

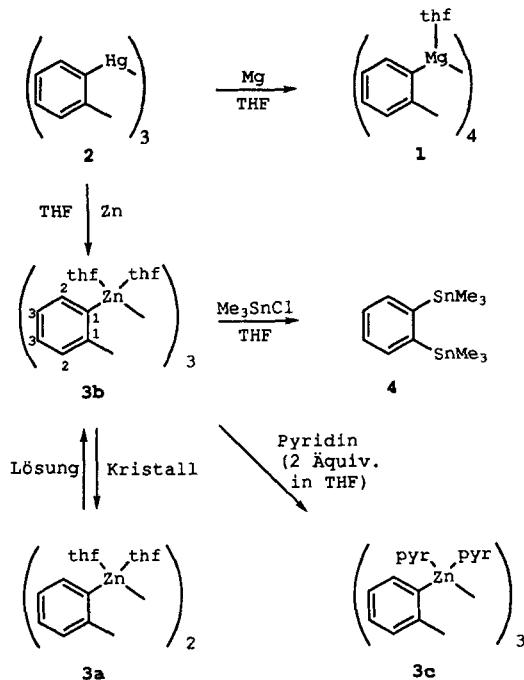
- [3] M. Veith, S. Müller-Becker, A. Lengert, N. Engel in *Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, 1993.
- [4] M. Veith, J. Böhlein-Maus, A. Lengert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] Synthese von **1**: 0.04 g (1.74 mmol) Lithiumamid werden in 10 mL Toluol vorgelegt. Dazu gibt man 0.4 g (1.44 mmol) $[\text{Me}_3\text{Si}(\text{OrBu})_2]_2\text{NH}$. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiumamids wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol. Man erhält 0.33 g (81 %) farbloses **1** (Schmp. 240 °C, Zers.). Chemische Verschiebungen von **1** in Lösung (200 MHz [D₆]Benzol, 296 K, TMS): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.35$ (s, 24H, SiMe_2), 1.31 (s, 36H, CMe_3). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 6.8$ (s, 8C, SiMe_2), 32.1 (s, 12C, CMe_3), 71.7 (s, 4C, CMe_3). $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -11.7$ (s, SiMe_2), chemische Verschiebungen im Festkörper: $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, δ (TMS) = O), monokline Phase (273 K): $\delta = 6.2, 6.8, 7.2, 7.6, 7.9, 8.2$ (SiMe_2), 32.4, 32.7 (CMe_3), 71.4 (CMe_3); tetragonale Phase (296 K): $\delta = 7.4$ (s, SiMe_2), 32.6 (s, CMe_3), 71.4 (s, CMe_3); plastische Phase (413 K): $\delta = 6.4$ (s, SiMe_2), 32.5 (s, CMe_3), 71.9 (CMe_3); $^{29}\text{Si-NMR}$ (39.7 MHz, δ (TMS) = O); monokline Phase (273 K): $\delta = -11.3, -11.9, -12.5$ (SiMe_2); tetragonale Phase (296 K): $\delta = -11.4, -12.1$ (2:1-Dublett, Quadrupolsplitting = 28 Hz); $^{6}\text{Li-NMR}$ (29.4 MHz, δ (ext. LiCl) = O, 296 K): $\delta = 1.7$ (isotroper Shift aus MAS-3 (3 KHz)-Experiment); $^{7}\text{Li-NMR}$ (77.7 MHz, ext. LiCl , 296 K): $\delta = 0.8$ (Zentrallinie).
- [6] Kristalldaten der Phasen von **1** vgl. Tabelle 1. Monokline Phase: Siemens-AED2-Diffraktometer, ω - θ -Scan, 3390 Reflexe, davon 820 mit $I_o < \sigma(I)$; Meßtemperatur 173 K, Strukturlösung mit Direkten Methoden, 325 Parameter (alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren). $R_1 = 0.082$. Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.518 bzw. -0.395 e^{-3} . Tetragonale Phase: Meßbedingungen wie oben, Meßtemperatur: 318 K, 810 unabhängige Reflexe, davon 230 mit $I_o < \sigma(I)$, Strukturlösung mit Direkten Methoden; 78 Parameter, alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren). $R_1 = 0.080$. Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.157 bzw. -0.282 e^{-3} . Benutzte Programme: SHELLXS-86, SHELXL-93 und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405 028 (monoklin) und CSD-405 029 (tetragonal) angefordert werden.
- [7] W. J. Dunning, *J. Phys. Chem. Soc. Solids* **1961**, *18*, 21.
- [8] G. W. Gray, P. A. Winsor, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 1, E. Horwood, Chichester, England, **1974**, S. 48.
- [9] Symmetriestammbaum und Gruppe-Untergruppe-Beziehungen: $P4_2/ncm \xrightarrow{12} (Pmn) \xrightarrow{12} (P2_1/m) \xrightarrow{k_2} P2_1/n$ ($a' = a + c$; $b' = c - a$).
- [10] Die $^{13}\text{C-CP/MAS-NMR}$ -Spektren wurden bei einer Probenrotationsfrequenz von 3 KHz sowie einer Kontaktzeit von 1 ms aufgenommen. Die Messungen bei höheren Temperaturen (ab 50 °C) erfolgten im Single-Pulse-Excitation(SPE)-Experiment. Zum Nachweis der Linienbreite-Entkopplungsstärke-Beziehung [11, 12] wurde die B_1 -Feldstärke des Protonentkopplers zwischen 41 und 83 KHz variiert. Die beste Auflösung bei den $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ -Spektren wurde an der zu 95 % ^6Li isotopenangereicherten Probe erzielt. Zum Nachweis des Quadrupolsplittings durch ^{14}N [17] wurde das $^{29}\text{Si-CP/MAS-NMR}$ -Spektrum zusätzlich bei einer Feldstärke von 9.45 T (79.4 MHz) aufgezeichnet. Die $^7\text{Li-MAS-NMR}$ -Spektren sind im SPE-Verfahren aufgenommen. Zur Vermeidung von Sättigung wurden Recycledlays von 30 s verwendet. Sämtliche $^6\text{Li-NMR}$ -Spektren wurden im Kreuzpolarisationsverfahren bei Kontaktzeiten von 5 bis 10 ms an der zu 95 % isotopenangereicherten Verbindung registriert. Alle Messungen erfolgten unter dipolärer ^1H -Entkopplung und wurden mit einem Spektrometer des Typs MSL 200 S mit B-VT 2000 Temperiereinheit der Firma Bruker durchgeführt. Zur Probenpräparation wurden in 7-mm-MAS-Rotoren passende, luftdichte Kel-F-Inserts verwendet. Zu den NMR-Daten im Festkörper siehe Lit. [5].
- [11] W. P. Rothwell, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2721.
- [12] J. Kümmerlen, A. Sebald, *Magn. Reson. Chem.* **1994**, *32*, 173.
- [13] D. Massiot, H. Thiele, A. Germanus, NMR-Simulationsprogramm WIN-FIT, Bruker-Franzen Analytik, Bremen, **1995**.
- [14] J. H. Kristensen, H. Bildsoe, H. J. Jakobsen, N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.* **1992**, *100*, 437.
- [15] J. Mason, *Multinuclear NMR*, Plenum Press, New York, **1987**.
- [16] T. Pietrass, P. K. Burkert, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 709.
- [17] R. K. Harris, A. C. Olivieri, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1992**, *24*, 435.

