

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. Neocarcinostatin-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. Bennett, *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. Halecomb, 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. Halecomb, 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. Kreplinsky, *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  $\gamma_1^1$ .
- [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  $\alpha$ -Anomer wurde nicht detektiert.

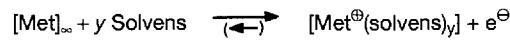
## Ether-umhüllte Natrium-Ionen in Salzen mit $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Anionen: Kristallisation, Strukturen und semiempirische Solvationsenergien\*\*

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

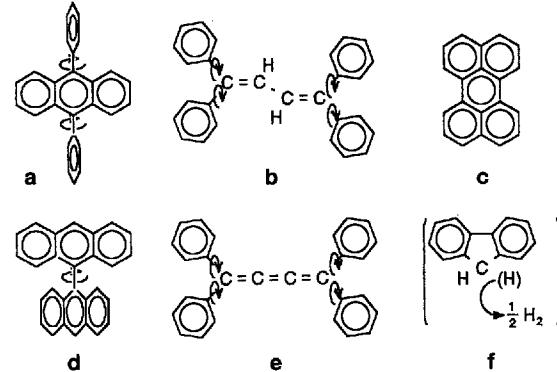
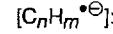
*Professor Heinz Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet*

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

### Redox-Halbsystem I:



### Redox-Halbsystem II:



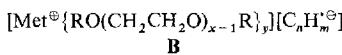
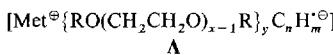
Schema 1. Darstellungsprinzip für solvens-getrennte Radikalalanion-Salze  $[\text{Met}^\oplus(\text{solvens})_y][\text{C}_n\text{H}_m^\bullet\ominus]$  mit optimal solvatisierten Metall-Ionen  $\text{Met}^\oplus$  durch Einelektronentransfer von Alkalimetallen  $[\text{Met}]_\infty$  auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_m$  mit ausgedehnten, teils durch den Verdirlungseffekt räumlich abgeschirmten  $\pi$ -Systemen z.B. in Ethern als Lösungsmittel (für  $\text{Met}^\oplus = \text{Na}^+$  vgl. Abb. 1 und Text). a: 9,10-Diphenylanthracen<sup>⊖</sup>; b: 1,1,4,4'-Tetraphenyl-1,3-butadien<sup>⊖</sup>; c: Perylen<sup>⊖</sup>; d: Bianthryl<sup>1/2</sup>; e: 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien<sup>⊖</sup>; f: Fluoren<sup>⊖</sup>.

[\*] 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  $\pi$ -Kohlenwasserstoffen (Schema 1) selektiv deren Radikal-anionen [ $C_nH_m^{\bullet\ominus}$ ], welche wegen weitgehender Delokalisation der negativen Ladung in ihren ausgedehnten  $\pi$ -Systemen keine zur Bildung von Kontaktionenpaaren A geeigneten Zentren mit ausgeprägter negativer Teilladung<sup>[1e,f]</sup> enthalten und daher als solvens-getrennte Ionenpaare B auskristallisieren<sup>[4]</sup>. Eine der vielfältigen Erweiterungsmöglich-



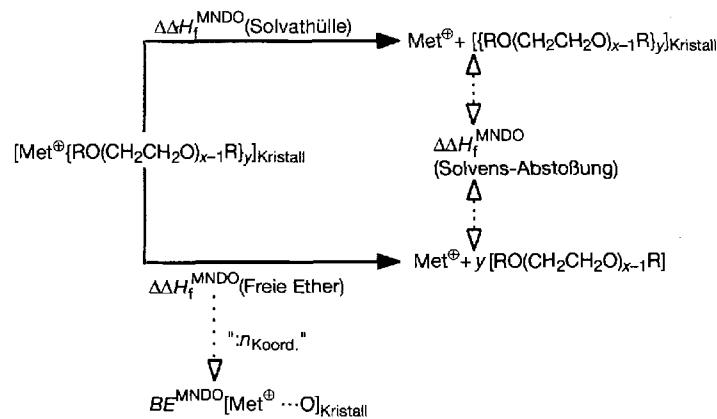
keiten zeigt Fluoren (Schema 1), bei dessen Umsetzung mit Natrium sich  $H_2$  entwickelt<sup>[4]</sup>.

