

Abb. 1. Kristallstruktur des Cyclotetramers 8. Oben: Seitenansicht; unten: Aufsicht.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelte Assoziationskonstanten  $K_a$  und freie Bindungsenthalpien  $-\Delta G^\circ$  für 1:1-Komplexe von **8** mit D- und L-Adenosin bei 296 K in  $\text{D}_2\text{O}$  [a].

Gast	$K_a$ [L mol $^{-1}$ ]	$-\Delta G^\circ$ [kcal mol $^{-1}$ ]	Sättigungsgrad [%]
D-Adenosin	40	2.1	70
L-Adenosin	32	2.0	66

[a] Titrationen in gepuffertem  $\text{D}_2\text{O}$  (pD = 6.8,  $[\text{K}_2\text{DPO}_4] = [\text{KD}_2\text{PO}_4] = 1.35 \text{ mM}$ ) bei konstanter Ionenstärke ( $[\text{NaCl}] = 1.35 \text{ mM}$ ); **8** = 1 mM, [Gast] wurde variiert. Die Assoziationskonstanten wurden durch nichtlineare Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten [12]. Genauigkeit der  $K_a$ -Werte ca.  $\pm 12\%$ .

des Cyclotetramers, während der Riboseteil solvatisiert bleibt. In Übereinstimmung damit unterscheiden sich die freien Bindungsenthalpien der Assoziate von D- und L-Adenosin mit **8** nur unwesentlich voneinander.

### Experimentelles

Behandlung von **4** mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  in Pyridin: Eine Lösung von **4** (1.32 g, 2.01 mmol) in Pyridin (10 mL) wurde bei 50 °C unter  $\text{N}_2$  über 10 h zu einer Lösung von  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (18.3 g, 0.10 mol) in Pyridin (1.45 L) getropft. Das Gemisch wurde 19 h gerührt und dann vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in  $\text{AcOEt}$  und gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung aufgenommen. Vom Festkörper wurde abfiltriert; die wässrige Phase wurde dreimal mit  $\text{AcOEt}$  extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die chromatographische Reinigung des Rohprodukts (Toluol/ $\text{AcOEt}$  9:1 → 4:1) ergab **5** (0.894 g, 68%), **6** (90 mg, 7%) und **7** (24 mg, 1.8%) als farblose Festkörper. **5**:  $R_f$ : 0.30 (Toluol/ $\text{AcOEt}$  2/3 (v/v)); Schmp. 106–107.5 °C;  $[\alpha]_D^{25} = 152.7$  ( $c = 0.48$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; Kopplungskonstanten in Hz):  $\delta = 5.09$  (br. d,  $J = 5.8$ , 1 H; H-6); 4.96 (br. d,  $J = 6.7$ , 1 H; MeOCH), 4.85 (br. d,  $J = 6.7$ , 1 H; MeOCH), 4.77 (br. d,  $J = 7.1$ , 1 H; MeOCH), 4.70 (br. d,  $J \approx 7.1$ , 1 H; MeOCH), 4.68 (s, 2 H; MeOCH<sub>2</sub>), 4.10 (br. ddd,  $J \approx 1.8$ , 4.0, 10.5, 1 H; H-2), 3.93 (br. t,  $J \approx 10.0$ , 1 H; H-4), 3.91 (br. dd,  $J \approx 4.0$ , 11.2, 1 H; H-1), 3.81 (br. dd,  $J \approx 1.8$ , 11.2, 1 H; H-1), 3.55 (dd,  $J = 5.8$ , 9.6, 1 H; H-5), 3.52 (s, 3 H;  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.40 (s, 6 H;  $2\text{CH}_3\text{O}$ ), 2.93 (br. t,  $J \approx 10.4$ , 1 H; H-3);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 98.51$ , 97.97, 96.98 (3 t, 3  $\text{MeOCH}_2$ ), 78.80, 76.23 (2 d, C-4, C-5), 74.99, 74.80 (2 s, 2  $\text{C} \equiv \text{C}$ ), 73.65 (d, C-2), 72.99 (s,  $\text{C} \equiv \text{C}$ ), 69.28 (d, C-6), 68.67 (s,  $\text{C} \equiv \text{C}$ ), 66.74 (t, C-1), 56.45, 56.32, 55.44 (3 q, 3  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 37.44 (d, C-3); MALDI-MS: 1327 ( $[M + \text{Na}]^+$ ); korrekte C,H-Analyse. **6**:  $R_f$ : 0.17 (Toluol/ $\text{AcOEt}$  3/7 (v/v)); MALDI-MS: 1979 ( $[M + \text{Na}]^+$ ). **7**:  $R_f$ : 0.17 (Toluol/ $\text{AcOEt}$  1/4 (v/v)); MALDI-MS: 2631 ( $[M + \text{Na}]^+$ ); FAB-MS: 2609 (37,  $[M + \text{H}]^+$ ), 2502 (41), 2426 (62), 2350 (94), 2274 (100), 2230 (72), 2198 (57), 2122 (36).