Synthese und Struktur von *ortho*-Phenylenzink**

Marcel Schreuder Goedheijt, Tom Nijbaker, Otto S. Akkerman, Friedrich Bickelhaupt*, Nora Veldman und Anthony L. Spek

Professor Erwin Weiß zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei den Synthesen polymetallierter Verbindungen^[1] hatten wir *ortho*-Phenylenmagnesium **1**^[2] aus *ortho*-Phenylenquecksilber **2**^[3] hergestellt (Schema 1). **1** weist eine ungewöhnliche



Schema 1. Synthese von **1**, **3a-c** und **4** aus **2**.

tetramere Struktur mit einem Kern aus vier Magnesiumatomen auf, die die Ecken eines verzerrten Tetraeders einnehmen, was auch für Diphenylvinylmagnesium und 1,8-Naphthalindiylmagnesium zutrifft^[2]; dies erinnert an tetramere Organolithiumcluster. Da **2** eine trimere Struktur mit linearen C-Hg-C-Bindungen aufweist^[3b] und Zink in gewissem Sinne eine Mittelstellung zwischen Magnesium und Quecksilber einnimmt, war es von Interesse das analoge Zinkderivat *ortho*-Phenylenzink **3** zu untersuchen. Kürzlich wurde *ortho*-Phenylenzinkdijodid $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{ZnI})_2]$ durch Tagaki et al. in guter Ausbeute aus *ortho*-Dijodbenzol und Zinkpulver in Anwesenheit von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (TMEDA) und

