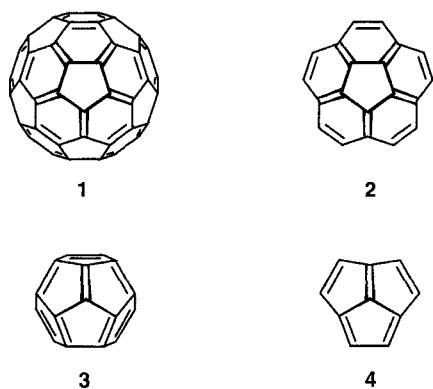


Dilithiumacepentalendiid: ein ungewöhnliches Dimer von Kontaktionen-Tripeln mit schalenförmigen Dianionen**

Rainer Haag, Roland Fleischer, Dietmar Stalke* und Armin de Meijere*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 65. Geburtstag gewidmet

Neue allotrope Formen von Kohlenstoff wie C_{60} **1** und höhere Fullerene sind zur Zeit populäre Forschungsobjekte^[1]. Besonderes Interesse haben Alkalimetall-dotierte C_{60} -Fullerene, die bei tiefen Temperaturen supraleitend sind, auf sich gezogen^[2]. Corannulen **2**^[3] ist die kleinste Untereinheit von C_{60} mit einer schalenförmigen Molekülgestalt, die aus einem vollständig von sechsgliedrigen Ringen umgebenen Fünfring besteht. Auch dessen Alkalimetall-Derivate sind intensiv untersucht worden und weisen interessante Eigenschaften auf^[4].



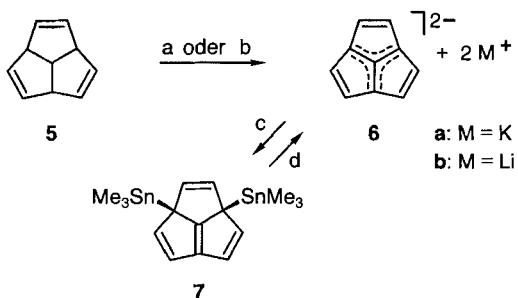
Das kleinste denkbare Fullerene ist C_{20} **3**, das nur aus Fünfringen besteht. Trotz deren sicherlich außerordentlich hohen Ringspannungen wurde versucht, sowohl das Dodecahedrahexaen **3**^[5] als auch das Acepentalen **4**^[6], die kleinste gewölbte Untereinheit von **3**, herzustellen. Der $C_{10}H_6$ -Kohlenwasserstoff **4** ist wesentlich stärker gespannt als das $C_{20}H_{10}$ -Corannulen **2** und sollte nach theoretischen Vorhersagen im Grundzustand ein Triplet-Diradikal sein^[7]. Diese elektronische Destabilisierung kann jedoch überwunden werden, denn das entsprechende geschlossenschalige Dianion **6** ist erstaunlich leicht aus Triquinacinen **5** durch Behandlung mit der superbasischen Mischung^[8] von *n*-Butyllithium, Kalium-*tert*-pentoxid und TMEDA^[9] zu erzeugen (Schema 1). Obwohl **6** anhand seiner spektroskopischen Daten und durch Abfangreaktionen mit Elektrophilen eindeutig charakterisiert wurde, blieb seine Struktur unbekannt, da das Dikaliumsalz **6a**, das zunächst aus **5** gebildet wird, nicht ausreichend gereinigt werden konnte.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. R. Haag

Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-9475

Priv.-Doz. Dr. D. Stalke, Dipl.-Chem. R. Fleischer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39-2582

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF, Bayer und Hüls (Chemikalienspenden) gefördert. Wir danken Herrn W. Zolke, Göttingen, für die Aufnahme der 7Li -CP/MAS-NMR-Spektren und Prof. M. Rabinowitz, Jerusalem, für hilfreiche Diskussionen. R. H. dankt der Gottlieb-Daimler- und Karl-Benz-Stiftung für ein Reisestipendium.



