

fernung des Proteins wurde der pH-Wert der Reaktionsmischungen auf 1.0 eingestellt. In allen drei Experimenten kristallisierte ungefähr die gleiche Menge an 5-Nitrourocaninsäure in Form orangebrauner Kristalle aus^[17].

Die Aktivität der Mutanten ohne Dehydroalanin sowie des NaBH₄-behandelten Enzyms mit L-5-Nitrohistidin als Substrat widerlegt den Mechanismus, in dem die α -Aminogruppe des Histidins diesen elektrophilen Rest angreift^[1]. Die Resultate von Klee et al.^[13] zusammen mit unseren legen nahe, daß die alleinige Funktion des prosthetischen Dehydroalanin-Restes in der Erhöhung der Acidität des β -H_{Re}-Atoms und damit in der Erleichterung der Carbanion-Bildung liegt.

Außer seiner α -Aminogruppe enthält Histidin noch eine nucleophile Funktion, den Imidazol-Rest, der mit dem elektrophilen Dehydroalanin reagieren könnte. Die nucleophile Reaktivität des Imidazol-Restes in einer Enzymreaktion wurde vor wenigen Jahren entdeckt^[18]. In Schema 2 ist daher ein Mecha-

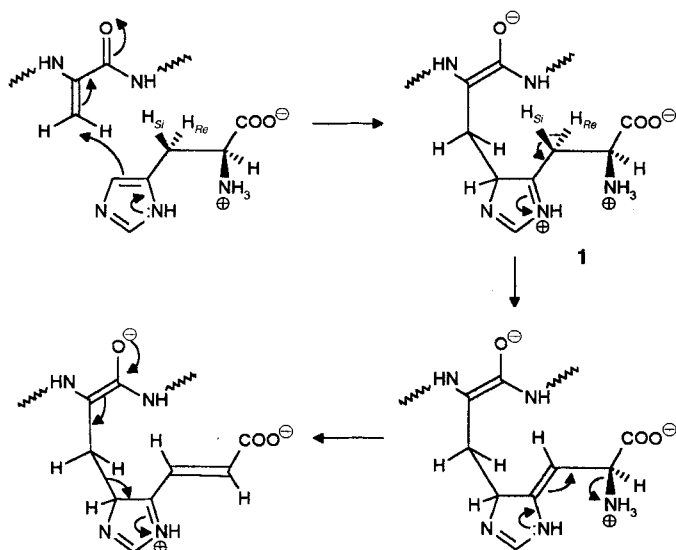
hydroalanin. Kürzlich schlugen wir einen möglichen Mechanismus für die irreversible Hemmung durch diese Aminosäuren in Gegenwart von Sauerstoff vor^[15].

Da Circular dichroismus-Messungen darauf hinweisen, daß die dreidimensionalen Strukturen unserer S143A- und S143T-Mutanten gegenüber der von Wildtyp-HAL nicht verändert sind^[15, 16], ist die Reaktivität mit L-5-Nitrohistidin plausibel erklärt durch die erhöhte Acidität des β -H_{Re}-Protons in diesem Substrat, d. h. die Nitrogruppe erfüllt dieselbe Aufgabe wie die prosthetische Gruppe Dehydroalanin und macht sie überflüssig.

Eingegangen am 18. März 1995 [Z 7807]