[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. M. Schreuder Goedheijt, Ing. T. Nijbaker, Dr. O. S. Akkerman
Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
De Boelelaan 1083, NL-1018 HV Amsterdam (Niederlande)
Telefax: Int. +20/4447488
E-mail: bicklhpt@chem.vu.nl

Drs. N. Veldman, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research
Vakgroep Kristal- en Structuurchemie, Universiteit Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
E-mail: spea@xray.chem.ruu.nl

[**] Diese Arbeit wurde durch Shell Research B.V. (M.S.G.) sowie durch die Niederländische Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit finanziellen Mitteln der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) (A.L.S. und N.V.) unterstützt.

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (TMU) unter Ultraschallbestrahlung synthetisiert^[4]; Strukturdaten wurden jedoch nicht mitgeteilt.

Analog zur Synthese von **1** stellten wir **3** durch Röhren von **2** mit metallischem Zink in THF her. Der Verlauf der Reaktion konnte anhand der Mengenabnahme des schwerlöslichen **2** verfolgt werden. Nach sechs Stunden bei Raumtemperatur wurde eine klare Lösung von **3** erhalten; es ist bemerkenswert, daß dieser Prozeß viel schneller verläuft als die Umsetzung von **2** mit metallischem Magnesium zu **1**, die zum vollständigen Ablauf zwei Wochen benötigt^[11]. Nach sorgfältigem Dekantieren vom gebildeten Amalgam wurde **3** in 92 % Ausbeute erhalten (Titration nach Hydrolyse^[5]); die Verbindung wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1) sowie durch Derivatisierung mit Chlortrimethylstannan, die **4** ergab.

Tabelle 1. NMR-Daten von **3b**, **c** (δ , J [Hz]) [a].

	3b [b]		3c [c]	
	δ	J	δ	J
H2	7.37	5.1(d) 3.4(d)	7.88	6.3(d)
H3	6.82	5.1(d) 3.4(d)	7.37	6.3(d)
H α	—	—	8.30 [d]	(bs)
H β	—	—	6.49 [d]	7.1(d) 5.8(d)
H γ	—	—	6.84 [d]	7.6(t)
C1	169.3	(bs)	160.6	(bs)
C2	137.4	151.4(d)	140.2	163.0(d) 10.0(d)
C3	125.2	151.8(d)	127.1	158.2(d)
C α [d]	—	—	149.8	170.0(d)
C β [d]	—	—	123.7	165.1(d)
C γ [d]	—	—	137.4	171.0(d)

[a] Numerierung: siehe Schema 1. [b] In $[D_8]$ THF; ¹H-NMR, 200 MHz, 25 °C, Standard: $[D_8]$ THF δ = 1.75; ¹³C-NMR, 50.3 MHz, Standard $[D_8]$ THF δ = 67.4. [c] In $[D_8]$ Toluol; ¹H-NMR, 200 MHz, Standard $[D_8]$ Toluol δ = 2.03; ¹³C-NMR, 50.3 MHz, Standard $[D_8]$ Toluol δ = 19.8. [d] in Pyridin.

Durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **3** in THF wurden farblose Kristalle erhalten, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren^[6, 7]. Obwohl die Kristalle von mäßiger Qualität waren, konnten die wesentlichen Strukturmerkmale mit hinreichender Zuverlässigkeit ermittelt werden (Abb. 1). Im Kristall besteht **3** aus zwei *ortho*-Phenylenzink-Einheiten (**3a**); das Molekül befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum, hat nahezu D_{2h} -Symmetrie und kann als beinahe ebenes 9,10-Dihydro-9,10-dizincaanthracen beschrieben werden, in welchem jedes Zinkatom durch zwei aromatische Ringe und zwei THF-Moleküle verzerrt tetraedrisch umgeben ist. Bemerkenswert ist, daß die Dimerisierung durch die Bildung kovalenter Bindungen zwischen jeweils einem Metall- und einem Kohlenstoffzentrum der beiden Phenylengruppen zustande kommt, und nicht durch elektronendefiziente Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindungen, wie sie bei Organozinkverbindungen nur zweimal^[8], bei Organomagnesium^[2, 9, 10] und besonders bei Organolithiumverbindungen^[10, 11] jedoch häufiger beobachtet wurden. Der zentrale Sechsring ist wohl nur scheinbar leicht verzerrt, da die Zn-C-Bindungen (Zn1-C1 1.991(16) Å, Zn1-C6a 1.963(13) Å) im erwarteten Bereich liegen und innerhalb der Standardabweichung gleich lang sind. Das Molekül ist deutlich gespannt, denn der C1-Zn1-C6a-Winkel ist mit 130.3(6)° gegenüber Winkeln von 140 bis 160° ungewöhnlich klein^[12, 13], während die Winkel an den *ipso*-Kohlenstoffzentren (C2-C1-Zn1 127.9(12)°, C6-C1-Zn1 116.2(11)°) ebenfalls vom erwarteten