Schema 1. a: *n*BuLi, KOtPentyl, *n*-Hexan, 20 °C, 24 h, 69 °C, 48 h; b: *n*BuLi, KOtBu, TMEDA, -30 → 20 °C, 20 °C, 24 h, Ultraschall, 50 °C, 3 h; c: Me₃SnCl, Et₂O, -78 → 20 °C; d: MeLi, DME, -60 °C, 3 h.

Wir konnten nun 4,7-Bis(trimethylstannyl)dihydroacepentalen **7** herstellen und durch Sublimation reinigen. Aus **7** kann das reine Dilithiumacepentalendiid **6b** durch eine sauber verlaufende Transmetallierung mit Methylolithium in Dimethoxyethan (DME) bei -60 °C erhalten werden. Die Verbindung **6b** kristallisierte sehr gut aus DME bei tiefen Temperaturen (-30 °C); von den Kristallen konnte eine Strukturanalyse bei 153 K^[10] durchgeführt werden. Im Kristall bildet **6b** ein Dimer aus zwei schalenförmigen $C_{10}H_6$ -Dianionen, deren konvexe Seiten einander zugewendet sind (Abb. 1). Zwei Lithium-Gegenionen,

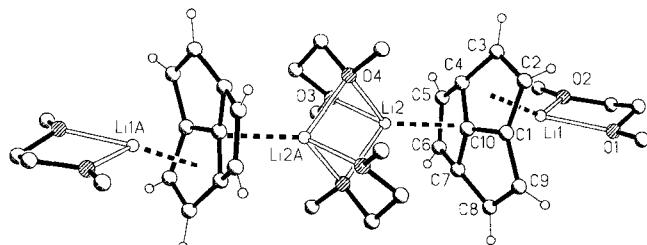


Abb. 1. Struktur von **6b** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm]: Li1-C 232.9(4), Li2-C 237.2(4), Li1-O1 204.1(4), Li1-O2 202.1(4), Li2-O3 200.8(4), Li2-O4 213.2(4), Li2A-O4 223.5(4), Li1-C₃(Zentrum) 198.9, Li2-C₅(Zentrum) 203.9. Strukturparameter des CH-Skeletts siehe Abb. 2.

Li2 und Li2A, an die je ein dme-Molekül koordiniert ist, liegen zwischen den konvexen Flächen, jedoch mit jeweils unterschiedlichen Abständen zu den beiden. Die beiden weiteren Lithium-Gegenionen sind über den nach außen zeigenden konkaven Flächen der gewölbten Dianionen angeordnet (Li1 und Li1A in Abb. 1). Sie sind nahezu ideal η^5 an jeweils einen der drei angular verknüpften Fünfringe koordiniert; die Li-C-Abstände variieren zwischen 225.9 (Li-C1) und 238.9 pm (Li-C3). Die Koordinationssphären der Zentren Li1 und Li1A sind ebenfalls durch dme-Donormoleküle mit durchschnittlichen Li-O-Abständen von 203.1 pm komplettiert.

Die Lithium-Ionen auf den konvexen Seiten der Dianionen sind ebenfalls nahezu ideal η^5 -koordiniert, jedoch jeweils an einen anderen fünfgliedrigen Ring (C4, C5, C6, C7, C10) mit Abständen zwischen 227.0 (Li2-C10) und 241.7 pm (Li2-C4). Der Koordinationsmodus der dme-Moleküle an den inneren Lithiumatomen Li2 und Li2A ist ein anderer als an den Li-Zentren Li1 und Li1A. Beide Sauerstoffatome O3 und O4 chelatisieren jeweils dasselbe Lithiumatom, und das O4-Atom bildet darüber hinaus eine μ_2 -Brücke zwischen den inneren Metallatomen, wodurch ein zentraler Li_2O_2 -Ring entsteht. Das kristallographische Inversionszentrum liegt in der Mitte dieses Rings. Wegen der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse sind die