In den Solvaten 1 bis 5 mit unterschiedlichen Ethern (Abb. 1) steigt die Koordinationszahl (CN) des  $\text{Na}^{\oplus}$ -Zentrums von der häufig beobachteten<sup>[3]</sup> 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<sup>[5]</sup> nehmen die mittleren Kontaktabstände  $\text{Na}^{\oplus} \cdots \text{O}$  mit steigender Koordinationszahl von  $239 \pm 4$  pm für CN = 6 über  $248 \pm 9$  pm für CN = 7 auf  $262 \pm 13$  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  $104^\circ$ , in  $[\text{Na}^{\oplus}(\text{diglyme})_2]$  3 80 bis  $138^\circ$ , in  $[\text{Na}^{\oplus}(\text{cryptand-221})]$  4 68 bis  $124^\circ$  und im achtstechen koordinierenden  $[\text{Na}^{\oplus}(\text{triglyme})_2]$  5 61 bis  $93^\circ$  (Abb. 1).

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

MNDO-Bildungsenthalpien<sup>[6]</sup> (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  $\text{Na}^{\oplus}$  ist erwartungsgemäß der Cryptand-221<sup>[6b]</sup> (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  $\text{Na}^{\oplus}$  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  $\text{Met}^{\oplus}$  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 Bildungsenthalpiedifferenz  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  (Solvathülleneffekt) und bei deren Zerlegung in die einzelnen Ether analog  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  (Freie Ether); der Unterschied beider lässt sich als  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  (Solvans-Abstoßung) definieren. Eine mittlere Bindungsenergie  $BE^{\text{MNDO}}[\text{Met}^{\oplus} \cdots \text{O}]$  in den Solvatkomplexen lässt sich durch den Quotienten  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}(\text{Freie Ether})/\text{Koordinationszahl } n_{\text{Koord.}}$  abschätzen.