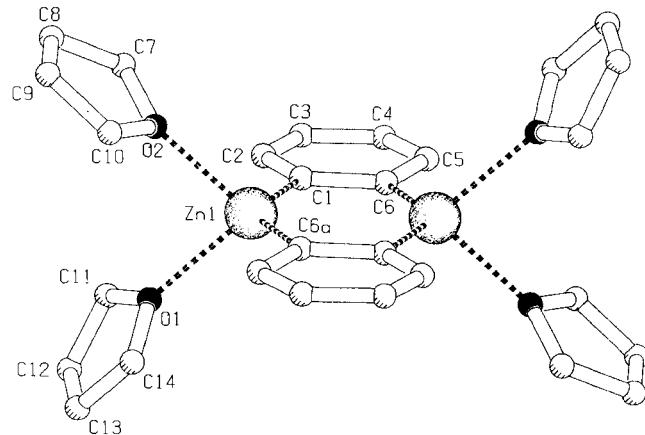


Abb. 1. PLUTON-Darstellung von **3a**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: Zn1-O1 2.272(14), Zn1-O2 2.209(14), Zn1-C1 1.991(16), Zn1-C6 1.963(13), C1-C2 1.39(2), C2-C3 1.34(2), C3-C4 1.37(2), C4-C5 1.38(2), C5-C6 1.43(2), C1-C6 1.41(2); O1-Zn1-O2, 85.7(5), O1-Zn1-C1 110.2(6), O1-Zn1-C6a 106.2(5), O2-Zn1-C1 106.8(6), O2-Zn1-C6a 108.6(6), C1-Zn1-C6a 130.3(6), C6-C1-Zn1-C6a 2.4(16), Zn1-C1-C6-Zn1a = 2.0(15).

Wert von ungefähr 122°^[12] abweichen. Eine (günstige) Erweiterung des Winkels am Zink hätte eine (ungünstige) Zunahme der Verzerrung an den *ipso*-Kohlenstoffzentren zur Folge. Auch die Planarität des zentralen Ringes wird durch den großen Valenzwinkel am Zink verständlich: eine wannenförmige Faltung wie bei gewöhnlichen Dihydroanthracenen würde zu einer zusätzlichen Verkleinerung dieses Winkels führen.

Obwohl die Löslichkeit von **3** gering ist (etwa 0.1 M), reicht sie zur Bestimmung des Molekulargewichts durch stationäre isotherme Destillation^[14] aus; sie ergab einen konzentrationsunabhängigen Assoziationsgrad von 3.0(±0.1)! Damit ergibt sich überraschend, daß **3** im Kristall zwar als Dimer (**3a**) vorliegt, in Lösung jedoch als Trimer (**3b**) ohne nachweisbare Tendenz zur Dissoziation. Trotzdem ist klar, daß beide Formen durch das Gleichgewicht **3a** \rightleftharpoons 2 · **3b** verbunden sein müssen; in Lösung ist es offenbar stark in Richtung **3b** verschoben. Als Dimer ist **3a** gegenüber **3b** entropisch im Vorteil; dies wird aber offensichtlich durch die Spannung in **3a** überkompensiert. In **3b** ist die Spannung wesentlich kleiner, da der C-Zn-C-Winkel einen größeren Wert annehmen kann, der näher an bekannten Werten liegt, ohne daß die Winkel an den *ipso*-Kohlenstoffzentren verzerrt werden; sobald dies erreicht ist, fällt die treibende Kraft zur Oligomerisierung weg, und die Entropie schützt das System gegen weitere Assoziation. Eine ähnliche Situation wurde beim Monomer/Dimer-Gleichgewicht des Magnesacyclohexans in THF beobachtet^[15].

