

schen der Struktur des Kohlenhydratabschnitts und der Aktivität des Wirkstoffs zu ergründen.

Eingegangen am 22. Dezember 1993 [Z 6576]

- [1] Kritische Übersichten zu Endiin-Antibiotika: a) K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1377; b) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *ibid.* **1991**, *103*, 1453 bzw. **1991**, *30*, 1387.
- [2] Zur einzigen Totalsynthese von Calicheamicin: a) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, E. N. Pitsinos, M. Nakada, A. L. Smith, K. Shibayama, H. Saimoto, J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 10082; b) R. D. Groneberg, T. Miyazaki, N. A. Stylianides, T. J. Schulze, W. Stahl, E. P. Schreiner, T. Suzuki, Y. Iwabuchi, A. L. Smith, K. C. Nicolaou, *ibid.* **1993**, *115*, 7593; c) A. L. Smith, E. N. Pitsinos, C.-K. Hwang, Y. Mizuno, H. Saimoto, G. R. Scarlato, T. Suzuki, K. C. Nicolaou, *ibid.* **1993**, *115*, 7612; d) K. C. Nicolaou, C. W. Hummel, M. Nakada, K. Shibayama, E. N. Pitsinos, H. Saimoto, Y. Mizuno, K.-U. Baldenius, A. L. Smith, *ibid.* **1993**, *115*, 7625.
- [3] a) S. J. Danishefsky, N. B. Mantlo, D. S. Yamashita, G. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6890; b) Zu einer verwandten Cyclisierung einer weniger elaborierten Modellverbindung: A. S. Kende, C. A. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4217.
- [4] Calicheamicin: a) C. Crévisy, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3171; b) M. F. Semmelhack, J. J. Gallager, T. Minami, T. Date, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11618. Dynemicin: c) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, A. L. Smith, S. V. Wendeborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7416; d) T. Nishikawa, M. Isobe, T. Goto, *Synlett* **1991**, 393; e) P. A. Wender, C. K. Zercher, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2311; f) P. A. Wender, C. K. Zercher, S. Beckham, E.-M. Haubold, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5867. Neocarzinostatin-Chromophor: g) A. G. Myers, P. M. Harrington, E. Y. Kuo, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 694.
- [5] a) J. N. Haseltine, S. J. Danishefsky, G. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7638; b) J. N. Haseltine, S. J. Danishefsky, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2576. Zu der ersten Synthese eines Trisulfids siehe c) P. Magnus, R. T. Lewis, F. Bennet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 916.
- [6] a) M. P. Cabal, R. S. Coleman, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3253; b) J. N. Haseltine, M. P. Cabal, N. B. Mantlo, N. Iwasawa, D. S. Yamashita, R. S. Coleman, S. J. Danishefsky, G. K. Schulte, *ibid.* **1991**, *113*, 3850.
- [7] J. Drak, N. Iwasawa, S. J. Danishefsky, D. M. Crothers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 7464.
- [8] a) J. Aiyar, S. J. Danishefsky, D. M. Crothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7552; b) K. C. Nicolaou, S.-C. Tsay, T. Suzuki, G. F. Joyce, *ibid.* **1992**, *114*, 7555.
- [9] J. Aiyar, S. A. Hitchcock, D. Denhart, K. K. C. Liu, S. J. Danishefsky, D. M. Crothers, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 8.
- [10] Erste Totalsynthese von (–)-Calicheamicinon: A. L. Smith, C.-K. Hwang, E. N. Pitsinos, G. R. Scarlato, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3134.
- [11] a) R. L. Halcomb, M. D. Wittman, S. H. Olson, S. J. Danishefsky, J. Golik, H. Wong, D. Vyas, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5080. Erste Synthese der Kohlenhydrateinheit von Calicheamicin als Methylglycosid: b) K. C. Nicolaou, R. D. Groneberg, T. Miyazaki, N. A. Stylianides, T. J. Schulze, W. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8193.
- [12] R. L. Halcomb, S. H. Boyer, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 338.
- [13] Die Kohlenhydratverbindung **9** wurde über einen Spacer mit einer Dynemicin-Modellverbindung verknüpft: K. C. Nicolaou, E. P. Schreiner, Y. Iwabuchi, T. Suzuki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 340.
- [14] S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Carb. Chem.* **1993**, *12*, 131.
- [15] Wir danken Dr. G. A. Ellestad und Dr. D. B. Borders, Lederle Laboratories, für eine authentische Probe von Calicheamicin γ_1 **1**.
- [16] Wir danken Prof. K. C. Nicolaou, Scripps Research Institute, der uns auf die Verbindung **19** und ihre biologische Aktivität hinwies. Siehe auch K. C. Nicolaou, T. Li, M. Nakada, C. W. Hummel, A. Hiatt, W. Wrasidlo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 183.
- [17] Zu einem früheren Beispiel zur doppelten Stereodifferenzierung bei Glycosylierungen siehe N. M. Spijker, C. A. A. van Boeckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 180.
- [18] Das entsprechende α -Anomer wurde nicht detektiert.