Li-O-Abstände in diesem Ring nicht gleich groß. Während der Li₂O₃-Abstand 200.8 pm beträgt, sind die Bindungen zum O₄-Atom wegen der Elektronenverteilung zwischen den beiden elektropositiven Lithiumatomen länger (Li₂-O₄ 213.2, Li₂-O_{4a} 223.5 pm). Da das Li₂-Atom Elektronendichte von drei Sauerstoffatomen erhält und das Li₁-Zentrum nur von zweien, ist das carbanionische Fragment des Dianions für Li₁ attraktiver, woraus ein kürzerer Abstand zwischen dem Li₁-Atom und dem Zentrum des Fünfrings resultiert als zwischen dem Li₂-Atom und dem entsprechenden Fünfring (198.9 pm bzw. 203.9 pm)^[13].

Obwohl man die Struktur von **6b** als Kontaktionen-Tripel mit allen Implikationen der Ionenpaarungs-Phänomene^[14] betrachten muß, ist die C₁₀H₆-Einheit des Dianions nahezu ideal C₃-symmetrisch, wobei das C10-Atom auf der dreizähligen Achse lokalisiert ist. Die Koordinationssphäre von C10 ist beträchtlich pyramidalisiert (26.3 pm aus der Ebene der drei benachbarten Atome; Summe der drei Bindungswinkel: 349.7°). Alle drei zentralen C-C-Bindungen sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang (140.4 pm)^[15], und sie sind trotz der negativen Ladungen im Molekül nur geringfügig kürzer als diejenigen im zentralen Fünfring von Corannulen **2** (141.1 pm^[16]). Im Vergleich zu **2** sind die sechs C-C(H)-Bindungen um 5 pm länger (durchschnittlich 145.5 pm), die drei peripheren C(H)-C(H)-Bindungen jedoch nahezu gleich lang (durchschnittlich 141.1 pm). Anders als in **2**, in dem der zentrale fünfgliedrige Ring mit identischen Bindungswinkeln von 108° vollständig regulär ist, differieren die innercyclischen Bindungswinkel in **6b** beträchtlich zwischen 101.9° (Durchschnitt) für die C-C-C(H)-Winkel, 109.6° (Durchschnitt) für die C-C(H)-C(H)-Winkel und 116.6° (Durchschnitt) für die C-C-C-Winkel am zentralen Kohlenstoffatom C10 (Abb. 2). Dennoch sind alle drei fünfgliedrigen Ringe in **6b** nahezu planar mit einer maximalen Abweichung von nur 2.8 pm von der jeweils besten Ebene.

Unerwarteterweise sind die Strukturparameter in dem nicht an ein Lithium-Ion koordinierten Fünfring in der C₁₀H₆-Einheit des Dianions im Grunde dieselben wie in den anderen beiden Cyclen. Ähnlich wie in den Kontaktionenpaaren Ph₃CM (M = Li, Na)^[17] beeinflussen die beiden Lithium-Ionen in **6b** die Bindungsparameter im Kohlenstoffgerüst nicht. Es wäre interessant zu ermitteln, ob die strukturelle Beeinflussung in Aceptentalenderivaten durch höhere Alkalimetall-Ionen ausgeprägter ist, zumal in Derivaten von Ph₃CM (M = K, Rb, Cs)^[18], in denen das Metallatom η^6 an einen der drei Phenylringe koordiniert ist, die Bindung zwischen diesem Ring und dem zentralen Kohlenstoffatom beträchtlich kürzer ist als die zu den beiden anderen Ringen^[19].

Ein analoges dimeres Aggregat – allerdings in Lösung – wurde aus NMR-spektroskopischen Studien auch für das Tetraanion von Corannulen, C₂₀H₁₀⁴⁻ **2⁴⁻**, mit Lithium-Gegenionen^[4] abgeleitet. Im Gegensatz zu der Anordnung der zwei C₁₀H₆Li₂-Einheiten von **6b** im Kristall wurde für die der beiden C₂₀H₁₀⁴⁻-Untereinheiten im Dimer von C₂₀H₁₀Li₄ postuliert, daß diese einander mit einer konvexen und einer konkaven Seite gegenüberstehen (Schüsselstapel-Struktur), wobei eine schnelle Inver-