**8**: Eine Lösung von **5** (70 mg, 54 mmol) in 0.1 M HCl in MeOH (5 mL) wurde 22 h bei 50 °C gerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Umkristallisation des Rohprodukts ( $\text{Et}_2\text{O}$ , MeOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) ergab **8** (40 mg, 91%) als farblosen Festkörper. Schmp. > 225.0 °C (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , Kopplungskon-

stanten in Hz):  $\delta = 5.60$  (d,  $J = 4.8$ , Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ , 1 H; HO-5), 5.51 (d,  $J = 6.3$ , Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ , 1 H; HO-4), 4.85 (t,  $J = 5.5$ , Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ , 1 H; HO-1), 4.84 (d,  $J = 5.8$ , 1 H; H-6), 3.71 (ddd,  $J = 1.7$ , 4.6, 10.5, H-2), 3.65 (br. ddd,  $J \approx 1.7$ , 5.3, 11.7, Zugabe von  $\text{D}_2\text{O} \rightarrow$  br. dd,  $J \approx 1.7$ , 11.5, 1 H; H-1), 3.55 (br. ddd,  $J \approx 4.5$ , 5.9, 11.6, Zugabe von  $\text{D}_2\text{O} \rightarrow$  br. dd,  $J \approx 4.7$ , 11.7, 1 H; H'-1), 3.50 (br. dt,  $J \approx 6.4$ , 9.8, Zugabe von  $\text{D}_2\text{O} \rightarrow$  br. t,  $J \approx 9.9$ , 1 H; H-4), 3.27 (br. ddd,  $J \approx 4.9$ , 5.9, 9.5, Zugabe von  $\text{D}_2\text{O} \rightarrow$  dd,  $J = 5.7$ , 9.3, 1 H; H-5), 2.51 (br. t,  $J \approx 10.4$ , 1 H; H-3);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 76.38$ , 75.94 (2 s, 2  $\text{C} \equiv \text{C}$ ), 75.41 (d, C-2), 71.77 (d, C-4), 71.28 (s,  $\text{C} \equiv \text{C}$ ), 70.81 (d, C-5), 68.92 (d, C-6), 67.48 (s,  $\text{C} \equiv \text{C}$ ), 61.82 (t, C-1), 37.73 (d, C-3); MALDI-MS: 799 ( $[M + \text{Na}]^+$ ); korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 22. März 1997 [Z 10271]

