICDD Grant-in-Aid Program und durch den Large Installation Plan der Kommission der Europäischen Union gefördert. Frau Dr. G. Auffermann und Herrn Dr. P. Müller danken wir für die Durchführung der Neutronenbeugungsexperimente. Beim Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin und beim Risø National Laboratory (Dänemark) möchten wir uns für die zur Verfügung gestellte Meßzeit bedanken.

Hydride: Die Lithium- und die Platinatome bilden eine schichtweise geordnete hexagonal dichte Kugelpackung, in deren Tetraederlücken die Wasserstoffatome in Abhängigkeit von der Temperatur reversibel eingelagert werden können. Offen war die Frage, ob man unter hohem Wasserstoffdruck auch hier das Platin oxidieren kann, um so den Zugang zu salzartigen Lithiumplatinhydriden zu ermöglichen. Entsprechende Versuche lieferten eine Antwort: Bei einem Wasserstoffreaktionsdruck von 1250 bar entstand ein bisher unbekanntes Hydrid, dessen Strukturanalyse die Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{H}_9$ ergab. Die Reaktionstemperatur betrug 820 K, die Reaktionszeit eine Stunde. Eingesetzt wurde ein Gemenge aus LiH (Firma Alfa, angegebener Reinheitsgrad 98%) und Pt (Firma Degussa, angegebener Reinheitsgrad 99.9%) im Molverhältnis von 2.8:1. Das ternäre Hydrid fällt als feinkristalliner, anthrazitfarbener Schmelzkuchen an. Es ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Röntgenographische Untersuchungen nach der Guinier-Methode (Huber-Diffraktometer G 644) ergaben eine tetragonale Elementarzelle, in der die Positionen der Platinatome bestimmt werden konnten. Zur vollständigen Strukturaufklärung wurde das entsprechende Deuterid, das ganz analog zum Hydrid synthetisiert werden kann, über elastische Neutronenbeugungsexperimente charakterisiert. Das erste Experiment wurde am Reaktor des HMI in Berlin durchgeführt. Es lieferte bereits die vollständige Struktur. Für eine zuverlässigere Bestimmung mit einem erweiterten Datensatz wurde ein zweites Experiment mit einer kürzeren Wellenlänge am Meßstand TAS3 des Reaktors DR 3 im Risø National Laboratory (Dänemark) durchgeführt. Als Probenbehälter diente ein Aluminiumröhrchen (Durchmesser 10 mm, Länge 40 mm, Wandstärke 0.05 mm), in das zur Verringerung von Absorptionseffekten ein weiteres, dünnwandiges Aluminiumröhrchen (Durchmesser 4.5 mm) eingesetzt wurde. Der so gebildete Hohlzylinder wurde mit der Substanz unter Argon befüllt und mit einer Viton-Dichtung verschlossen. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte nach der Rietveld-Methode mit dem Programm Fullprof^[9].

Tabelle 1 enthält die aus den Guinier-Diagrammen ermittelten Gitterkonstanten für das Hydrid und das Deuterid. Abbildung 1 zeigt das am TAS3 gemessene und das für die verfeinerte Struktur berechnete Neutronenbeugungsdiagramm. Die erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den abschließenden Verfeinerungen wurden auch die Besetzungsparameter der Atome freigegeben. Abweichungen von der Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$ ergaben sich daraus jedoch nicht. Die Struktur des ternären Hydrids ist in Abbildung 2 skizziert. Dabei wurde der Anschaulichkeit wegen nur die halbe Elementarzelle ($c/2$) dargestellt.

Tabelle 1. Gitterkonstanten von $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{H}_9$ und $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$ (Guinier-Technik, $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung) sowie die Ergebnisse der elastischen Neutronenbeugung am Meßstand TAS3 bei Raumtemperatur (Raumgruppe $I4/mcm$, $Z = 4$).