sionen auftritt^[4]. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied zwischen (C₂₀H₁₀Li₄)₂ **2⁴⁻** und (C₁₀H₆Li₂)₂ **6b** ist, daß die Festkörperstruktur des letzteren in Lösung nicht verifiziert werden konnte. Die ⁷Li- und ¹H-NMR-Spektren von **6b** in Lösung ([D₈]THF, -60 °C) zeigen jeweils ein Signal bei $\delta_{LiBr} = -8.2$ bzw. $\delta_{TMS} = 6.16$. Die drei Typen von Kohlenstoffatomen in **6b** führen zu drei Signalen [$\delta_{TMS} = 108.5$ (d, C-2(3,5,6,8,9), 116.2 (s, C-1,4,7), 151.8 (s, C-10)] im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₈]THF, -60 °C)^[20]. Dies deutet darauf hin, daß die Moleküle von **6b** in Lösung C₃-symmetrisch sind, was entweder durch fluktuierendes Verhalten im Dimer (rascher Austausch von Innen- und Außenpositionen, z.B. durch Inversion), eine rasche Dimer-Monomer-Äquilibrierung oder durch das alleinige Auftreten eines stabilen Monomers von **6b** in Lösung hervorgerufen wird. Selbst bei -110 °C konnten die Signale der unterschiedlichen ¹H-, ⁷Li- oder ¹³C-Kerne in den jeweiligen NMR-Spektren der Lösung nicht aufgelöst werden. Im ⁷Li-CP/MAS-NMR-Spektrum von festem **6b** konnten jedoch zwei Resonanzsignale bei $\delta = -4.9$ und -9.8 (externes LiCl) beobachtet werden, wie es auch für andere Oligolithium-Derivate im festen Zustand berichtet wurde^[21]. Wegen seiner chemischen Verschiebung und Linienform wurde das breite Signal bei tiefem Feld unter Vorbehalt den äußeren Lithium-Ionen Li₁/Li_{1A}, das andere den inneren (Li₂/Li_{2A}) im Dimer zugeordnet. Dies stimmt mit den ⁷Li-chemischen Verschiebungen des Tetralithiocorannulens **2⁴⁻** in Lösung überein^[4b]. Die Signale für die Kohlenstoffatome im ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektrum von **6b** konnten nicht aufgelöst werden, was möglicherweise durch das hohe Quadrupolmoment der koordinierten ⁷Li-Kerne oder einen dynamischen Prozeß der Lithium-Gegenionen selbst im festen Zustand hervorgerufen wird. Diese Schwierigkeit könnte mit einer Untersuchung des betreffenden ⁶Li-angereicherten Derivats, das zur Zeit hergestellt wird, überwunden werden.

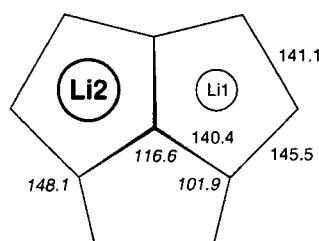
Es ist auch bemerkenswert, daß im Gegensatz zu **2⁴⁻** und **6b** das Dilithiumpentalendiid, das als Untereinheit von Dilithiumaceptentalendiid **6b** betrachtet werden kann, kein Dimer bildet^[22]. Es liegt vielmehr als monomeres „Ionentripel“ mit zwei Lithium-Ionen auf verschiedenen Seiten des ebenen Kohlenwasserstoffskeletts vor. Solche Ionentripel sind für eine Reihe von Lithiumverbindungen von konjugierten Kohlenwasserstoffen bekannt^[23]. Auch „umgekehrte“ Ionentripel mit einem einzigen Lithium-Ion zwischen zwei organischen Anionen sind bekannt^[24], jedoch sind größere Aggregate wie das hier beschriebene von **6b** und dem Corannulen-Tetraanion **2⁴⁻**^[4], in denen mehrere Lithium-Ionen zwischen zwei Kohlenwasserstoff-Oligoanionen eingebettet sind, relativ selten^[25, 26]. Es bleibt zu untersuchen, ob die schalenförmige Gestalt des Aceptentalendiids **6b** statisch ist oder wie das Corannulen **2**^[3c] und sein Tetraanion **2⁴⁻**^[4] leicht invertieren kann.