**Stichworte:** Acetylenosaccharide · Alkine · Cyclodextrine · Strukturbestimmung · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Bürli, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1027–1052.
- [2] Übersicht über Cyclodextrin-Analoga mit abgewandeltem Hohlraum: P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Mezner, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 580–591.
- [3] a) R. R. Bokownik, C. S. Wilcox, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 463–471; b) S. Penadés, J. M. Coterón, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 683–684; c) J. M. Coterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10066–10076.
- [4] Literatur zu den „Acetylenosacchariden“: a) J. Alzeer, C. Cai, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 242–265; b) J. Alzeer, A. Vasella, *ibid.* **1995**, *78*, 177–193; c) *ibid.* **1995**, *78*, 1219–1237; d) C. Cai, A. Vasella, *ibid.* **1996**, *79*, 255–268; e) A. Ernst, A. Vasella, *ibid.* **1996**, *79*, 1279–1294.
- [5] R. Bürli, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1159–1168.
- [6] C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422–424.
- [7] Das Massenspektrum (FAB) des geschützten Octamers **7** zeigt kein Signal bei der halben Molekülmasse.
- [8] Bestimmung der Wasserlöslichkeit von **8**, **9** und **10**. Ein bestimmtes Volumen einer gesättigten Lösung wurde lyophilisiert und getrocknet. Der Rückstand wurde gewogen. Genauigkeit der Angabe: ca.  $\pm 10\%$ .
- [9] Strukturanalyse von **8**:  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_r = 884.81$ ,  $0.07 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}$ ,  $a = 6.651(4)$ ,  $b = 27.655(7)$ ,  $c = 11.682(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.50(5)^\circ$ ,  $V = 2090.1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P2_1$ ,  $\rho_{\text{per.}} = 1.403 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 932$ . Datensammlung bei  $T = 293 \text{ K}$  mit  $\text{Cu}_{\text{K}2}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ );  $\omega/2\theta$ -Scan; 4080 gesammelte Reflexe, 3194 unabhängige Reflexe, davon  $1237 > 3\sigma(I)$ ;  $R_1 = 0.1289$ ,  $wR_2 = 0.2869$ . Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von  $F^2$  mit SHEXL-92 (G. Sheldrick, Göttingen, 1993). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Das Verhältnis von Reflex zu Parameter erlaubt keine anisotrope Verfeinerung. Für ein Wassermolekül wurden zwei Positionen gefunden.
- [10] L-Adenosin wurde uns freundlicherweise von Dr. S. Pitsch, Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, zur Verfügung gestellt.
- [11] Der Job-Plot zeigte, daß **8** mit D-Adenosin vorwiegend als 1:1-Komplex vorliegt. a) P. Job, *Ann. Chim. Ser.* **1928**, *9*, 113–134; b) M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4626–4636.
- [12] B. Peterson, *Dissertation*, University of California, Los Angeles, 1994.

### 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dihydroxynaphthalin – ein neutraler, intramolekular protonierter „Protonenschwamm“ mit zwitterionischer Struktur\*\*

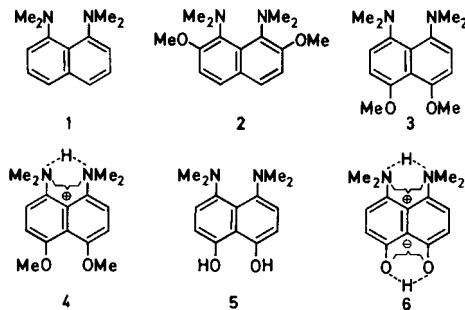
Heinz A. Staab,\* Claus Krieger, Gisela Hieber und Klaus Oberdorf

Die Wechselwirkung eng benachbarter basischer Gruppen kann wie im Fall des 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalins **1** zu ungewöhnlich hohen Basizitäten führen („Protonenschwämme“).

[\*] Prof. Dr. H. A. Staab, C. Krieger, Dr. G. Hieber, Dr. K. Oberdorf  
Abteilung Organische Chemie  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/486219

[\*\*] Neue „Protonenschwämme“, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2967.

me<sup>“</sup>).<sup>[1]</sup> Der Einfluß varierter Abstände und Orientierungen der basischen Zentren ebenso wie induktive mesomere und sterische Effekte auf die Basizität dieser Verbindungen wurden eingehend untersucht.<sup>[2]</sup> Im Vergleich zu **1** [ $pK_a \approx 12.1$  (H<sub>2</sub>O), 7.5 (DMSO)]<sup>[3]</sup> ist bei 1,8-Bis(dimethylamino)-2,7-dimethoxy-naphthalin **2** durch die beiden Methoxygruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den basischen Zentren die Basizität um vier Zehnerpotenzen erhöht [ $pK_a \approx 16.1$  (H<sub>2</sub>O); 11.5 (DMSO)].<sup>[3]</sup> Um den mesomeren Effekt der beiden Methoxygruppen von ihrem sterischen Effekt auf die Dimethylaminogruppen zu trennen, interessierte uns das **2**-Isomer **3**, das die beiden Methoxygruppen nicht in den benachbarten 2,7-Stellungen, sondern in den gegenüberliegenden *peri*-Positionen enthält. 1,8-Bis(dimethylamino)-4,5-dimethoxynaphthalin **3** zeigt in der Tat eine beträchtlich niedrigere Basizität [ $pK_a \approx 13.9$  (H<sub>2</sub>O); 9.3 (DMSO)] als das isomere **2**, so daß für dessen hohe Basizität als Hauptgrund der sterische Effekt der Methoxygruppen in *ortho*-Stellung zu den Dimethylaminogruppen anzunehmen ist. Ganz unabhängig von diesem primär angestrebten Basizitätsvergleich von **2** und **3** ermöglichte aber die Synthese von **3** den Zugang zu der analogen 4,5-Dihydroxy-Verbindung **5**, die durch intramolekulare Protonenverschiebung zu **6**, einem neuen Typ neutraler, zwitterionischer Protonenschwamm-Analoga führen könnte.