Stichworte: Dehydroalanin · Enzymkatalyse · Histidin · Reaktionsmechanismen

- [1] K. R. Hanson, E. A. Havir, *Enzymes* 3rd Ed. 1970- 1972, 7, 75, 166.
- [2] R. G. Taylor, H. L. Levy, R. R. McInnes, *Mol. Biol. Med.* **1991**, 8, 101.
- [3] I. L. Givot, T. A. Smith, R. H. Abeles, *J. Biol. Chem.* **1969**, 244, 6341.
- [4] R. B. Wickner, *J. Biol. Chem.* **1969**, 244, 6550.
- [5] M. Langer, G. Reck, J. Reed, J. Rétey, *Biochemistry* **1994**, 33, 6462.
- [6] B. Schuster, J. Rétey, *FEBS Lett.* **1994**, 349, 252.
- [7] T. A. Smith, F. H. Cordelle, R. H. Abeles, *Arch. Biochem. Biophys.* **1967**, 120, 724.
- [8] J. Rétey, H. Fierz, W. P. Zeylemaker, *FEBS Lett.* **1970**, 6, 203.
- [9] T. Furuta, H. Takahashi, Y. Kasuya, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3633.
- [10] T. Furuta, H. Takahashi, H. Shibasaki, Y. Kasuya, *J. Biol. Chem.* **1992**, 267, 12 600.
- [11] C. B. Klee, *Biochemistry* **1974**, 13, 4501.
- [12] D. Hernandez, J. G. Stroth, A. T. Phillips, *Arch. Biochem. Biophys.* **1993**, 307, 126.
- [13] C. B. Klee, K. L. Kirk, L. A. Cohen, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1979**, 87, 343.
- [14] C. B. Klee, K. L. Kirk, P. McPhie, L. A. Cohen, *J. Biol. Chem.* **1975**, 250, 5033.
- [15] M. Langer, A. Lieber, J. Rétey, *Biochemistry* **1994**, 33, 14034.
- [16] P. Schimmel, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 232-233.
- [17] ¹H-NMR von 5-Nitrourocaninsäure: (²H₂O, p²H = 11.2, 250 MHz): δ = 7.85 (d, J = 21 Hz, 1 H, β -H), 7.4 (s, 1 H, 2-H), 6.6 (d, J = 21 Hz, 1 H, α -H).
- [18] J. Klepp, A. Fallert-Müller, K. Grimm, W. E. Hull, J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 192, 669.



Schema 2. Aus den experimentellen Befunden abgeleiteter Mechanismus der HAL-katalysierten Umwandlung von L-Histidin in Urocaninsäure.

nismus dargestellt, der mit dem Angriff der 5-Stellung des Imidazolrings auf die Dehydroalanin-Seitenkette beginnt. Dies führt zum Immonium-Intermediat 1, in dem die H-Atome an beiden benachbarten Kohlenstoffatomen aktiviert sind. Der Abspaltung des β -H_{Re}-Protons durch eine basische Gruppe des Enzyms folgt dann die Ammoniak-Eliminierung. Im letzten Schritt (nur noch durch Pfeile angedeutet) fragmentiert das Dehydroalanin-Urocanat-Addukt zu Urocanat und HAL unter Regenerierung der prosthetischen Gruppe. Die reversible Abspaltung des ebenfalls aktivierten 5-H-Atoms im Immonium-Intermediat 1 erklärt den beobachteten Austausch dieses Protons mit Deuterium aus dem Solvens^[9, 10].

Wie schon erwähnt, gibt es für diese Reaktivität der Imidazol-5-Position einen Präzedenzfall in der Urocanase-Reaktion, in der das Elektrophil ein prosthetisches NAD⁺-Molekül ist^[18]. Obwohl im Falle der HAL das postulierte kovalente Addukt noch nicht direkt beobachtet werden konnte, sind die Indizienkette und die chemische Plausibilität sehr überzeugend.

Ein solcher Mechanismus ist auch mit der starken Inhibierung von HAL durch L-Cystein und L-Homocystein^[11, 12] in Einklang. In diesen Aminosäuren ist das nucleophile Schwefelatom in der richtigen Entfernung (im Vergleich zur Imidazol-5-Position von Histidin) für einen Angriff am elektrophilen De-

Neuartige blautransparente Frequenzverdoppler auf der Basis von 1,8-Di(hetero)aryl-naphthalinen**

André Bahl, Walter Grahn*, Stefan Stadler, Franz Feiner, Grant Bourhill, Christoph Bräuchle, Axel Reisner und Peter G. Jones

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

In der Informationstechnologie werden beim Übergang von der Elektronik zur Photonik revolutionäre Fortschritte erwartet^[1]; dadurch ist die Nichtlineare Optik (NLO)^[2] in den Brennpunkt des Interesses von Materialwissenschaftlern gerückt. Für die Herstellung vieler photonischer Bauelemente sind Materia-

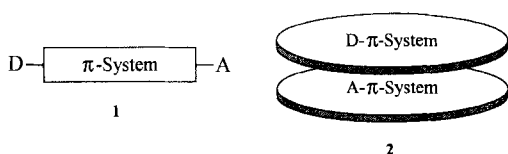
[*] Priv.-Doz. Dr. W. Grahn, Dipl.-Chem. A. Bahl, Dipl.-Chem. A. Reisner
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5388

Dipl.-Chem. S. Stadler, Dipl.-Phys. F. Feiner, Dr. G. Bourhill,
Prof. Dr. C. Bräuchle
Institut für Physikalische Chemie der Universität München
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität Braunschweig

[**] Teil der geplanten Dissertation von A. B. Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

lien mit hohen nichtlinear optischen Suszeptibilitäten 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ erforderlich, die auf molekularer Ebene von den 1. Hyperpolarisierbarkeiten β abhängen. Insbesondere eine Reihe organischer Verbindungen zeichnen sich durch hohe β -Werte und andere günstige Eigenschaften wie geringe optische Dämpfung und gute Prozessierbarkeit aus^[2c, 3].