Eingegangen am 10. Dezember 1994 [Z7537]

Stichworte: Aceptalene · Fullerene · Pentalene · Strukturaufklärung

- [1] a) W. Kretschmer, L. D. Lamb, D. R. Hoffmann, *Nature* **1990**, *347*, 345; b) R. E. Smalley, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98; c) H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111; d) F. Diederich, Y. Rubin, *ibid.* **1992**, *104*, 1123 bzw. **1992**, *31*, 1101; e) Y. Elemes, S. K. Silverman, C. Sheu, M. Kao, C. S. Foote, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *ibid.* **1992**, *104*, 364 bzw. **1992**, *31*, 351; f) H. Schwarz, *ibid.* **1992**, *104*, 301 bzw. **1992**, *31*, 293; g) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**, zit. Lit.
- [2] a) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature* **1991**, *350*, 600; b) R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *ibid.* **1991**, *352*, 787; c) K. Tanigaki, I.

Abb. 2. Strukturparameter des CH-Skeletts von **6b**. Geometrisch äquivalente Bindungslängen [pm] und Winkel [°] wurden gemittelt; Winkel sind kursiv beschriftet.



beeinflussen die beiden Lithium-Ionen in **6b** die Bindungsparameter im Kohlenstoffgerüst nicht. Es wäre interessant zu ermitteln, ob die strukturelle Beeinflussung in Aceptentalenderivaten durch höhere Alkalimetall-Ionen ausgeprägter ist, zumal in Derivaten von Ph₃CM (M = K, Rb, Cs)^[18], in denen das Metallatom η^6 an einen der drei Phenylringe koordiniert ist, die Bindung zwischen diesem Ring und dem zentralen Kohlenstoffatom beträchtlich kürzer ist als die zu den beiden anderen Ringen^[19].

Ein analoges dimeres Aggregat – allerdings in Lösung – wurde aus NMR-spektroskopischen Studien auch für das Tetraanion von Corannulen, C₂₀H₁₀⁴⁻ **2⁴⁻**, mit Lithium-Gegenionen^[4] abgeleitet. Im Gegensatz zu der Anordnung der zwei C₁₀H₆Li₂-Einheiten von **6b** im Kristall wurde für die der beiden C₂₀H₁₀⁴⁻-Untereinheiten im Dimer von C₂₀H₁₀Li₄ postuliert, daß diese einander mit einer konvexen und einer konkaven Seite gegenüberstehen (Schüsselstapel-Struktur), wobei eine schnelle Inver-