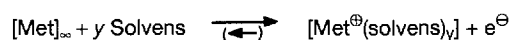
Ether-umhüllte Natrium-Ionen in Salzen mit π -Kohlenwasserstoff-Anionen: Kristallisation, Strukturen und semiempirische Solvatationsenergien**

Hans Bock*, Christian Näther, Zdenek Havlas, Andreas John und Claudia Arad

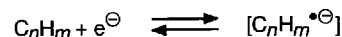
Professor Heinz Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Solvation von Kationen kann bei zahlreichen Reaktionen in Lösung^[1] die multidimensionalen Netzwerke aus Elektronentransfer-, Ionenpaarbildungs- oder Aggregations-Gleichgewichten^[1c] beeinflussen und daher geo-^[1f] bis biochemische^[1g] Prozesse steuern. Die vielfältigen Zusammenhänge^[1h, i] lassen sich vorteilhaft am Na^+ -Ion untersuchen, dessen geringer Ionenradius und hohe Solvatationsenthalpie^[2] zusammen mit dem niedrigen Reduktionspotential von Natriummetall^[2] zahllose Salze^[3a] und Verbindungen^[1e, 3b] mit beeindruckender Strukturvielfalt ermöglicht. Wir berichten am Beispiel von Na^+ über

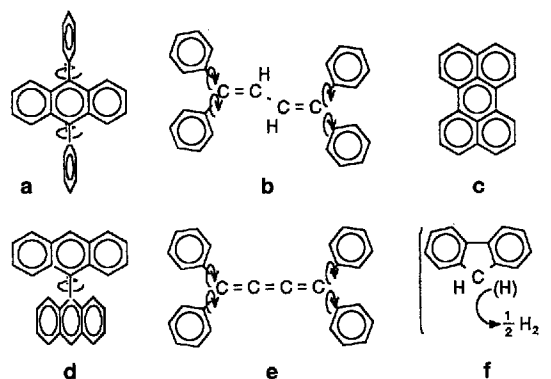
Redox-Halbsystem I:



Redox-Halbsystem II:



$[\text{C}_n\text{H}_m^{\bullet\ominus}]$:



Schema 1. Darstellungsprinzip für solvens-getrennte Radikalanion-Salze $[\text{Met}^{\oplus}(\text{solvens})_y][\text{C}_n\text{H}_m^{\bullet\ominus}]$ mit optimal solvatisierten Metall-Ionen Met^{\oplus} durch Einelektronentransfer von Alkalimetallen $[\text{Met}]_{\infty}$ auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_m mit ausgedehnten, teils durch den Verdrehungseffekt räumlich abgeschirmten π -Systemen z.B. in Ethern als Lösungsmittel (für $\text{Met}^{\oplus} = \text{Na}^+$ vgl. Abb. 1 und Text). a: 9,10-Diphenylanthracen $^{\bullet\ominus}$, b: 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadien $^{\bullet\ominus}$, c: Perylen $^{\bullet\ominus}$, d: Biantthryl $^{\bullet\ominus}$, e: 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien $^{\bullet\ominus}$ (f: Fluorenyl $^{\bullet\ominus}$).

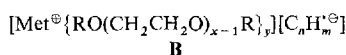
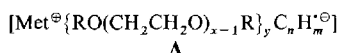
[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. C. Näther, Dipl.-Chem. A. John, Dipl.-Chem. C. Arad
Chemisches Institut der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9188

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, Prag (Tschechische Republik).

[**] Strukturen ladungsgestörter und räumlich überfüllter Moleküle sowie Wechselwirkungen in Kristallen, 31. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 30. Mitteilung: H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1755.

eine Methode, optimal ether-umhüllte Metall-Ionen (Met) durch Einelektronen-Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Alkalimetallen in Lösungen der Ether gezielt darzustellen (Schema 1) und die so erhaltenen lösungsmittel-getrennten Salze zu kristallisieren.