$\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{H}_9$: $a = 8.376(1)$, $c = 8.556(1)$ Å			Meßbereich:	$14.0^\circ < 2\theta < 120^\circ$
$\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$: $a = 8.347(1)$, $c = 8.524(1)$ Å			Wellenlänge:	1.47321 Å
			Zahl der bei den Verfeinerungen berücksichtigten Reflexe:	142
Atomlage	x	y	z	B_{iso} [Å ²]
Pt in (8h)	0.157(1)	$x + 0.5$	0	0.14(6)
D1 in (32m)	0.075(1)	0.772(1)	0.134(1)	1.87(6)
D2 in (4d)	0	0.5	0	3.0(2)
Li1 in (16f)	0.349(3)	$x + 0.5$	0.159(3)	1.0(2)
Li2 in (4c)	0	0	0	2.3(7)
R -Werte: $R_{\text{Bragg}} = 0.090$, $R_{\text{Prof}} = 0.092$				

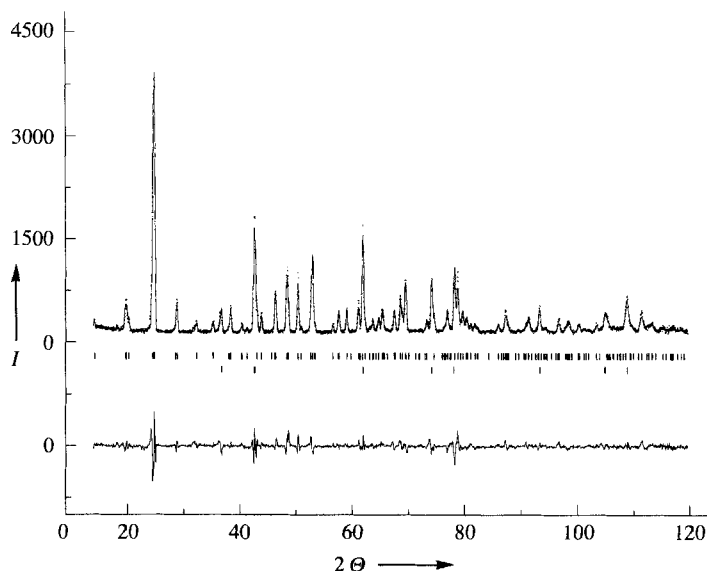


Abb. 1. Neutronenbeugungsdiagramm von $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$. Dargestellt ist außer den gemessenen (\times) und berechneten Profilen (durchgezogene Linie) noch die Differenz der beiden Profile. Darüber hinaus enthält die Abbildung das Strichdiagramm der Reflexe von $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$ sowie das des Aluminiumröhrchens, welches mit verfeinert wurde.

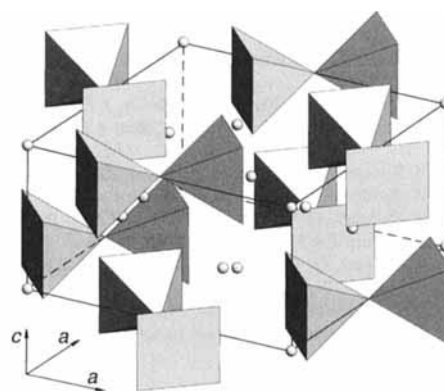


Abb. 2. Strukturmodell von $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$. Gezeichnet sind die aus den Deuteriumatomen gebildeten und durch die Platinatome zentrierten quadratischen Doppelpyramiden sowie die Positionen der Lithiumatome. Eingezeichnet ist außerdem die halbe Elementarzelle ($c/2$).

Das überraschend Neue an der Atomanordnung von $\text{Li}_5\text{Pt}_2\text{D}_9$ ist der anionische $[\text{Pt}_2\text{D}_9]^{5-}$ -Komplex (Abb. 3), in dem die Platinatome jeweils von fünf Wasserstoffliganden koordiniert werden. Vier davon bilden innerhalb der Meßgenauigkeit ein Quadrat, über dem ein Platinatom mit einem Abstand von $0.196(1)$ Å in Richtung des weiter entfernten fünften Liganden angeordnet ist. Dieser ist zugleich die Brücke zum zweiten, identischen Koordinationspolyeder, d. h. zwei quadratische Pyramiden sind über ihre gemeinsame Spitze verknüpft. Dabei ist die Pt-D-Pt-Brücke linear und die Quadrate aus Wasserstoffatomen stehen ekliptisch zueinander. Eine derartige Struktur wurde unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Li2 wird würfelförmig von acht Wasserstoffliganden koordiniert.