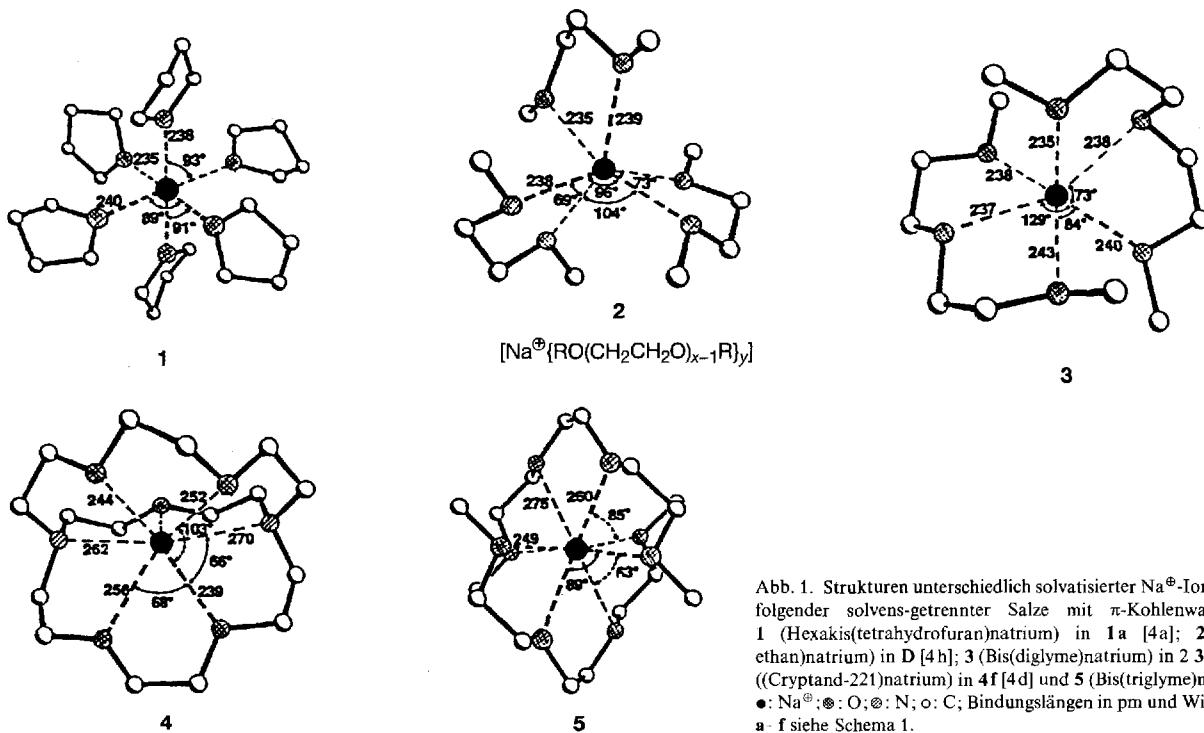


Abb. 1. Strukturen unterschiedlich solvatisierter  $\text{Na}^{\oplus}$ -Ionen in Einkristallen folgender solvens-getrennter Salze mit  $\pi$ -Kohlenwasserstoff-Anionen: 1 (Hexakis(tetrahydrofuran)natrium) in 1a [4a]; 2 (Tris(dimethoxyethan)natrium) in D [4b]; 3 (Bis(diglyme)natrium) in 2-3 · Perylen<sup>20</sup> [4c]; 4 ((Cryptand-221)natrium) in 4f [4d] und 5 (Bis(triglyme)natrium) in 5c [4e]. ●:  $\text{Na}^{\oplus}$ ; ○: 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:  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ (Solvans-Abstoßung) = +100 und +243 kJ mol<sup>-1</sup>). Hiermit stimmt die Laborerfahrung überein, daß DME zur Kristallisation thermisch stabiler Na<sup>+</sup>-Salze mit metallorganischen Anionen<sup>[17]</sup> besser geeignet ist als THF.

Bianthryl<sup>10</sup>] **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 Ultrabeschallung (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

Tabelle 1. Charakteristische MNDO-Bindungsenthalpiendifferenzen  $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  [6c] und mittlere Bindungsenergien  $BE^{\text{MNDO}}[\text{Na}^+ \cdots \text{O}(\text{N})]$  (jeweils in kJ mol<sup>-1</sup>) für die Solvatkoplexe  $[\text{Na}^+ \cdot \{\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x \cdot \text{R}\}]$  (vgl. Schema 2). Met<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>.

Kat- ion	CN	Ether	$\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}}$ (Solvat- hülle)	$BE^{\text{MNDO}}$ (Solvens- abstoßung)	(Freie Ether)	$BE^{\text{MNDO}}$ [Met <sup>+</sup> $\cdots$ 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 Solvation ist die Kationengröße entscheidend: Für den Solvatkplex  $[\text{Li}^+(\text{dme})_3]^{\text{[17]}}$  wird die MNDO-Bindungsenergie ( $\text{Li}^+ \cdots \text{O}$ ) analog zu nur noch -42 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt (vgl. Tabelle 1:  $[\text{Na}^+(\text{dme})_3]$  mit  $BE^{\text{MNDO}}(\text{Na}^+ \cdots \text{O}) = -112 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), und die infolge des von 97 pm auf 68 pm verringerten Kationenradius<sup>[21]</sup> verstärkte Abstoßung zwischen den umhüllenden Dimethoxyethan-Molekülen nimmt um etwa 90 kJ mol<sup>-1</sup> zu<sup>[18]</sup>.

Der letztgenannte Befund belegt, daß die hier für Na<sup>+</sup> 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  $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_x\text{R}$ <sup>[19]</sup>.

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



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

### Experimentelles

Zur Synthese solvens-getrennter Ionenpaare werden in einer 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 Heißluftöfen ein Natriumspiegel erzeugt. Anschließend wird unter Argon eine äquimolare Menge des Kohlenwasserstoffes eingewogen und das jeweilige, sorgfältig getrocknete ( $c_{\text{H}_2} < 1 \text{ ppm}$ ), bei  $10^{-4}$  mbar mehrfach entgaste Lösungsmittel einzepipettiert. Seine Menge wird so gewählt, daß die für die Kristallzüchtung entscheidende Konzentration des Kohlenwasserstoffes etwa  $1 \times 10^{-2}$  bis  $2 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> beträgt. Unter diesen Bedingungen wachsen von  $[\text{Na}^+(\text{thf})_4][9,10\text{-Diphenylanthracen}^{\ominus}]$  **1a** und  $[\text{Na}^+(\text{dme})_3][9,9\text{-$