Die genaue Struktur von **3b** ist noch unbekannt. Es ist unwahrscheinlich, daß es in Analogie zum ebenfalls trimeren **2**^[3b] lineare C-M-C-Winkel (M = Metall) hat. Da Zink eine stärkere Lewis-Säure als Quecksilber ist, darf man annehmen, daß es in **3b** ebenso wie in **3a** zwei THF-Moleküle komplexiert und damit eine normale, verzerrt-tetraedrische Umgebung aufweist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich bei Zugabe von Pyridin zu einer THF-Lösung von **3b** ein gelber Niederschlag bildet, der dem ¹H- und dem ¹³C-NMR-Spektrum zufolge die Zusammensetzung von **3c** hat; genau zwei Moleküle Pyridin sind an jedes Zinkatom koordiniert, und genauso wie **3b** liegt **3c** Assoziationsmessungen in THF-Lösung zufolge als Trimer vor.

Überraschend ist, daß **3a** aus einer Lösung von **3b** kristallisiert, obwohl letztere Verbindung in großem Überschuß anwe-

send und offensichtlich thermodynamisch stabiler ist. Wir nehmen an, daß **3a** in der Lösung zwar nur in kleinsten Mengen vorkommt, aber wegen günstiger Packungseffekte bevorzugt kristallisiert; es ist sicher von Bedeutung, daß der Kristallisationsprozeß bei -20°C zwei Wochen dauerte.

Schließlich bleibt die Frage, warum die *ortho*-Phenylenderivate von Zink **3a** (Dimer) und **3b** (Trimer) vom Magnesiumderivat so verschieden sind (vierkerniger Cluster). Natürlich ist die M-C-Bindung in **1** viel polarer, und offensichtlich sind die elektrostatischen Beiträge zur Bindung hier stark genug, um die Clusterbildung zu ermöglichen^[2]. Dies geschieht in Analogie zur Organolithiumchemie, wo hohe Bindungspolarität als Ursache für die Bildung elektronendefizienter Cluster erwiesen ist^[10, 11]. Demgegenüber sind die Zn-C-Bindungen (wie in **3**) und vor allem die Hg-C-Bindungen (wie in **2**) genügend kovalent, um unter den gleichen Umständen eine gerichtete Bindung zu ermöglichen.

Experimentelles

2 [3] (2.38 g, 8.6 mmol) und Zink (5.23 g, 80 mmol) in THF (50 mL) wurden 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich eine hellbräunliche Lösung mit einem feinverteilten schwarzen Niederschlag. Die klare Lösung wurde abkühlend abgekühlt. Titration einer Probe (HCl und EDTA) [5] zeigte die Bildung von **3** in 92 % Ausbeute an. Einengen dieser Lösung und anschließendes Abkühlen während eines Tages auf -20°C ergab nach 2 Wochen farblose Kristalle von **3a** (7.3 mmol, 85 %, bestimmt durch Titration nach Hydrolyse).

Beim Zufügen von Pyridin im Überschuss (1 mL) zur Lösung von **3** (0.42 mmol) in THF (10 mL) wurde die farblose Lösung spontan leuchtend gelb. Nach 3 min bildete sich ein gelber Niederschlag von **3c**; dieser wurde abfiltriert, in $[\text{D}_6]$ Toluol gelöst und durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Eingegangen am 29. Januar 1996 [Z 8761]