- Hiroswa, T. W. Ebbesen, J. Mizuki, Y. Shimakawa, Y. Kubo, J. S. Tsai, S. Kuroshima, *ibid.* **1992**, *356*, 419; d) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.-S. Tsai, Y. Kubo, S. Kuroshima, *Advances in Superconductivity IV* (Hrsg.: H. Hyakawa, N. Koshizuka), Springer, Tokyo, **1991**, S. 203, zit. Lit.
- [3] a) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7082; b) A. Borchard, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *ibid.* **1992**, *114*, 1921; c) L. T. Scott, M. M. Hashemi, M. S. Bratcher, *ibid.* **1992**, *114*, 1920; d) H. Becker, G. Petrie, P.-C. Cheng, H. Schwarz, L. T. Scott, D. K. Bohme, *ibid.* **1993**, *115*, 11636; e) G. Javahery, H. Becker, S. Petrie, P.-C. Cheng, H. Schwarz, L. T. Scott, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 1005.
- [4] a) A. Ayalon, M. Rabinovitz, P.-C. Cheng, L. T. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1636; b) A. Ayalon, A. Sygula, P.-C. Cheng, M. Rabinovitz, P. W. Rabideau, L. T. Scott, *Science* **1994**, *265*, 1065; c) Y. Cohen, A. Ayalon, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 888; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 816.
- [5] a) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 105; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 95; b) J.-P. Melder, R. Pinkos, H. Fritz, J. Woerth, H. Prinzbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10213; c) K. Weber, H. Prinzbach, R. Schmidlin, F. Gerson, G. Gescheidt, *Angew. Chem.* **1994**, *105*, 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 875; d) F. Wahl, J. Wörth, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1993**, *104*, 1788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1722; e) Übersicht: H. Prinzbach, K. Weber, *ibid.* **1994**, *106*, 2329 bzw. **1994**, *33*, 2239.
- [6] a) H. Butenschön, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 707; b) *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1658; c) *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1721; d) G. Schröder, H. Butenschön, R. Boese, T. Lendvai, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2423.
- [7] a) A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, 1961; b) R. Zahradník, J. Michl, J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1964**, *29*, 1932; c) R. Zahradník, J. Michl, *ibid.* **1965**, *30*, 3529; d) V. Bonačík-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170.
- [8] T. Lendvai, T. Friedel, H. Butenschön, T. Clark, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 719. Wir nennen das Dianion **6** vorzugsweise „Acepentalendiid“ um auszudrücken, daß es von dem neutralen Kohlenwasserstoff Acepentalen **4** durch zweifachen Elektronentransfer abgeleitet ist und nicht vom Dihydroacepentalen durch zweifache Deprotonierung, was zu der leicht mißverständlichen Bezeichnung „Dihydroacepentalendiid“ führen würde.
- [9] a) L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257; b) M. Schlosser, S. Strunk, *ibid.* **1984**, *25*, 741; c) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1627; d) L. Lochmann, W. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482, zit. Lit.
- [10] Strukturdaten von **6b**: $C_{18}H_{26}Li_2O_4$, $M = 320.3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1333.5(3)$, $b = 847.3(2)$, $c = 1578.9(3)$ pm, $\beta = 91.57(3)^\circ$, $V = 1.7833(6)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.193$ Mgm $^{-3}$, $F(000) = 688$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 153$ K, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.080$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-AED-Diffraktometer gesammelt. Ein geeigneter Kristall ($0.6 \times 0.4 \times 0.4$ mm) in einem Öltropfen [11] wurde rasch gekühlt und bei -80°C montiert. Die Intensitäten wurden nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $5 < 2\theta < 50^\circ$ gesammelt. Von insgesamt 5666 Reflexen waren 3079 unabhängig, größte Differenz zwischen Peak und Loch: 643 und -288 eim $^{-3}$, $R(I > 2\sigma(I)) = \Sigma \|F_0\| - |F_c| / \Sigma |F_0| = 0.065$ und $wR2 = \{\Sigma [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_0^2)^2]\}^{0.5} = 0.211$ basierend auf F^2 für alle Daten. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS92)[12a] gelöst und mit voller Matrix und dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 verfeinert (SHELXL93)[12b]. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden mit dem Riding Modell mit frei drehbaren CH_3 -Gruppen um ihre lokalen dreizähligen Achsen verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *26*, 615.
- [12] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467; b) G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, 1993.
- [13] D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168.
- [14] C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129.