Zur Synthese von **3** wurde 1,8-Dihydroxynaphthalin<sup>[4]</sup> zu 1,8-Dimethoxynaphthalin methyliert, das durch Nitrierung (konz. Salpetersäure; Eisessig/Dichlormethan, 9:5) 1,8-Dimethoxy-4,5-dinitronaphthalin (39 %; Schmp. 278 °C) ergab; daneben entstand das isomere 1,8-Dimethoxy-2,5-dinitronaphthalin (Schmp. 151–153 °C), das durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan abgetrennt werden konnte. Katalytische Hydrierung (10 % Pd/Kohle, Tetrahydrofuran (THF), 20 °C) ergab 1,8-Diamino-4,5-dimethoxynaphthalin (97 %; Schmp. 83–95 °C, Zers.), das nach dem Verfahren von Quast et al.<sup>[5]</sup> zu **3** N-methyliert wurde (71 %; Schmp. 75 °C, aus *n*-Hexan/Essigsäureethylester, 4:1) und mit Bromwasserstoff in Essigsäureethylester das **3**·HBr (Schmp. 313 °C) ergab. Die Spaltung der Methoxygruppen von **3** mit Bortribromid in Dichlormethan führte zum Hydrobromid des 4,5-Bis(dimethylamino)-1,8-dihydroxynaphthalins **5**·HBr (59 % Ausb.; Schmp. 177–180 °C), aus dem mit der äquivalenten Menge von Lithiumdiisopropylamid in DMSO/Cyclohexan **5** erhalten wurde (83 % Ausb.; Schmp. 212 °C, Zers.). Elementaranalyse und Molekülmassenbestimmung ergaben korrekte Werte für **5**. Wie durch eine Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde, handelt es sich jedoch nicht um **5**, sondern um das zwitterionische Isomer **6**.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **3**, Abbildung 2 diejenige des Kations **4** des Hydrobromids von **3**. Ähnlich der Struktur des einfachen Naphthalin-Protonenschwammes **1**<sup>[6]</sup> ist auch bei **3** das Naphthalingerüst nicht eben, sondern um die C(4a)-C(8a)-Achse verdrillt, wozu bei **3** die Methoxygruppen in den beiden

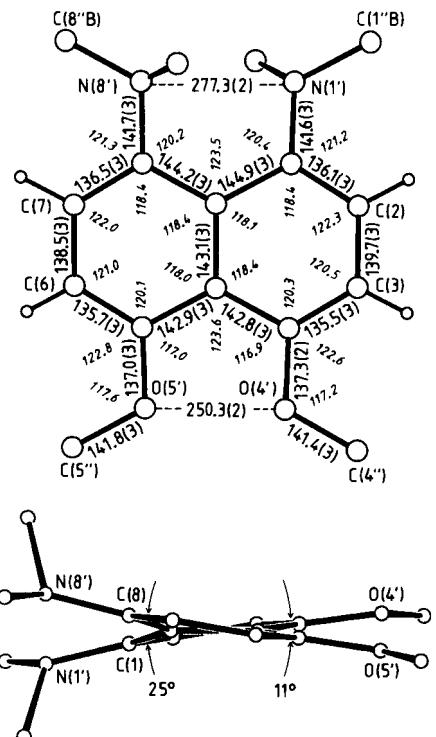


Abb. 1. Struktur von **3** (im Kristall) in der Aufsicht senkrecht zur zentralen Bindung des Naphthalingerüsts (oben) und in der Seitenansicht entlang der langen Achse des Naphthalingerüsts (unten).