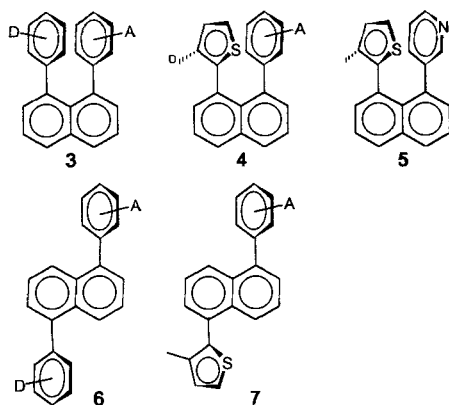
Eine technisch bedeutsame NLO-Anwendung ist die Frequenzverdopplung (Second Harmonic Generation, SHG) z.B. von Licht der Wellenlängen 800–830 nm (Arbeitswellenlängen von Diodenlasern)^[4]. Materialien, mit denen dieser Prozeß effizient genutzt werden kann, müssen sowohl bei 830 nm (λ) wie auch bei 415 nm ($\lambda/2$) transparent sein und hohe NLO-Aktivitäten aufweisen^[5]. Dagegen sind die erforderlichen hohen β -Werte – in Einklang mit Voraussagen auf der Grundlage üblicher Modellvorstellungen^[6] – bislang nur bei langwellig absorbierenden NLO-(Chromo)Phoren vom Charge-transfer (CT)-Typ **1** beobachtet worden^[7].



Bei den konventionellen NLO-Phoren **1** ist es trotz vieler sprechender Entwicklungen^[5a, 8] bisher nicht gelungen, einen optimalen Kompromiß zwischen den linear und den nichtlinear optischen Eigenschaften zu finden.

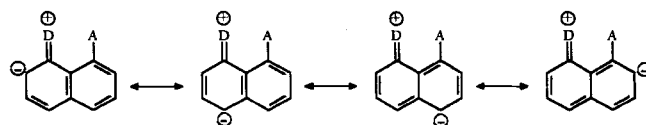
Einen grundlegend anderen Weg zur Verbesserung des Effizienz-Transparenz-Verhältnisses^[5b] haben wir mit Leitstruktur **2** beschränkt, bei der eine direkte Konjugation zwischen Donor D und Akzeptor A unterbunden wird. Verbindungen dieses Typs zeichnen sich durch höherenergetische elektronische Übergänge aus und bieten die Möglichkeit einer nichtkovalenten Wechselwirkung zwischen den Fläche zu Fläche angeordneten D/A- π -Elektronensystemen^[9].

Through-space-Wechselwirkungen als Basis für die NLO-Aktivität wurden bisher kaum untersucht und verwirklicht^[10], obwohl nach quantenchemischen Rechnungen von Ratner, Marks et al. CT-Komplexe NLO-aktiv sein sollten^[11].



Als Untersuchungsobjekte haben wir die 1,8-Di(hetero)arylnaphthaline **3–5** gewählt, bei denen ein Arylsubstituent durch einen Donor und/oder Heteroaren elektronenreich, der andere durch einen Akzeptor oder Heteroaren elektronenarm wird.

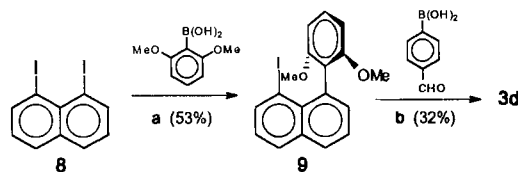
Die 1,5-Di(hetero)arylnaphthaline **6** und **7** sind geeignete Vergleichsverbindungen, da bei ihnen wie bei **1** ein konjugativer CT über das π -Elektronensystem möglich ist, der bei 1,8-Substitution des Naphthalins nicht stattfinden kann (Schema 1).



Schema 1. Grenzstrukturen bei 1,8-disubstituierten Naphthalinen.