Unter den aprotischen Reduktionsbedingungen entstehen aus den hier untersuchten π -Kohlenwasserstoffen (Schema 1) selektiv deren Radikalanionen $[C_nH_m]^{\ominus}$, welche wegen weitgehender Delokalisation der negativen Ladung in ihren ausgedehnten π -Systemen keine zur Bildung von Kontaktionenpaaren A geeigneten Zentren mit ausgeprägter negativer Teilladung^[1e, f] enthalten und daher als solvens-getrennte Ionenpaare B auskristallisieren^[4]. Eine der vielfältigen Erweiterungsmöglich-



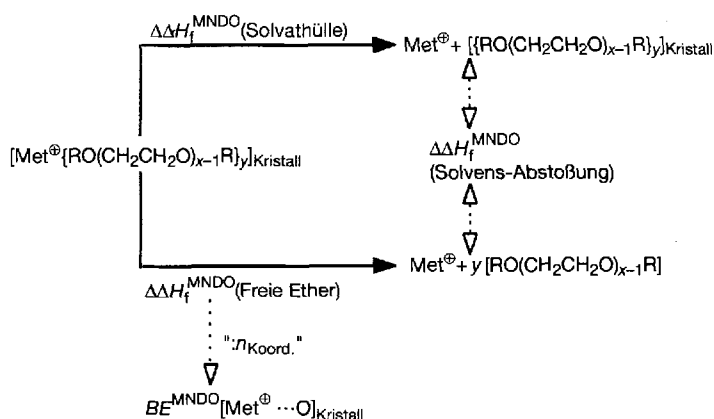
keiten zeigt Fluoren (Schema 1), bei dessen Umsetzung mit Natrium sich H_2 entwickelt^[4].

In den Solvaten 1 bis 5 mit unterschiedlichen Ethern (Abb. 1) steigt die Koordinationszahl (CN) des Na^{\oplus} -Zentrums von der häufig beobachteten^[3] sechs in 1, 2 und 3 über sieben im Cryptand-221-Solvat 4 auf acht im Bis(triglyme)-Solvat 5. Trotz weitgehend übereinstimmender Diederwinkel $\omega(\text{OC}-\text{CO}) = 59 \pm 2^\circ$ in Polyethern^[5] nehmen die mittleren Kontaktabstände $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$ mit steigender Koordinationszahl von 239 ± 4 pm für CN = 6 über 248 ± 9 pm für CN = 7 auf 262 ± 13 pm für CN = 8 zu. Eine angenähert oktaedrische Anordnung findet sich nur im Solvat-Komplex $[\text{Na}^{\oplus}(\text{thf})_6]$ 1, welcher Winkel $\text{ONa}^{\oplus}\text{O} = 90 \pm 3^\circ$ aufweist. Alle anderen Koordinationspolyeder $\text{Na}^{\oplus}\text{O}_n$ sind verzerrt: Die Winkel $\text{ONa}^{\oplus}\text{O}$ betragen in $[\text{Na}^{\oplus}(\text{dme})_3]$ 2 69 bis 104° , in $[\text{Na}^{\oplus}(\text{diglyme})_2]$ 3 80 bis 138° , in $[\text{Na}^{\oplus}(\text{cryptand-221})]$ 4 68 bis 124° und im achtfach koordinierten $[\text{Na}^{\oplus}(\text{triglyme})_2]$ 5 61 bis 93° (Abb. 1).

Die verschiedenartigen Solvathüllen um die Na^{\oplus} -Ionen (Abb. 1) lassen sich anhand von MNDO-Bildungsenthalpien (Tabelle 1) diskutieren, welche ausgehend von ihren Strukturkoordinaten näherungsweise berechnet wurden^[6] (Schema 2).

MNDO-Bildungsenthalpien^[6] (Schema 2 und Tabelle 1) für die Solvat-Komplexe $[\text{Na}^{\oplus}\{\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x-1}\text{R}\}_y]$ liefern vor allem folgende Informationen:

- 1) Bester Komplexbildner für Na^{\oplus} ist erwartungsgemäß der Cryptand-221^[6b] (Tabelle 1: $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{Freie Ether}) = -804 \text{ kJ mol}^{-1}$).
- 2) Bei konstanter Koordinationszahl des Metall-Ions treten die abstoßenden Wechselwirkungen innerhalb der Solvathülle deutlich hervor: So wird Na^{\oplus} von drei Molekülen Dimethoxyethan energetisch günstiger umhüllt als von sechs



Schema 2. Näherungsweise Berechnung von MNDO-Bildungsenthalpien ausgehend von den Kristallstrukturdaten (Abb. 1): Herausnahme des Kations Met^{\oplus} aus dem Solvatkomplex $[\text{Met}^{\oplus}\{\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x-1}\text{R}\}_y]$ liefert bei unveränderter Solvathülle die Bildungsenthalpiendifferenz $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{Solvathülle})$ und bei deren Zergliederung in die einzelnen Ether analog $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{Freie Ether})$; der Unterschied beider läßt sich als $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{Solvans-Abstoßung})$ definieren. Eine mittlere Bindungsenergie $BE^{\text{MNDO}}[\text{Met}^{\oplus} \cdots \text{O}]$ in den Solvatkomplexen läßt sich durch den Quotienten $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{Freie Ether})$:Koordinationszahl $n_{\text{Koord.}}$ abschätzen.