- [15] Dies ist in Einklang mit einer, jedoch nicht notwendigerweise ein Beweis für eine Y-artige Konjugation, wie sie für das Trimethylenmethan-Dianion und verwandte Verbindungen vorgeschlagen wurde: a) P. Gund, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 100; b) J. Klein, A. Medlik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 275; c) J. Klein, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 503.
- [16] Die erwähnte Kristallstrukturanalyse von **2** wurde bei 203 K durchgeführt: J. C. Hanson, C. E. Nordman, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 1147.
- [17] a) J. J. Brooks, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7333; b) R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 1; c) H. Köster, E. Weiss, *ibid.* **1979**, *168*, 273.
- [18] D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193.
- [19] Diese Bindungsverkürzung ist noch ausgeprägter in (Diphenylpyridylmethoxy)metall-Derivaten $\text{Ph}_2(2\text{-NC}_5\text{H}_4)\text{CM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), weil die Delokalisierung der negativen Ladung durch die Einführung eines Stickstoffatoms in einen der sechsgliedrigen Ringe verzerrt wird. U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1201.
- [20] Die früher berichteten (Lit.[8]) ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen für Dikaliumacepentalendiid **6a** wurden bei -40°C an unreinen und stark verdünnten Proben gemessen. Trotz des Einflusses des anderen Gegenions, der unterschiedlichen Temperatur und Konzentration sowie der möglichen Assoziation mit Verunreinigungen ähneln diese Werte bemerkenswert denen von **6b**.
- [21] a) F. Pauer, J. Rocha, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1477; b) S. Freitag, W. Kolodziejki, F. Pauer, D. Stalke, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3479; c) H. Gornitzka, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 693.
- [22] a) D. Wilhelm, J. L. Courtneidge, T. Clark, A. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 810; b) J. J. Stezowski, H. Hoier, D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1985**, 1263.
- [23] a) A. Streitwieser, Jr., J. T. Swanson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2502; b) A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 353; c) Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071; d) A. Sygula, K. Lipkowitz, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6602; e) J. W. Bausch, P. S. Gregory, G. A. Olah, G. K. S. Prakash, P. von R. Schleyer, G. A. Segal, *ibid.* **1989**, *111*, 3633; f) B. Wind, A. Sygula, U. Govindarajan, U. Edlund, I. Sethson, P. W. Rabideau, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 618; g) I. Sethson, D. Johnels, T. Lejon, U. Edlund, B. Wind, A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 953.
- [24] a) G. Fraenkel, M. P. Hallden-Abberton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5657; b) L. M. Jackman, L. M. Scarmoutzos, W. Porter, *ibid.* **1987**, *109*, 6524; c) A. S. Galiano-Roth, D. B. Collum, *ibid.* **1988**, *110*, 3546; d) L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1990**, *112*, 8776; e) W. Bauer, G. A. O'Doherty, P. von R. Schleyer, L. A. Paquette, *ibid.* **1991**, *113*, 7093; f) M. Eiermann, K. Hafner, *ibid.* **1992**, *114*, 135; g) S. Harder, M. H. Prosenc, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1830; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1744; h) F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Mennier, B. Gautheron, M. R. Sirik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466.
- [25] Beispiele für ein Dimer in Lösung: a) M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, G. Whittaker, S. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2669; b) M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1654, 1655.
- [26] Beispiele für ein Dimer im festen Zustand: a) D. Bladauskis, H. Dietrich, H.-J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 474; b) D. Bladauskis, W. Broser, H.-J. Hecht, D. Rewicki, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1380.

Kooperative Verstärkung elektrostatischer Bindungen durch das Verbergen von Kohlenwasserstoffen**

Gary J. Sharman, Mark S. Searle, Bellinda Benhamu, Patrick Groves und Dudley H. Williams*

Derjenige hydrophobe Effekt, der ein Verbergen ursprünglich dem Wasser ausgesetzter Kohlenwasserstoffe mit sich bringt, spielt eine Schlüsselrolle bei der molekularen Erkennung und ist grundlegend für unser Verständnis von Struktur und Funktion biologischer Systeme. Der Wunsch, die an der molekularen Komplexierung beteiligten Kräfte^[1, 2] und die Stabilisierung

[*] Dr. D. H. Williams, G. J. Sharman, Dr. M. S. Searle, Dr. P. Groves^[+]
Cambridge Centre for Molecular Recognition
University Chemical Laboratories
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +223/336362
B. Benhamu
Dpto. de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid (Spanien)

[+] Gegenwärtige Adresse:

Physical Chemistry 2, University of Lund (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von GLAXO, vom Wellcome Trust und von BBSRC gefördert. Unser Dank gilt dem NMR Center des MRC National Institute for Medical Research, Mill Hill, London, für den Zugang zu den NMR-Einrichtungen.