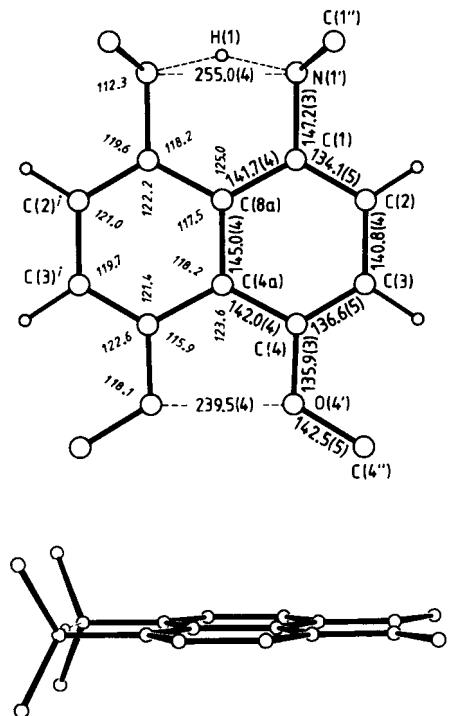


Abb. 2. Struktur von **4** im Kristall von **3**·HBr in der Aufsicht senkrecht zur zentralen Bindung des Naphthalingerüsts (oben) und in der Seitenansicht entlang der langen Achse des Naphthalingerüsts (unten).

anderen *peri*-Positionen 4 und 5 zusätzlich beitragen. Die Seitenansicht entlang der langen Achse des Naphthalingerüsts (Abb. 1 unten) zeigt deutlich, daß sich auf diese Weise jeweils die beiden Paare von *peri*-Substituenten einander ausweichen. Zusätzlich gehen die Methylgruppen der Dimethylamino- und

der Methoxygruppen durch Rotation um die Bindungen zu den *peri*-Positionen weitgehend aus dem Wege. Trotz der beträchtlichen Torsion aus der ebenen Anordnung des Naphthalingerüsts ähnelt der N ··· N-Abstand mit 277 pm dem in **1** (279 pm). Der O ··· O-Abstand der Methoxygruppen auf der anderen *peri*-Seite ist jedoch mit 250 pm beträchtlich kürzer als der Summe der van-der-Waals-Radien von Sauerstoff (ca. 280 pm) entspricht. Die Methoxygruppen liegen exakt in der Ebene des benachbarten  $\pi$ -Systems des Naphthalins, so daß der mesomere Effekt der Methoxy-Substituenten voll zur Geltung kommen kann.

Durch die Protonierung von **3** unter Bildung einer starken intramolekularen N ··· H ··· N-Wasserstoffbrücke ist in **4** das Naphthalin-System mit Einschluß der Bindungen zu den vier Substituenten vollständig planar (Abb. 2), wodurch die N ··· N- und O ··· O-Abstände auf 255 pm bzw. auf 239 pm verkürzt sind.

Das wohl interessanteste Ergebnis der vorliegenden Studie betrifft die Struktur der aus **3** durch Spaltung der beiden Methoxygruppen erhaltenen Verbindung, bei der es sich um **5** handeln sollte. Die Elementaranalyse entspricht in der Tat der Struktur **5**; im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak  $m/z = 246$  als Basispeak. Der Struktur **5** widerspricht jedoch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 303 K): In diesem findet man neben  $\delta = 2.93$  (12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.06 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 2,7-H) und 7.37 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, 3,6-H) zwei stark tieffeldverschobene Signale bei  $\delta = 18.10$  und 19.30 für jeweils ein Wasserstoffatom. Diese beiden Signale entsprechen zwei in unterschiedlichen Wasserstoffbrücken gebundenen Protonen. Das leicht verbreiterte Signal bei  $\delta = 18.10$  wird einer N ··· H ··· N-Wasserstoffbrücke [Nuclear-Overhauser-Effekt (NOE) zu  $\text{NMe}_2$ ], das Signal bei  $\delta = 19.30$  einer O ··· H ··· O-Wasserstoffbrücke zugeordnet. Durch die Spaltung der beiden Methoxygruppen in **3** entsteht also nicht das Dihydroxynaphthalin **5**, sondern das isomere Zwitterion **6**, das die für Protonenschwämme typische N ··· H ··· N-Wasserstoffbrücke mit positiver Ladung enthält, der aber hier eine O ··· H ··· O-Wasserstoffbrücke mit negativer Ladung gegenübersteht.