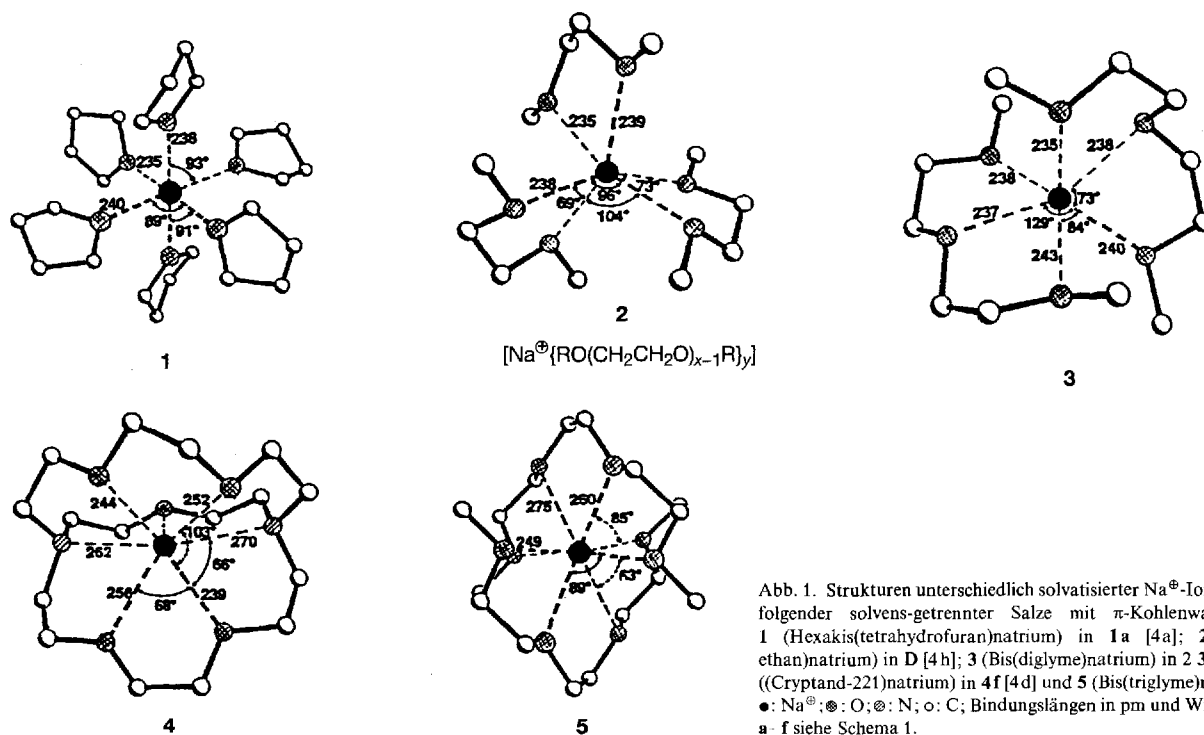


Abb. 1. Strukturen unterschiedlich solvatisierter Na^{\oplus} -Ionen in Einkristallen folgender solvens-getrennter Salze mit π -Kohlenwasserstoff-Anionen: 1 (Hexakis(tetrahydrofuran)natrium) in 1a [4a]; 2 (Tris(dimethoxyethan)natrium) in 2 [4b]; 3 (Bis(diglyme)natrium) in 3 [4c]; 4 ((Cryptand-221)natrium) in 4f [4d] und 5 (Bis(triglyme)natrium) in 5c [4e]. ●: Na^{\oplus} ; ○: O; ○: N; ○: C; Bindungslängen in pm und Winkel in $^\circ$; vgl. Text. a-f siehe Schema 1.

Molekülen Tetrahydrofuran (Abb. 1: **1** und **2** sowie Tabelle 1: $\Delta\Delta H_f^{\text{MND0}}$ (Solvens-Abstoßung) = +100 und +243 kJ mol⁻¹). Hiermit stimmt die Laborerfahrung überein, daß DME zur Kristallisation thermisch stabiler Na⁺-Salze mit metallorganischen Anionen^[7] besser geeignet ist als THF.