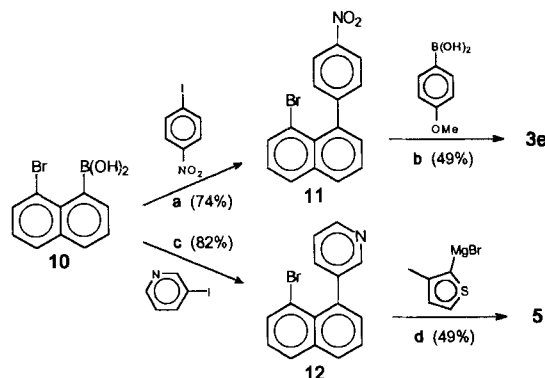
Nur wenige 1,8-Di(hetero)arylnaphthaline sind bekannt, wofür nicht zuletzt das Fehlen eines allgemeinen Zugangs verantwortlich ist. Dieser ließ sich aus den Herstellungsweisen bekannter Derivate^[12] nicht entwickeln, da die verwendeten Verfahren keine unsymmetrische Funktionalisierung zulassen und/oder die möglichen Substituenten stark einschränken.

In der Suzuki-Reaktion^[13] wurde eine Methode zur Aryl-Aryl-Kreuzkupplung mit großer Anwendungsbreite gefunden. Damit läßt sich 1,8-Diiodnaphthalin **8**^[12a] durch Pd-katalysierte Kupplung mit einem Aryldihydroxyboran zunächst weitgehend selektiv in entsprechende 8-Aryl-1-iodnaphthaline wie **9** überführen (Schema 2, Reaktion a).



Schema 2. Synthese von **3d**: a) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, NaHCO_3 , Benzol/EtOH/ H_2O , Rückfluß; b) wie a) jedoch Na_2CO_3 als Base in Toluol/EtOH/ H_2O .

Diese, wie auch ihre Brom-Analoga, reagieren trotz der beträchtlichen sterischen Hinderung glatt erneut mit einer (anderen) Arylboronsäure unter Bildung von **3** (Schema 2, Reaktion b und Schema 3, Reaktion b).



Schema 3. Synthese von **3e** und **5**: a–c) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Na_2CO_3 , Toluol/EtOH/ H_2O , Rückfluß; d) $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (dppp = Diphenylphosphanopropan), $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, 0°C , dann Rückfluß.

Durch solche konsekutiven Suzuki-Kupplungen wurden bereits die meisten unsymmetrisch substituierten Diarylnaphthaline wie **3a–d** hergestellt.

Präparations- und Stabilitätsprobleme bei einigen Arylboronsäuren veranlaßten uns, die metallorganische Funktion an der Naphthalin-Kupplungskomponente anzubringen. Diese „Umpolung“ gelang mit der Synthese von 1-(8-Bromnaphthyl)dihydroxyboran **10**^[14], das als Schlüsseledukt eines allgemeinen Zugangs für 1,8-Di(hetero)arylnaphthaline dient. Beispielsweise läßt sich **10** mit 1-Iod-4-nitrobenzol oder 3-Iodpyridin in guten Ausbeuten unter Bildung von **11** bzw. **12** monarylieren (Schema 3, Reaktionen a, c).

Verbindung **5** wird vorteilhaft durch Grignard-Kreuzkupplung von **11** mit 2-(3-Methylthienyl)magnesiumbromid hergestellt (Schema 3, Reaktion d), da in diesem Fall keine funktionellen Gruppen gegen die Verwendung von Organomagnesium-Verbindungen sprechen.

Nach der Röntgenstrukturanalyse von **3e**^[15] (Abb. 1) bilden beide Phenylringe einen Winkel von 62.6° mit der Naphthalinebene. Ähnlich hohe Torsionswinkel sind auch von anderen

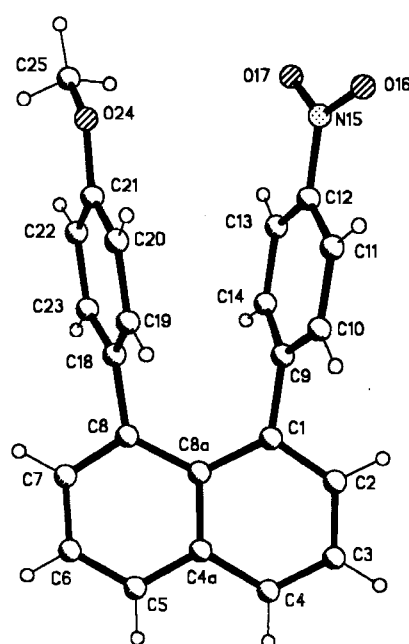


Abb. 1. Struktur von **3e** im Kristall [15]. Ausgewählte Abstände [pm]: C1–C8 257.7(5), C4–C5 243.1(5), C9–C18 298.5(4), C12–C21 377.9(5). Interplanarwinkel: C1–C8a/C9–C14 62.56(10)°, C1–C8a/C18–C23 62.65(9)°.