Das in Abbildung 3 oben dargestellte Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **6** bestätigt das Vorliegen eines neutralen, jedoch intramolekular protonierten Protonenschwamms mit zwitterionischer Struktur. Die Kristallpackung, die in Abbildung 3 unten in einem Ausschnitt gezeigt ist, wird durch diese zwitterionische Struktur bestimmt, indem bandförmig die **6**-Moleküle entlang der kristallographischen *a*-Achse so aneinander gereiht sind, daß der positive Teil eines zwitterionischen Moleküls dem negativen Bereich des benachbarten Zwitterions zugewandt ist. Wie der Ausschnitt zeigt, ist einem solchen Band von **6**-Molekülen ein ganz entsprechendes parallel, aber in entgegengesetzter Richtung verlaufendes zweites Band von **6**-Molekülen zugeordnet. Dabei liegt jeweils der positive Teil eines Zwitterions dem negativen Bereich des benachbarten Moleküls aus dem zweiten Molekülband angenähert gegenüber. Abbildung 4 gibt einen Eindruck von der parallelen Orientierung der **6**-Doppelbänder in der perspektivischen Ansicht entlang der *a*-Achse. Diese interessante Kristallpackung des Zwitterions **6** erfordert weitere Untersuchungen anisotroper Kristalleigenschaften.

## Experimentelles

**Analytische Daten der synthetisierten Verbindungen:** 1,8-Dimethoxy-4,5-dinitronaphthalin: korrekte Elementaranalyse;  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 303 K):  $\delta = 4.05$  (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.26 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H, H-2,7), 8.44 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2 H, H-3,6). – 1,8-Dimethoxy-2,5-dinitronaphthalin: korrekte Elementaranalyse;  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 303 K):  $\delta = 4.02$  (s, 3 H), 4.15 (s, 3 H), 7.00 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1 H), 7.92 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1 H), 8.41 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1 H), 8.52 (d,  $J = 9.5$  Hz, 1 H). – 1,8-Diamino-4,5-dimethoxynaphthalin: korrektes hochaufge-

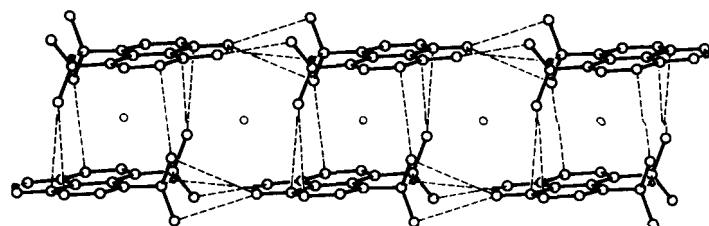
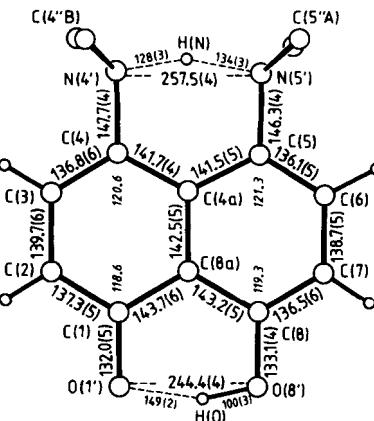


Abb. 3. Molekülstruktur von **6** (im Kristall) in der Aufsicht (oben). Bindungslängen in pm; Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle. Unten ist ein Ausschnitt aus dem 6-„Doppelband“ (siehe Text) gezeigt.