- [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. Viberg, *Hollemann/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<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> in wäßriger Lösung als  $[\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{2,3}]$  und  $[\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,7}]$  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<sup>-1</sup> für Li<sup>+</sup> und von -390 kJ mol<sup>-1</sup> für Na<sup>+</sup> tragen dazu bei, daß die Metall-Reduktionspotentiale in Wasser,  $E(\text{Li}/\text{Li}^{\ominus}) = -3.05 \text{ V}$  und  $E(\text{Na}/\text{Na}^{\ominus}) = -2.71 \text{ V}$  [1f], eine andere Reihenfolge als die ersten Ionisierungsenergien der Atome haben:  $IE_1(\text{Li}) = 5.39 \text{ eV}$  und  $IE_1(\text{Na}) = 5.14 \text{ eV}$ .
- [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<sup>+</sup>-Ionen kristallisierten (vgl. Arbeitsvorschrift) wie folgt: a) **1** mit dem 9,10-Diphenylanthracen-Radikal anion **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-Radikal anion **e** (H. Bock, C. Arad, C. Näther, unveröffentlicht; vgl. [1e]), dunkelviolette Quader aus Dimethoxyethan [1k]. Solvens-getrennte  $[\text{Na}^+(\text{dme})_3]$ -Ionen **2** kristallisieren auch mit dem Tetraphenyl-1,3-butadien-Dianion [1k] oder mit dem Bianthryl-Radikal anion **d** (H. Bock, A. John, C. Näther, L. Walz, unveröffentlicht); c) **3** mit dem Perylen-Dianion, violette Prismen aus Diglykoldimethylether (Diglyme);  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Na}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ ,  $a = 1611.2(1)$ ,  $b = 2017.1(1)$ ,  $c = 1412.0(1)$  pm,  $V = 4589.0 \times 10^6 \text{ pm}^3$  (160 K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.209$ , Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ , 5675 gemessene Reflexe zwischen  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , davon 4239 unabhängige und 4097  $> 0.5\sigma(I)$ ,  $NP = 532$ ,  $R = 0.0634$ ,  $R_w = 0.0540$ , Restelektronendichte 0.41/-0.27 Å<sup>-3</sup>. (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht; zusätzlich kann auch das Salz von **3** mit dem Perylen-Radikal anion **c** kristallisiert werden); d) **4** mit dem Fluorenyl-Anion **f**, gelbe Quader aus Dimethoxyethan unter Zusatz von Cryptand-221;  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Na} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$ ,  $a = 1334.9(1)$ ,  $b = 1206.2(2)$ ,  $c = 1738.6(1)$  pm,  $\beta = 96.58(1)^\circ$ ,  $V = 2780.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$  (100 K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.186$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ , 7742 gemessene Reflexe zwischen  $3^\circ < 2\theta < 53^\circ$ , davon 5777 unabhängige und 3152  $> 2\sigma(I)$ ,  $NP = 321$ ,  $R = 0.0598$ ,  $R_w = 0.0634$ , Restelektronendichte 0.59/-0.28 Å<sup>-3</sup> (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht). Weitere Strukturbestimmungen von  $[\text{Na}^+(\text{Cryptand}-221)]$  vgl. beispielsweise D. J. Dahrenbourg, C. J. Bischoff, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 1144; D. J. Dahrenbourg, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5687; D. J. Dahrenbourg, A. Rokicki, R. Kudaroski, *Organometallics* 1982, 1, 1161; F. Mathieu, B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 4412; e) **5** mit dem Perylen-Radikal anion **c** grüne Quader aus Triglyme,  $2\text{C}_{20}\text{H}_{12} \cdot \text{Na} \cdot 2\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ ,  $a = 1200.1(1)$ ,  $b = 1687.0(1)$ ,  $c = 2320.2(1)$  pm,  $V = 4697.3 \times 10^6 \text{ pm}^3$  (150 K),  $\rho_{\text{ber}} = 1.250$ , Raumgruppe  $Pccn$ ,  $Z = 4$ , 8389 gemessene Reflexe zwischen  $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , davon 4626 unabhängige und 3142  $> I\sigma(I)$ ,  $NP = 314$ ,  $R = 0.0533$ ,  $R_w = 0.0447$ , Restelektronendichte 0.29/-0.29 Å<sup>-3</sup>. (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht). Alle Strukturen wurden mit einem Siemens-AED-II-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-Kα-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  $\Delta TS$ -Werte zwischen etwa 2 und 4 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt (M. S. Seal, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10690). b) Bei der Komplexierung von Kationen mit Cryptanden überwiegen ebenfalls die Enthalpieanteile [7] (J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 49). c) Zur Na-Parametrisie-

- rung innerhalb des MNDO-Versfahrens 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  $[\text{Li}^{\oplus}(\text{dme})_3]\text{[Perylen}^{\ominus}\text{]}$  (H. Bock, C. Näther, unveröffentlicht).
- [8] H. Bock, *Jahrb. Dtsch. Akad. Naturforsch. Leopoldina*, Halle/Saale, **1992**; LEOPOLDINA **1993**, *38*, 221.
- [9]  $\text{Na}^{\oplus}$ -Solvatation mit Ethyleniamin-Derivaten  $\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_x\text{R}$  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*.