Diarylnaphthalinen bekannt^[16]; dadurch wird die von Leitstruktur **2** geforderte Fläche-zu-Fläche-Anordnung der π -Elektronensysteme erreicht. Bemerkenswert ist der sehr kleine Abstand zwischen den beiden Phenylringen in 1,8-Stellung: Mit 298.5 pm (C9–C18) ist er deutlich kleiner als in 1,8-Diphenylnaphthalin (299.3 pm) und erheblich kleiner als der van-der-Waals-Abstand für parallel angeordnete aromatische Systeme (ca. 340 pm)^[16b].

Charakteristisch für diese Anordnung der Arylringe sind die deutlichen Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta = 0.5$ – 0.6 bei einigen Verbindungen **3**) der ¹H-NMR-Signale beider 1,8-Arylsubstituenten, relativ zu den entsprechenden 1-Arylnaphthalinen. Dieser auf eine elektronische Wechselwirkung zurückzuführende Effekt tritt auch bei den stereologischen^[17a] Paracyclophanen^[17b] und ähnlichen Verbindungen^[12] auf.

Aufgrund der fehlenden D/A-Konjugation haben Verbindungen des Typs **3**–**5** vergleichsweise kleine Dipolmomente. Dadurch und durch die mögliche D-A/D-A-Stapelbildung wird die Bildung azentrischer Strukturen begünstigt. Tatsächlich nimmt

3e die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe $P2_1$ ein, womit bereits die Kristalle eine makroskopische Nichtlinearität zeigen und als solche für frequenzverdoppelnde Bauteile in Frage kommen sollten.

Die in Tabelle 1 aufgeführten β -Werte der Verbindungen **3**–**7**^[18] wurden mit der Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS)^[19] gemessen, da dieses Verfahren alle Komponenten des β -Tensors erfaßt.

Tabelle 1. Längstwellige Absorptionsmaxima λ_{max} mit Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} und den Durchlässigkeitsgrenzen ($\lambda_{\text{cut-off}}$) in CHCl_3 sowie 1. Hyperpolarisierbarkeiten β (HRS-Messungen bei 1064 nm in CHCl_3) von **3**–**7**.

| Nr. | A [a] | D [a] | λ_{max} [nm] | $\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm] | ϵ_{max} | β_{HRS} [c] [10^{-30} esu] |
|-----------|-----------------|---------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------|---|
| 3a | CF ₃ | OMe | 320 | 360 | 8700 | 35 |
| 3b | CN | OMe | 298 | 375 | 10100 | 26 |
| 3c | CN | SMe | 304 | 378 | 16800 | 32 |
| 3d | CHO | 2,6-OMe | 304 | 380 | 13100 | 27 |
| 3e | NO ₂ | OMe | 308 | 428 | 14100 | 32 |
| 4a | CF ₃ | H | 304 | 364 | 10000 | 44 |
| 4b | CF ₃ | Me | 300 | 366 | 9600 | – |
| 4c | CN | H | 292 | 374 | 14100 | 42 |
| 4d | CN | Me | 296 | 372 | 13300 | 38 |
| 5 | – | – | 298 | 374 | 8100 | 23 |
| 6 | CN | OMe | 312 | 372 | 15400 | 18 |
| 7a | CF ₃ | Me | 306 | 358 | 12700 | 22 |
| 7b | CN | Me | 310 | 370 | 14800 | 23 |
| | PNA [b] | | 350 | 428 | 14200 | 17 |

[a] In 4-Position, wenn nicht anders vermerkt. [b] Paranitroanilin (PNA) diente als externe Referenz. [c] Fehlergrenzen ca. $\pm 15\%$.

Abgesehen vom Nitroaren **3e** haben alle 1,8-Diarylnaphthaline **3**–**5** die geforderte Transparenz ($\lambda_{\text{cut-off}} \leq 380$ nm) und sind deutlich NLO-aktiver als das farbige *p*-Nitroanilin (PNA). Die Verbindungen **4a** und **4c** haben die höchsten β -Werte (44 bzw. 42×10^{-30} esu) und erreichen damit die Werte hochaktiver blautransparenter Verbindungen des konventionellen NLO-Typs **1** ($40^{[18a]}$, $60^{[15a]}$ und $80^{[18c]} \times 10^{-30}$ esu).