Stichworte: Quecksilberverbindungen · Magnesiumverbindungen · Zinkverbindungen

- [1] F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 1.
- [2] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2808.
- [3] a) L. Vecchiotti, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1930**, 63, 2275; b) N. A. A. Al-Jabar, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 9, zit. Lit.
- [4] K. Takagi, Y. Shimoishi, K. Sasaki, *Chem. Lett.* **1994**, 2055.
- [5] A. D. Vreugdenhil, C. Blomberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, 82, 453.
- [6] Kristalldaten für **3a**: $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Zn}_2$, $M_r = 571.40$, farblos, transparent ($0.18 \times 0.38 \times 0.50 \text{ mm}^3$), triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.184(4)$, $b = 8.887(4)$, $c = 10.952(3)$ Å, $\alpha = 93.71(3)^{\circ}$, $\beta = 112.39(3)^{\circ}$, $\gamma = 105.34(6)^{\circ}$, $V = 697.9(5)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.360 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 300$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.5 \text{ cm}^{-1}$, 2143 Reflexe gemessen, 1970 unabhängig ($2.0 < \theta < 25.0^{\circ}$), ω -Scan, $\Delta\omega = 1.30 + 0.35 \tan\theta$, $T = 293 \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å auf einem Enraf-Nonius-CAD4-T-Diffraktometer mit rotierender Anode; 5 h Röntgenbestrahlung. Die Daten wurden für Lorentz-Polarisation korrigiert. Die Struktur wurde mit automatisierten Patterson-Methoden gelöst (SHELXS86). Die Verfeinerung gegen F^2 wurde durch full-matrix-least-square-Methoden ausgeführt (SHELXL-93); während der Verfeinerung wurde kein Beobachtungskriterium verwendet. Der endgültige $R1$ -Wert 0.121 für 979 Reflexe mit $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$, $wR2 = 0.297$ für 1970 Daten, $w = 1/\sigma^2(F_0)^2 + (0.1000P)^2$, mit $P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2F^2)/3$, $S = 1.430$ für 154 Parameter. Mittleres und maximales Δ/σ -Verhältnis 0.000 und 0.000. Maximale und minimale Restelektronendichte: 1.22, -0.73 e Å⁻³. Die Kristalle zeigten in allen Fällen breite Reflexionsprofile von 3°, die bei tiefer Temperatur sogar auf 6° anstiegen. Dadurch konnten nur Daten von begrenzter Qualität erhalten werden. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach der riding-Methode verfeinert mit einem fixierten thermischen Parameter, der über den Faktor 1.2 mit dem Wert des äquivalenten isotropen thermischen Parameters der an sie gebundenen Atome verknüpft ist.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-59“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [8] a) J. G. Noltes, J. W. G. van der Hurk, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 377; b) P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1990**, 9, 2243.
- [9] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 146.
- [10] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [11] a) J. L. Wardell, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 43; b) W. N. Setzer, P. von, R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 138, 1; d) G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, 105, 1.
- [12] a) J. Boersma, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 823; b) P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 1, zit. Lit.
- [13] Unseres Wissens wurde nur ein Diarylzinkkomplex beschrieben, der einen kleinen C-Zn-C-Winkel von $132.1(2)^{\circ}$ hat: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}(\text{thf})_2]$: M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, 139. In diesem Fall ist der kleine Winkel aber offensichtlich wegen der stark elektronenanziehenden Arylgruppen so klein, die den p-Charakter der Zink sp^2 -Orbitale, die an der Bindung zum Kohlenstoff beteiligt sind, erhöhen.
- [14] A. van Vulpen, J. Coops, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, 85, 203.
- [15] a) H. C. Holtkamp, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 279; b) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990.

Die $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhBO}_2)_2]^{2+}$ -Einheit: ein neues Strukturmodell für manganhaltige Metalloproteine**

Ursula Bossek, Helga Hummel, Thomas Weyhermüller, Karl Wieghardt*, Stephen Russell, Lodewijk van der Wolf und Uwe Kolb

Das Strukturmotiv des μ -Oxo(hydroxo)-di- μ -carboxylatodimangan-Ensembles ist in den aktiven Zentren einiger manganhaltiger Metalloproteine entdeckt worden. Hierzu gehören die Katalasen aus *Lactobacillus plantarum*^[1] und *Thermus thermophilus*^[2] und eine Ribonucleotid-Reduktase aus *Brevibacterium ammoniagenes*^[3]; auch für den vierkernigen Mangancluster im Photosystem II (PS II) ist dieses Strukturmotiv vorgeschlagen worden^[4]. Untermauert wurden diese Vorschläge durch die Synthese zweikerniger Modellkomplexe, in denen die Oxidationsstufen der beiden Mn-Ionen in Einelektronenschritten von $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ ^[5] über $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ ^[6] und $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ ^[7] zu $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ ^[8] variiert werden konnten. Die Mn_2^{IV} -Stufe war bisher nicht zugänglich. Komplexe dieses Typs besitzen große Bedeutung zur Kalibrierung der spektroskopischen Methoden, die zur Charakterisierung der Biomoleküle eingesetzt werden. Wir berichten hier, daß entsprechende Mn_2^{IV} -Komplexe erhalten werden, wenn als Brückenliganden statt der Carboxylatgruppen Boronatoliganden RBO_2^{2-} eingesetzt werden. Erstaunlicherweise hat die Koordinationschemie der Boronsäuren bisher wenig Aufmerksamkeit gefunden^[9].

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek, Dipl.-Chem. H. Hummel, Dr. T. Weyhermüller
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3063951

Dr. S. Russell, L. van der Wolf
Unilever Research Laboratory Vlaardingen (Niederlande)
Dr. U. Kolb
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.