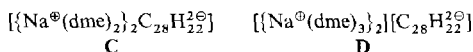
Tabelle 1. Charakteristische MNDO-Bindungsenthalpiendifferenzen $\Delta\Delta H_f^{\text{MND0}}$ [6c] und mittlere Bindungsenergien BE^{MND0} [Na⁺...O(N)] (jeweils in kJ mol⁻¹) für die Solvatkomplexe [Na⁺(RO(CH₂CH₂O)_x)]_n (vgl. Schema 2). Met⁺ = Na⁺.

Kat-ion	CN	Ether	(Solvathülle)	$\Delta\Delta H_f^{\text{MND0}}$ (Solvens-abstoßung)	(Freie Ether)	BE^{MND0} [Met ⁺ ...O]
1	6	6 THF	-830	+243	-587	-98
2	6	3 DME	-771	+100	-671	-112
3	6	2 Diglyme	-743	+66	-677	-113
4	7	1 Cryptand-221			-804	(-115)
5	8	2 Triglyme	-859	+151	-708	-89

3) Bei gleichartiger Solvatation ist die Kationengröße entscheidend: Für den Solvatkomplex [Li⁺(dme)₃]^[7] wird die MNDO-Bindungsenergie (Li⁺...O) analog zu nur noch -42 kJ mol⁻¹ abgeschätzt (vgl. Tabelle 1: [Na⁺(dme)₃] mit BE^{MND0} (Na⁺...O) = -112 kJ mol⁻¹), und die infolge des von 97 pm auf 68 pm verringerten Kationenradius^[2] verstärkte Abstoßung zwischen den umhüllenden Dimethoxyethan-Molekülen nimmt um etwa 90 kJ mol⁻¹ zu^[8].

Der letztgenannte Befund belegt, daß die hier für Na⁺ vorgestellte neue Methode zur Synthese und Kristallzüchtung von Salzen mit optimal solvatisierten Kationen (Schema 1) auf andere, zur Reduktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe geeignete Metalle anwendbar ist; dies gilt auch für andere Lösungsmittel wie Ethylendiamin-Derivate R₂N(CH₂CH₂NR)_xR^[9].

Zum faszinierenden Phänomen der Kation-Solvatation überwiegen in der Literatur Angaben („makroskopischer“) thermodynamischer Meßdaten. Zum „mikroskopischen“ Strukturbild können Zufallsentdeckungen wie die gleichzeitige 1:1-Auskrystallisation von Tetraphenylbutadien-dinatrium aus Dimethoxyethan sowohl als solvens-umhülltes Kontaktenpaar **C** als auch als solvens-getrenntes Ionentripel **D**^[10] neuartige und wichtige Facetten beitragen:



Die Gleichgewichte zwischen der Mehrfach-Solvatisierung von Metall-Ionen und der konkurrierenden Bildung von Kontakten-Tripeln mit gemeinsamer Solvathülle lassen sich zusätzlich durch eine energetisch günstige Packung im Gitter^[10] beeinflussen.

Experimentelles

Zur Synthese solvens-getrennter Ionenpaare werden in eine Schlenk-Falle 0.5 bis 1 mmol (etwa 12 mg) frisch geschnittenes und mit *n*-Hexan entfettetes Natrium unter Argon eingebracht; bei 10⁻⁴ mbar wird mit dem Heißluftfön ein Natriumspiegel erzeugt. Anschließend wird unter Argon eine äquimolare Menge des Kohlenwasserstoffes eingewogen und das jeweilige, sorgfältig getrocknete (*c*₁₀ < 1 ppm), bei 10⁻⁴ mbar mehrfach entgaste Lösungsmittel einpipettiert. Seine Menge wird so gewählt, daß die für die Kristallzüchtung entscheidende Konzentration des Kohlenwasserstoffes etwa 1 × 10⁻² bis 2 × 10⁻² mol L⁻¹ beträgt. Unter diesen Bedingungen wachsen von [Na⁺(thf)₆][9,10-Diphenylanthracen]^[-] **1a** und [Na⁺(dme)₃][9,9'-

Bianthryl]^[-] **2d** innerhalb von 2 bis 20 d Kristalle mit zur Strukturbestimmung geeignetem Reflexprofil und Dimensionen von etwa 0.3–0.5 mm. Für Umsetzungen mit Perylen bewährt sich ein etwa sechsfacher Metall-Überschuß sowie für Lithiummetall zur Reaktionsaktivierung eine anfängliche Ultraschallung (50 W) von 2–5 min Dauer. Zur Kristallzüchtung der Natriumsalze muß mit etwa 5–10 mL sorgfältig gereinigtem *n*-Hexan überschichtet werden.