Um die molekularen Hyperpolarisierbarkeiten β von **3** und **4** zu erhöhen, wurden zunächst die nach dem „Two-Level“-Modell^[6] aussichtsreichen D/A-Kombinationen geprüft: Die linear optischen Eigenschaften zeigen die erwarteten Abhängigkeiten von der D/A-Stärke. Die Methoxy-Derivate **3b** und **3c** zeigen, daß ein stärkerer Acceptor (**3b**: CN, **3c**: NO₂) wie erwartet Bathochromie und Extinktionserhöhung bewirkt. In Widerspruch zu den gängigen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen^[17] für NLO-Phore des Typs **1** und dem Two-Level-Modell werden die nichtlinear optischen Eigenschaften davon aber kaum beeinflusst.

Hierbei ist bemerkenswert, daß in den UV/Vis-Spektren von **3**–**5** keine isolierten, sondern nur überlagerte CT-Banden auftreten. Wenn dennoch eine transannuläre π - π -Wechselwirkung der beiden 1,8-Arylringe für die beobachteten NLO-Aktivitäten (mit)verantwortlich ist, dann sollten die 1,8-Diarylnaphthaline NLO-aktiver sein als das die vergleichbar substituierten 1,5-Isomere! In der Tat haben **3b** und **4d** trotz deutlicher Hypso- und Hypochromie ihrer Lichtabsorption deutlich höhere β -Werte im Vergleich zu ihren konjugierten Analoga **6** und **7b**.

Für die Entwicklung blautransparenter frequenzverdoppelnder Bauelemente sind die neuartigen NLO-Phore **3**, **4** und **5** wegen ihrer hohen Nichtlinearität, Transparenz und Thermostabilität hochinteressante Alternativen zu den konventionellen längskonjugierten Systemen **1**. Aufgrund der bei diesen Chromophoren gewonnenen Erkenntnisse und Modellvorstellungen hoffen wir, noch deutlich größere Effizienzen β bei unverminderter Transparenz zu erreichen.

Experimentelles

Alle nachfolgenden Reaktionen wurden unter N₂ durchgeführt [18].

10: Eine Lösung von 1.25 g (5.00 mmol) **9** [14], 1.49 g (6.00 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol, 1.27 g (12.00 mmol) Na₂CO₃ und 173 mg (0.17 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in 15 mL Toluol, 15 mL Ethanol und 10 mL Wasser wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend befreit man die Mischung vom Lösungsmittelgemisch, nimmt in CHCl₃ auf, wäscht dreimal mit 1 M NaOH und einmal mit Wasser und trocknet über Na₂SO₄. Chromatographie an 180 g Kieselgel (Merck KG-60 Art.-Nr. 7734, CHCl₃) liefert als zweite Fraktion nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan 1.21 g (74%) analysenreines **10**. Schmp. 124 °C.

11: Synthese wie bei **10** ausgehend von 1.25 g (5.00 mmol) **9** und 1.23 g (6.00 mmol) 3-Iodpyridin, jedoch wird mit Et₂O aufgenommen und mit 1 M HCl extrahiert. Nach Alkalisieren der wäßrigen Phase mit 2 M NaOH nimmt man erneut mit Et₂O auf, trocknet über K₂CO₃ und entfernt das Solvens im Vakuum. Kugelrohrdestillation (180 °C/0.3 mbar) liefert 1.17 g (82%) **11** als farbloses, viskoses Öl.

3e: Eine Lösung von 0.64 g (2.00 mmol) **10**, 0.47 g (3.00 mmol) (4-Methoxyphenyl)-dihydroxyboran, 0.64 g (6.00 mmol) Na₂CO₃ und 69 mg (0.06 mmol) [Pd(PPh₃)₄] in je 6 mL Toluol und Ethanol sowie 4 mL Wasser wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **10** ergibt nach Dünnschichtchromatographie (Kieselgel KG-60, CHCl₃, dritte Fraktion) und Umkristallisieren (*n*-Hexan mit wenig Ethylacetat) 0.35 g (49%) **3e**. Gelbe Kristalle, Schmp. 183–184 °C; ¹H-NMR: δ = 8.00 (dd, ³J = 8.2, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 4-H), 7.95 (dd, ³J = 8.2, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 5-H), 7.73 (AA'XX', *N* = 8.8 Hz, 2H; 17/19-H), 7.58 (m, 1H; 6-H), 7.56 (m, 1H; 3-H), 7.44 (dd, ³J = 7.1, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 7-H), 7.37 (dd, ³J = 7.1, ⁴J = 1.4 Hz, 1H; 2-H), 7.07 (AA'XX', *N* = 8.8 Hz, 2H; 16/20-H), 6.84 (AA'XX', *N* = 8.7 Hz, 2H; 10/14-H), 6.47 (AA'XX', *N* = 8.7 Hz, 2H; 11/13-H), 3.63 (s, 3H; OCH₃); ¹³C-NMR: δ = 158.4 (C-12), 150.3 (C-15), 145.5 (C-18), 139.5 (C-8), 138.0 (C-1), 135.4 (C-4a), 131.0 (C-10/14), 131.0 (C-7), 130.9 (C-2), 130.4 (C-16/20), 130.0 (C-4), 129.3 (C-8a), 128.5 (C-5), 125.7 (C-6), 125.0 (C-3), 122.1 (C-17/19), 113.1 (C-11/13), 55.3 (OCH₃).