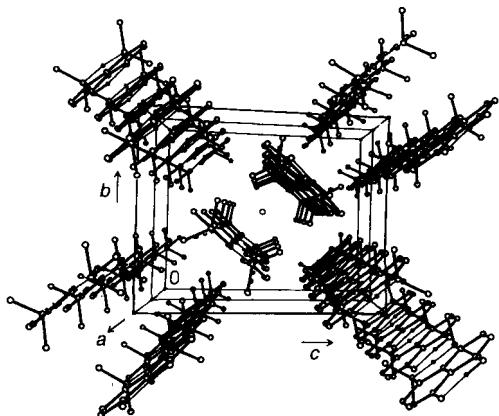


Abb. 4. Kristallpackung von **6**, dargestellt in perspektivischer Ansicht entlang der kristallographischen *a*-Achse.

löste Massenspektrum;  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 303 K):  $\delta = 3.69$  (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.19 (br. s, 4 H,  $\text{NH}_2$ ), 6.55 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, H-2,7), 6.68 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2 H, H-3,6). – **3**: korrekte Elementaranalyse;  $^1\text{H}$ -NMR (360 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 303 K):  $\delta = 2.64$  (s, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.76 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.82 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, H-3,6), 6.89 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, H-2,7). – **5** · HBr: korrekte Elementaranalyse;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 303 K):  $\delta = 3.04$  (d,  $J = 2.2$  Hz, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, H-2,7), 7.86 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, H-3,6), 18.61 (br. s, 1 H,  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ ). – **6**: korrekte Elementaranalyse;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 303 K):  $\delta = 2.93$  (d,  $J = 2.2$  Hz, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 6.06 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, H-2,7), 7.37 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2 H, H-3,6), 18.10 (br. s, 1 H,  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ ), 19.30 (s, 1 H,  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ ).

**Kristallstrukturanalysen:** Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.071073$  nm; Graphit-Monochromator,  $\omega/2\theta$ -Scan, 303 K), Verfeinerungen gegen  $|F|$  nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren (isotrope Temperaturfaktoren für Wasserstoffatome). **3**: farblose Plättchen aus *n*-Hexan,  $0.10 \times 0.20 \times 0.20$  mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61 Int. Tables),  $a = 1001.2(1)$ ,  $b = 1855.3(2)$ ,  $c = 1624.6(2)$  pm;  $V = 3018(1) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.207 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.075 \text{ mm}^{-1}$ ; 3099 symmetrieeinabhängige Reflexe,  $\sin \theta / \lambda = 6.7 \text{ nm}^{-1}$ , davon 1881 mit  $I \geq 3.0\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach direkter Methode (MULTAN),  $R = 0.042$ . **3** · HBr: farblose Nadeln (aus Methanol),  $0.12 \times 0.15 \times 0.30$  mm; tetragonal, Raumgruppe  $C\bar{4}m2$ , (Nr. 113

Int. Tables),  $a = 1141.0(1)$ ,  $c = 1312.6(2)$  pm;  $V = 1709(1) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$  (Symmetrie des Moleküls im Kristall  $C_{2v}$ ),  $\rho_{\text{ber.}} = 1.381$  g cm $^{-3}$ ; 663 symmetrieeunabhängige Reflexe bis sin  $\theta/\lambda = 6.8$  nm $^{-1}$ , davon 519 mit  $I \geq 3.0\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft;  $\mu = 2.39$  mm $^{-1}$  empirische Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scan,  $\tau_{\text{min}} = 84.91$ ,  $\tau_{\text{max}} = 95.62$ ); Strukturlösung nach der Schweratommethode (Patterson);  $R = 0.026$ . 6: hellgelbe Nadeln (aus Dimethylformamid),  $0.05 \times 0.08 \times 0.20$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14 Int. Tables),  $a = 932.5(2)$ ,  $b = 1064.8(4)$ ,  $c = 1377.3(4)$  pm,  $\beta = 106.95(2)$ ;  $V = 1308(1) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.251$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 0.079$  mm $^{-1}$ ; 2350 symmetrieeunabhängige Reflexe bis sin  $\theta/\lambda = 6.0$  nm $^{-1}$ , davon 982 mit  $I > 2.0\sigma(I)$  als beobachtet eingestuft; Strukturlösung nach der direkten Methode (SIR);  $R = 0.049$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100308“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Eingegangen am 25. März 1997 [Z 10277]