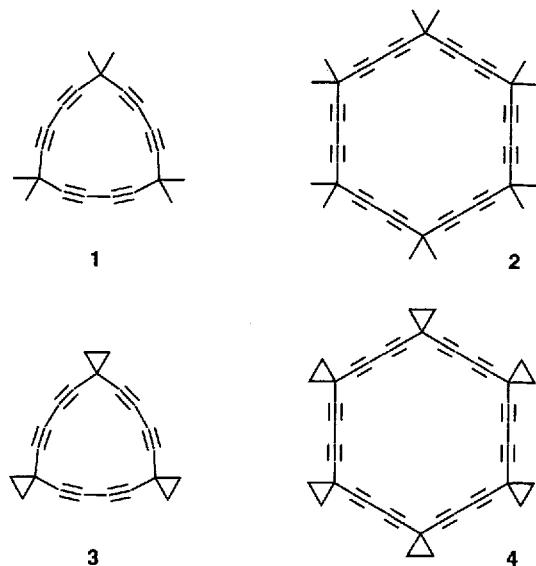
## Hexaspiro[2.4.2.4.2.4.2.4.2.4]dotetraconta-4,6,11,13,18,20,25,27,32,34,39,41-dodecain – ein explodierendes [6]Rotan\*\*

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

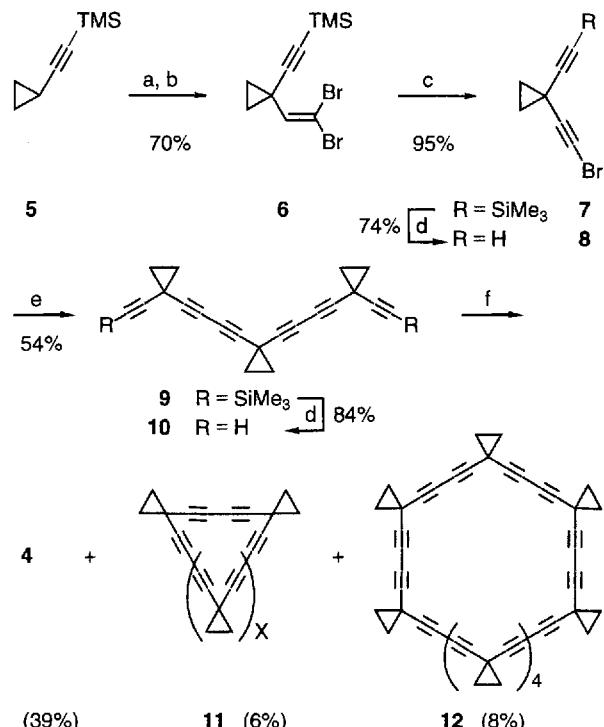
Professor Mordecai Rabinovitz zum 60. Geburtstag gewidmet

Im per-gem-dimethylsubstituierten makrocyclischen Oligoalkinen („Pericyclinen“)<sup>[1–3]</sup> und Oligoalkadienen<sup>[4]</sup> wie **1** und **2** sind beträchtliche elektronische Wechselwirkungen nachgewiesen worden. Da die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) eines Cyclopropanrings<sup>[5]</sup> energetisch den  $\pi$ -MOs einer Acetyleneinheit viel näher liegen als die  $\sigma$ -MOs einer gem-Dimethylgruppe, haben wir perspirocyclopropanierte Pericycline<sup>[6]</sup> 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  $\pi$ -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)<sup>[7]</sup>.

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<sup>[8]</sup>. **10** wurde in sechs Stufen aus (Trimethylsilylethynyl)cyclopropan **5**<sup>[9]</sup> 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, Triphenylphosphoran und Zink<sup>[10]</sup> in das Dibrommethenylderivat **6** (70% Gesamtausbeute) umgewandelt und dieses anschließend zum 1,1-Diethinylcyclopropanderivat **7** (95%) dehydriert. 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<sup>[11]</sup> 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-



(39%)                    (11%)                    (12%)

Schema 1. a: 1)  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , 14 h; 2)  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  $\text{CBr}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , 30 h. – b:  $t\text{BuOK}$ ,  $\text{THF}$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 5 h. – d: 3 Äquiv.  $\text{KF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , 3 h. – e: 1) 2 Äquiv.  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ , 0.5 h; 2) 2 Äquiv.  $\text{CuCl}$ ,  $\text{THF}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ , 2 h; 3) 2 Äquiv. 7,  $\text{Pyridin}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , 4 h. – f: 11.6 Äquiv.  $\text{CuCl}$ , 16 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Pyridin}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ , 7 d (inverse Zugabe von 10 innerhalb von 3 d).

herhalb von drei Tagen zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(II)-acetat in Pyridin<sup>[12]</sup> und ließ die Mischung bei Raumtemperatur noch weitere vier Tage röhren, 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.