6: Eine Lösung von 2-(3-Methyl-thienyl)magnesiumbromid (aus 0.15 g (6.3 mmol) Mg-Spänen und 1.02 g (5.7 mmol) 2-Brom-3-methylthiophen in 12 mL Diethylether) wird bei 0 °C innerhalb von 15 min zu einer Suspension von 0.82 g (2.9 mmol) **11** und 31.2 mg [NiCl₂(dppp)] in 20 mL Et₂O/THF (1:1) gegeben. Man läßt 1 h bei Raumtemperatur rühren und erhitzt anschließend 4 h unter Rückfluß. Nach Hydrolyse mit NH₃/NH₄Cl und Abdestillieren der Lösungsmittel wird mit Et₂O aufgenommen, mit NH₃/NH₄Cl-Lösung und Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Säulenchromatographie (80 g basisches Al₂O₃ Akt. 1; CHCl₃) liefert als dritte Fraktion nach Umkristallisieren (*n*-Hexan) 430 mg (49%) **6**. Leicht gelbliche Kristalle, Schmp. 125.5 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.53 (m), 8.31 (m), 8.27 (m), 7.97 (m), 7.95 (m), 7.55–7.51 (m), 7.47 (m), 7.30 (m), 7.25–6.86 (m), 6.32 (m), 6.31 (m), 1.76 (s), 1.69 (s); ¹³C-NMR (CDCl₃): 24 Signale im Bereich von δ = 150.5–121.1.

Eingegangen am 28. Februar 1995 [Z 7745]

Stichworte: Naphthalin-Derivate · Nichtlineare optische Aktivität · π-π-Wechselwirkungen · Suzuki-Kupplung

- [1] D. F. Eaton, G. R. Meredith, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 564–565.
- [2] a) W. Nie, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 520–545; b) R. W. Munn, C. N. Ironside, *Principles and Application of Nonlinear Optical Materials*, Chapman & Hall, London, **1993**; c) P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Wiley, New York, **1991**; d) D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 637–651; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 690–703.
- [3] A. Ulman, C. S. Willand, W. Köhler, D. R. Robello, D. J. Williams, L. Handley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7083–7090.
- [4] E. G. J. Staring, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1991**, *110*, 492–506.
- [5] a) I. Cabrera, A. Mayer, D. Lupo, U. Falk, U. Scheunemann, W. Hückel, *Nonlinear Opt.* **1995**, *9*, 161–169; b) I. Ledoux, J. Zyss, A. Jutand, C. Amatore, *Chem. Phys.* **1991**, *150*, 117–123.
- [6] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [7] a) S. R. Marder, J. W. Perry, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 804–815; b) L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631–10643; c) L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *ibid.* **1991**, *95*, 10643–10652.
- [8] a) P. Boldt, M. Blenkle, I. Cabrera, D. Lupo, W. Hückel, *Nonlinear Opt.* **1994**, *8*, 173–182; b) E. Kelderman, G. J. T. Heesink, L. Derhaeg, T. Verbiest, P. T. A. Klaase, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, K. Clays, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 925–930; c) P. Walther, R. Gompfer, W. Hückel, D. Lupo, H. Anneser, R. Dietrich, F. Feiner, C. Bräuchle, *Nonlinear Opt.* **1994**, *8*, 15–23.
- [9] Jüngst kontrovers diskutiert in: C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653–1655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1584–1586.
- [10] a) Y. Mori, H. Nakanishi (Toshiba Corp.), JP-B 01059222, **1989** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 105457i]; b) S. Norvez, M. Barzoukas, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 41–44; c) E. Kelderman, W. A. J. Starmans, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 412–417.