Eingegangen am 11. September 1993 [Z 6353]
veränderte Fassung am 11. Januar 1994

- [1] Aus der umfangreichen Literatur werden ausgewählt: a) *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, 2 (Hrsg.: M. Szwarc), Wiley-Interscience, New York, 1972, 1974; b) Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, Chichester, 1985; c) J. M. Lehn, *Angew. Chem.* 1988, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 89; d) *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. W. Gokel), M. Dekker, New York, 1990; e) H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* 1992, 104, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 560; f) N. Wiberg, *Holleman/Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985; g) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991; h) H. Kurreck, B. Kirste, W. Lubitz, *Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution*, VCH, New York, 1988; i) H. Bock, H.-F. Herrmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 7622; k) H. Bock, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *ibid.* 1992, 114, 6907, zit. Lit.
- [2] Nach Überführungsmessungen wandern Li⁺ und Na⁺ in wäßriger Lösung als [Li⁺(H₂O)₂₅] und [Na⁺(H₂O)₁₇] mit vermutlich drei Solvathüllen, wodurch ihre Ionenradien von 68 und 97 pm auf 340 und 276 pm anwachsen [1f]. Die unterschiedlichen Hydratationsenthalpien von -500 kJ mol⁻¹ für Li⁺ und von -390 kJ mol⁻¹ für Na⁺ tragen dazu bei, daß die Metall-Reduktionspotentiale in Wasser, $E(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.05$ V und $E(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2.71$ V [1f], eine andere Reihenfolge als die ersten Ionisierungsenergien der Atome haben: $IE_1(\text{Li}) = 5.39$ eV und $IE_1(\text{Na}) = 5.14$ eV.
- [3] Übersichten: a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1987; b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 1987, 27, 169; W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *ibid.* 1985, 24, 353.
- [4] Die solvatisierten Na⁺-Ionen kristallisierten (vgl. Arbeitsvorschrift) wie folgt: a) **1** mit dem 9,10-Diphenylanthracen-Radikalanion **a**, schwarze Quader aus THF (H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, E. Mihokova, *Helv. Chim. Acta* 1994, 77, 41); b) **2** mit dem Tetraphenylbutatrien-Radikalanion **e** (H. Bock, C. Arad, C. Näther, unveröffentlicht; vgl. [1e]), dunkelviolette Quader aus Dimethoxyethan [1k]. Solvens-getrennte [Na⁺(dme)₃]-Ionen **2** kristallisieren auch mit dem Tetraphenyl-1,3-butadien-Dianion [1k] oder mit dem Bianthryl-Radikalanion **d** (H. Bock, A. John, C. Näther, L. Walz, unveröffentlicht); c) **3** mit dem Perylen-Dianion, violette Prismen aus Diglykoldimethylether (Diglyme); C₂₀H₁₂Na₂ · 4C₆H₁₄O₃; *a* = 1611.2(1), *b* = 2017.1(1), *c* = 1412.0(1) pm, *V* = 4589.0 × 10³ pm³ (160 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.209$, Raumgruppe *Pna*2₁, *Z* = 4, 5675 gemessene Reflexe zwischen 3° < 2θ < 50°, davon 4239 unabhängige und 4097 > 0.5σ(*I*), NP = 532, *R* = 0.0634, *R_w* = 0.0540, Restelektronendichte 0.41/−0.27 eÅ⁻³ (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht; zusätzlich kann auch das Salz von **3** mit dem Perylen-Radikalanion **c** kristallisiert werden); d) **4** mit dem Fluorenyl-Anion **f**, gelbe Quader aus Dimethoxyethan unter Zusatz von Cryptand -221; C₁₃H₉Na · C₁₆H₃₂O₅N₂, *a* = 1334.9(1), *b* = 1206.2(2), *c* = 1738.6(1) pm, $\beta = 96.58(1)^\circ$, *V* = 2780.1 × 10³ pm³ (100 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.186$, Raumgruppe *P2*₁/*n*, 7742 gemessene Reflexe zwischen 3° < 2θ < 53°, davon 5777 unabhängige und 3152 > 2σ(*I*), NP = 321, *R* = 0.0598, *R_w* = 0.0634, Restelektronendichte 0.59/−0.28 eÅ⁻³ (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht). Weitere Strukturbestimmungen von [Na⁺(Cryptand-221)] vgl. beispielsweise D. J. Darensbourg, C. J. Bischoff, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1144; D. J. Darensbourg, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5687; D. J. Darensbourg, A. Rokicki, R. Kudarowski, *Organometallics* 1982, 1, 1161; F. Mathieu, B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4412; e) **5** mit dem Perylen-Radikalanion **c** grüne Quader aus Triglyme, 2C₂₀H₁₂ · Na · 2C₆H₁₈O₄, *a* = 1200.1(1), *b* = 1687.0(1), *c* = 2320.2(1) pm, *V* = 4697.3 × 10³ pm³ (150 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.250$, Raumgruppe *Pccn*, *Z* = 4, 8389 gemessene Reflexe zwischen 3° < 2θ < 50°, davon 4626 unabhängige und 3142 > 1σ(*I*), NP = 314, *R* = 0.0533, *R_w* = 0.0447, Restelektronendichte 0.29/−0.29 eÅ⁻³ (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht). Alle Strukturen wurden mit einem Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer mit MoKα-Strahlung bestimmt und mit direkten Methoden (SHELXTL-Plus) gelöst. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58122 angefordert werden.
- [5] H. Bock, K. Ruppert, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 5094.
- [6] Die vernachlässigten Entropieanteile sind nach Literaturangaben vermutlich gering: a) Für die Kristallisation von Kohlenwasserstoffen oder Ketonen werden bei 300 K Δ*T*_S-Werte zwischen etwa 2 und 4 kJ mol⁻¹ abgeschätzt (M. S. Searle, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10690). b) Bei der Komplexbildung von Kationen mit Cryptanden überwiegen ebenfalls die Enthalpie-Anteile [7] (J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 49). c) Zur Na-Parametrisie-