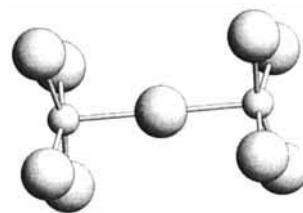


Abb. 3. Das $[\text{Pt}_2\text{D}_9]^{5-}$ -Ion.

Tabelle 2. Ausgewählte Abstände [Å] in $\text{Li}_3\text{Pt}_2\text{D}_9$ [a].

Pt-D1 1.641(8)	4 ×	Li1-D1 2.152(23)	2 ×	D1-D1 2.324(14)	1 ×
Pt-D2 1.852(6)	1 ×	Li1-D1 2.131(25)	2 ×	D1-D1 2.283(12)	1 ×
Pt-Pt 3.704(12)	1 ×	Li1-D1 2.381(23)	2 ×		
Pt-Pt 4.453(8)	4 ×	Li1-D2 2.241(23)	1 ×		
		Li2-D1 2.306(7)	8 ×		

[a] Zur Atomnumerierung siehe Tabelle 1.

niert. Li1 hat die Koordinationszahl sieben; sein Koordinationspolyeder läßt sich als ein aufgeweitetes, einfach überdachtes trigonales Prisma beschreiben.

Um erste Einblicke in die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurden die magnetischen Suszeptibilitäten im Temperaturbereich zwischen 4 und 298 K nach der Faraday-Methode bestimmt. Gefunden wurde ein schwacher, nahezu temperaturunabhängiger Diamagnetismus von $-90 (\pm 10) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (eine aufgetretene Feldstärkenabhängigkeit konnte für $1/H \rightarrow 0$ eliminiert werden). Der aus den diamagnetischen Inkrementen pro Formeleinheit berechnete Wert liegt bei $-94 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, wenn man für Pt^{2+} -40 , für Li^+ -0.6 und für H^- $-1.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ einsetzt.

Eingegangen am 14. Dezember 1994 [Z 7550]

Stichworte: Hydride · Lithiumverbindungen · Neutronenbeugung · Platinverbindungen

- [1] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 35–41.
- [2] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 9–15.
- [3] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1988**, 142, 243–252.
- [4] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 566, 31–38.
- [5] W. Bronger, G. Auffermann, *J. Alloys Comp.* **1995**, 219, 45–47.
- [6] W. Bronger, G. Auffermann, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1144–1146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1112–1114.
- [7] W. Bronger, G. Auffermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [8] B. Nacken, W. Bronger, *J. Less-Common Met.* **1977**, 52, 323–325.
- [9] Programm Fullprof (Version 2.4.2., Dezember 1993), J. Rodriguez-Carvagal, Institut Max von Laue – Paul Langevin, Grenoble.

Ein Aldehydderivat von Tetraphenylporphyrin: ein neuer Baustein für Porphyrin-Oligomere**

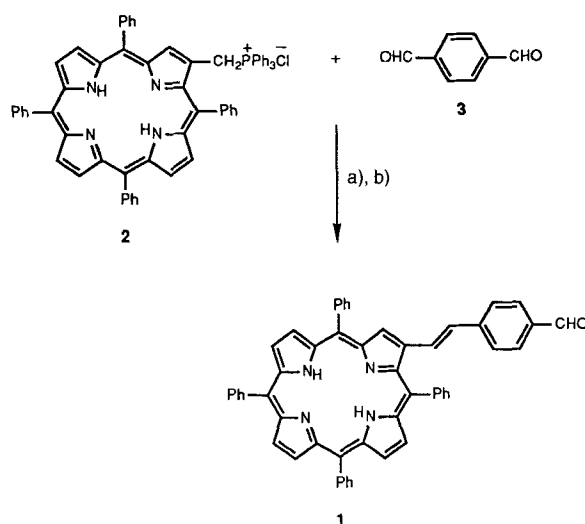
Anthony K. Burrell, David L. Officer* und David C. W. Reid