- [11] S. Di Bella, I. L. Fragalá, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 682–686.
- [12] a) F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5330–5331; b) B. M. Foxman, D. A. Gronbeck, N. Khrushova, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4078–4082; c) K. Komatsu, R. Tsuji, Y. Inoue, K. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 99–102; d) M. Kuroda, J. Nakayama, M. Hoshino, N. Furusho, T. Kawata, S. Ohba, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3735–3748; e) E. Ibuki, S. Ozasa, Y. Fujioka, H. Mitzutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 845–851; f) R. L. Clough, P. Mison, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2252–2255; g) H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *ibid.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [13] N. Miyauro, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513–519.
- [14] Synthese von **10** ausgehend von 1,8-Dibromnaphthalin (D. Seyferth, S. C. Vick, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 173–187) durch Umsetzung mit 1 Äquiv. *n*BuLi bei –60 °C, anschließendem Behandeln mit B(OMe)₃ und Hydrolyse mit gesättigter NH₄Cl-Lösung.
- [15] Kristalldaten für **3e**: monoklin, *P*2₁, *a* = 845.93(10), *b* = 1435.1(2), *c* = 1465.5(2) pm, β = 90.207(10)°, *V* = 1.7791 nm³, *Z* = 4 (zwei unabhängige Moleküle), *T* = –100 °C. Gelbes Prisma, 0.9 × 0.8 × 0.8 mm, Siemens P4-Diffraktometer, 3479 Intensitäten bis 2θ_{max} 50°, 3250 unabhängig. Strukturlösung: direkte Methoden. Strukturverfeinerung: anisotrop auf *F*² (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome mit Riding-Modell; *w**R*(*F*²) 0.094, mit konventionellem *R*(*F*) 0.042, für 489 Parameter und 505 Restriktions; max. Δρ 163 e nm^{–3}. Die Struktur konnte auch in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ gelöst und verfeinert werden; die scheinbar höhere Symmetrie muß aber als Pseudosymmetrie angesehen werden, denn der β-Winkel weicht zu weit von 90° ab (in der Regel sind maximale Abweichungen vom 90°-Winkel ca. 0.02°). Zur Kontrolle wurde die Gitterkonstante eines anderen Kristalls auf einem anderen Diffraktometer bei –130 °C bestimmt: β = 90.14(2)°. Der Verdacht auf eine echte Abweichung von orthorhombischer Symmetrie ist hiermit erhartet, obwohl routinemäßige Diffraktometermessungen wahrscheinlich keinen endgültigen Beweis liefern können. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401564 angefordert werden.
- [16] Röntgenstrukturanalysen weiterer 1,8-Diarylnaphthaline: a) P. G. Jones, W. Grah, A. Bahl, A. Reisner (geb. Chrapkowski), *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 229–230; b) R. L. Clough, W. J. Kung, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3603–3609.
- [17] a) R. Leppkes, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 404–405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 396–397; b) T. Otsubo, S. Mizogami, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3831–3835.
- [18] Für die Strukturen der neuen Verbindungen **3a–e**, **4a–d**, **5**, **6** und **7a–b** sprechen die spektroskopischen Daten [¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS), ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃; δ = 77.05), EI-MS (70 eV), IR, UV/Vis] und die korrekten Elementaranalysen.
- [19] K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980–2983.

pH-abhängige Synthese und Strukturanalyse der dimeren sowie cyclischen trimeren 9-Methyl- bzw. 9-Ethylhypoxanthin-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium-Komplexe**

Hong Chen, Marilyn M. Olmstead, David P. Smith, Marcos F. Maestre und Richard H. Fish*

Reaktionen von Komplexen mit biologisch wichtigen Liganden sind von großem Interesse. Bemerkenswerterweise wurden sie in der Regel in wäßriger Lösung durchgeführt^[1]. Gegenstand unserer Untersuchungen war das besondere Koordina-

[*] Dr. R. H. Fish, Dr. H. Chen, Dr. D. P. Smith, Dr. M. F. Maestre Lawrence Berkeley Laboratory, 70-193A, University of California Berkeley, CA 94720 (USA)
Telefax: Int. +510/486-5401

Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Bioorganometallic Chemistry, 6. Mitteilung. Die Arbeiten am LBL wurden großzügig durch ein NIH-Stipendium (AI 08247, M. F. M.), durch LBL Laboratory Directed Research and Development Funds (M. F. M. und R. H. F.) und vom US Department of Energy unterstützt (Nr. DE-ACO3-76SF00098). – 5. Mitteilung: [1e].