- zung innerhalb des MNDO-Verfahrens vgl. Z. Havlas, S. Nick, H. Bock, *J. Int. Quantum Chem.* **1992**, 44, 449. Die CH-Bindungslängen sind auf 109 pm korrigiert worden.
- [7] Vgl. beispielsweise H. Schumann, W. Genthe, E. Hahn, M. B. Hossain, D. van der Helm, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299, 67 oder den Komplex $[\text{Li}^+(\text{dme})_3][\text{Perylen}^{2-}]$ (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht).
- [8] H. Bock, *Jahrb. Dtsch. Akad. Naturforsch. Leopoldina, Halle/Saale*, **1992**; LEOPOLDINA **1993**, 38, 221.
- [9] Na^+ -Solvatation mit Ethylendiamin-Derivaten $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_2\text{R}$ vgl. E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; zit. Lit.; H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, unveröffentlicht.
- [10] Vgl. beispielsweise *Organic Solid State Chemistry* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Elsevier, Amsterdam, **1987**; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering (Mater. Sci. Monogr.* **1989**, 54).

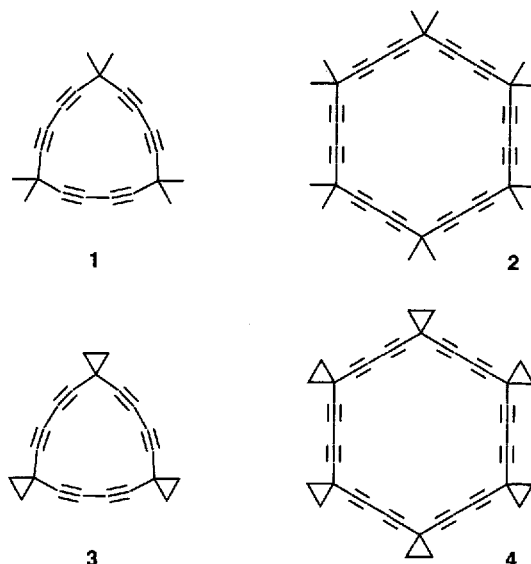
Hexaspiro[2.4.2.4.2.4.2.4.2.4]dotetraconta-4,6,11,13,18,20,25,27,32,34,39,41-dodecain – ein explodierendes [6]Rotan**

Armin de Meijere*, Sergei Kozhushkov, Carsten Puls, Thomas Haumann, Roland Boese, Mark J. Cooney und Lawrence T. Scott*