Photosynthese ist ein faszinierender, äußerst komplexer Vorgang^[1]. Wissenschaftler vieler verschiedener Disziplinen haben sich damit beschäftigt, den Mechanismus der Photosynthese zu ergründen und diese unerschöpfliche Energiequelle nutzbar zu machen. Untersuchungen, wie Licht in chemische Energie umgewandelt wird, haben sich hauptsächlich auf die letzten Schritte dieses Prozesses konzentriert, wobei die beteiligten Elektronentransferreaktionen mit Donor-Acceptor-Molekülen modelliert

[*] Dr. D. L. Officer, Dr. A. K. Burrell, D. C. W. Reid
Department of Chemistry and Biochemistry
Massey University
Private Bag 11222, Palmerston North (Neuseeland)
Telefax: Int. + 6/3505682
E-mail: D.Officer@massey.ac.nz

[**] Diese Arbeit wurde gefördert vom Massey University Postgraduate Scholarship and Graduate Research Fund, vom Young Scientists' Fund, Royal Society of New Zealand, (D. C. W. R.) und durch ein William Georgetti Scholarship.

wurden^[2]. Viel weniger Beachtung wurde dem Mechanismus des Photoneneinfangs und dem Aufbau des dafür benötigten licht-sammelnden Porphyrinsystems geschenkt. Einen Zugang zu genügend großen Porphyrin-Modellsystemen bietet eine kürzlich entwickelte Methode, bei der nach einem Baukastenprinzip Porphyrin-Oligomere synthetisiert wurden, wie Anderson et al.^[3], Lin et al.^[1] und Lindsey et al.^[4] zeigten. Dieses Synthesekonzept ist schnell und flexibel, da mit nur geringen Änderungen der Reaktionsbedingungen eine Vielzahl von Systemen erhalten werden kann. Wir beschreiben hier Synthese und Struktur des Tetraphenylporphyrin(TPP)-Derivats **1** (Schema 1), das als Baustein zur Synthese von Porphyrin-Oligomeren eingesetzt werden kann.



Schema 1. a) DBU, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 1 min; b) I_2 , CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 16 h.

Das Porphyrin **1** hat eine Reihe von Merkmalen, die es als Baustein attraktiv machen: Es ist einfach und in hoher Ausbeute zugänglich. Durch Metallierung können die Eigenschaften des jeweiligen Oligomers verändert werden. Porphyrine mit Aldehydfunktion werden vielfach zum Aufbau von Porphyrin-Oligomeren eingesetzt. Die Synthese von **1** basiert auf einer Wittig-Reaktion und folgt der von Bonfantini und Officer entwickelten Strategie^[5]. Die Reaktion des Phosphoniumsalzes **2** mit dem Dialdehyd **3** ergibt **1** als *cis/trans*-Gemisch, das in einer Gesamtausbeute von 80 % einfach zu *trans*-**1** isomerisiert werden kann (Schema 1). Das Porphyrin **1** kann durch Metallierung^[6] in die Metalloporphyrine **1-Cu**, **1-Ni** und **1-Pd**^[7] überführt werden.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1-Cu** wurden durch langsame Diffusion von Ethanol in eine Chloroformlösung des Kupferkomplexes erhalten. Die Struktur wurde mit Standardmethoden verfeinert^[8]. Dies ist unseres Wissens das erste in 2-Stellung Vinyl-substituierte Tetraphenylporphyrin, das röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Die Struktur von **1-Cu** im Kristall zeigt eine Reihe von Besonderheiten (Abb. 1). Die Olefineinheit und die Aldehydgruppe sind coplanar; der Torsionswinkel zwischen Olefineinheit und Porphyrinring ist klein ($\approx 17^\circ$). Die insgesamt planare Struktur dieses Moleküls (abgesehen von den *meso*-Phenylsubstituenten) und die relativ zu TPP und CuTPP rotverschobenen Soret-Banden in den UV/Vis-Absorptionsspektren von **1** und **1-Cu** in Lösung legen eine ungehinderte Konjugation zwischen Porphyrin- und Aldehydeinheit nahe. Dies steht in Widerspruch zu früheren Annahmen, nach denen eine Konjugation dieser Art unwahr-