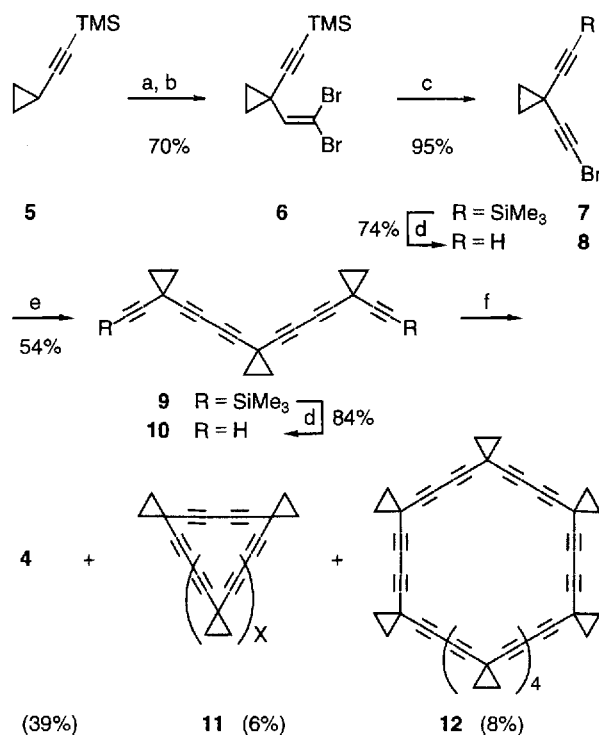
Professor Mordecai Rabinovitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Im per-gem-dimethylsubstituierten makrocyclischen Oligoalkinen („Pericyclinen“)^[1–3] und Oligoalkadienen^[4] wie **1** und **2** sind beträchtliche elektronische Wechselwirkungen nachgewiesen worden. Da die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) eines Cyclopropanrings^[5] energetisch den π -MOs einer Acetyleneinheit viel näher liegen als die σ -MOs einer gem-Dimethylgruppe, haben wir perspirocyclopropanierte Pericycline^[6] und perspirocyclopropanierte makrocyclische Oligoalkadiene wie **3** und **4** konzipiert, weil diese erheblich stärkere homokonjugative Effekte zeigen sollten. Diese Erwartung beruht auf der experimentellen Beobachtung, daß die Aufspaltung zwischen den π -MOs parallel zur Ringebene in 1,1-Diethinylcyclopropan viel größer ist (1.4 eV) als in 3,3-Dimethylpenta-1,4-diin (0.6 eV)^[7].

Als möglicher Baustein für Verbindungen des Typs **3** und **4** sollte 3,3:8,8:13,13-Trisethanopentadecahexain **10** besser geeignet sein als 1,1-Diethinylcyclopropan^[8]. **10** wurde in sechs Stufen aus (Trimethylsilyl)ethinylcyclopropan **5**^[9] aufgebaut: Die Sequenz begann mit einer Deprotonierung von **5** mit Butyllithium in Diethylether und anschließender Formylierung mit Dimethylformamid. Der resultierende Aldehyd wurde durch Behandlung mit einer Mischung von Tetrabromkohlenstoff, Triphenylphosphan und Zink^[10] in das Dibromethenylderivat **6** (70% Gesamtausbeute) umgewandelt und dieses anschließend zum 1,1-Diethinylcyclopropanderivat **7** (95%) dehydrobromiert. Nach dessen Desilylierung wurde das resultierende **8** zunächst mit 2 Äquivalenten Butyllithium, dann Kupfer(I)-chlorid und



anschließend dem Diethinylcyclopropanderivat **7** behandelt. Diese Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung^[11] führte zu dem silylierten acyclischen Dehydrotrimer **9** des 1,1-Diethinylcyclopropan in 54% Ausbeute, und dessen Desilylierung gab schließlich **10** (84%) (Schema 1). Gab man eine Lösung von **10** in Pyridin in-



Schema 1. a: 1) $n\text{BuLi}$, Et_2O , 20°C , 14 h; 2) DMF , 0°C . – b: Zn , Ph_3P , CBr_4 , CH_2Cl_2 , 20°C , 30 h. – c: $t\text{BuOK}$, THF , -78°C , 5 h. – d: 3 Äquiv. $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DMF , 20°C , 3 h. – e: 1) 2 Äquiv. $n\text{BuLi}$, Et_2O , 0°C , 0.5 h; 2) 2 Äquiv. CuCl , THF , 0°C , 2 h; 3) 2 Äquiv. **7**, Pyridin , 20°C , 4 h. – f: 11.6 Äquiv. CuCl , 16 Äquiv. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Pyridin , 20°C , 7 d (inverse Zugabe von **10** innerhalb von 3 d).

nerhalb von drei Tagen zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-acetat in Pyridin^[12] und ließ die Mischung bei Raumtemperatur noch weitere vier Tage rühren, so isolierte man durch Säulenchromatographie und/oder Umkristallisieren drei cyclische Dehydrooligomere des 1,1-Diethinylcyclopropan in 6, 39 und 8% Ausbeute. Alle drei wurden anhand ihrer dia-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. Kozhushkov, Dr. C. Puls
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. +551/39-9475

Prof. Dr. L. T. Scott, M. J. Cooney
Department of Chemistry, Merkert Chemistry Center
Boston College
Chestnut Hill, MA 02167-3860 (USA)

Dipl.-Chem. T. Haumann, Priv.-Doz. Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/15-1.2), dem Fonds der Chemischen Industrie, der US National Science Foundation und der NATO gefördert. C. P. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Postdoktoranden-, S. K. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.