**Stichworte:** Naphthalinderivate · Protonenschwämme · Strukturbestimmung · Wasserstoffbrücken · Zwitterionen

- [1] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Wintermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 723; R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2840, zit. Lit.
- [2] Übersicht: H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865.
- [3] F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1895; R. L. Benoit, D. Lefebvre, M. Fréchette, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 996, zit. Lit.
- [4] N. P. Buu-Hoi, D. Lavit, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2412; K. A. Parker, T. Iqbal, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1149.
- [5] H. Quast, W. Risler, G. Döllscher, *Synthesis* **1972**, 558.
- [6] H. Einspahr, J.-B. Robert, R. E. Marsh, J. D. Roberts, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 1611; M. Peräkylä, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7420, zit. Lit.

## Stabile freie dianionische Silicium-Kohlenstoff-Cluster

Andreas Dreuw, Thomas Sommerfeld und Lorenz S. Cederbaum\*

In kondensierter Phase bekannte Dianionen wie  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  sind in der Gasphase nicht stabil, sondern verlieren spontan ein Elektronen.<sup>[1, 2]</sup> Die Frage, ob es trotzdem kleine Moleküle gibt, die in der Lage sind, die elektrostatische Abstoßung zweier Elektronen zu kompensieren und stabile freie Dianionen zu bilden, wurde sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend untersucht. Mittlerweise kennt man eine Reihe von stabilen freien Dianionen,<sup>[3, 4]</sup> wobei die bisher kleinsten massenspektrometrisch direkt beobachteten freien Dianionen  $\text{C}_7^{2-}$ <sup>[5]</sup> und  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  sind.<sup>[6]</sup>

Die bisher kleinsten Moleküle, deren Existenz auf theoretischem Wege vorhergesagt wurde, sind die trigonal-planaren Alkalimetallhalogenid-Dianionen  $\text{MX}_3^{2-}$ , die im Rahmen eines ionischen Modells verstanden werden können.<sup>[7, 8]</sup> Des weiteren wurden reine Kohlenstoff-Cluster des Typs  $\text{C}_n^{2-}$  ( $n \geq 7$ ) eingehend theoretisch untersucht.<sup>[9, 10]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, daß der kleinste stabile Vertreter dieser Klasse,  $\text{C}_7^{2-}$ , ein trigonal-planares Dianion ist<sup>[11]</sup> und nicht die erwartete lineare Struktur hat.

Wir stellen hier dianionische Silicium-Kohlenstoff-Cluster vor, wobei wir uns auf die kleinsten stabilen Cluster dieser

[\*] Prof. Dr. L. S. Cederbaum, A. Dreuw, Dr. T. Sommerfeld  
Theoretische Chemie  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 253, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. +6221/545221  
E-mail: q72@ix.urz.uni-heidelberg.de

Klasse konzentrieren. Im folgenden gehen wir zunächst auf die prinzipiellen Unterschiede in der theoretischen Untersuchung neutraler und dianionischer Cluster ein und legen anschließend die konkret verwendeten Methoden dar. Danach werden die gefundenen dianionischen Strukturen diskutiert und mit denen neutraler Cluster verglichen.

Zunächst wenden wir uns den prinzipiellen Unterschieden in der theoretischen Untersuchung von neutralen Molekülen und Dianionen zu. Isolierte neutrale Moleküle sind bezüglich Elektronenverlust immer stabil, und die wesentlichen Fragen betreffen den elektronischen Grundzustand und die Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls. Dagegen ist die theoretische Untersuchung der allgemeinen Stabilität eines Dianions schwieriger, da a priori nicht feststeht, ob ein gedachtes Dianion existiert. Die zentrale Rolle bei der theoretischen Untersuchung eines Dianions spielt die Frage, ob das System in der Lage ist, die zwei zusätzlichen Elektronen zu binden, d. h. ob elektronische Stabilität vorliegt. Liegt elektronische Stabilität vor, ist zu klären, ob das gedachte System auch strukturell stabil ist, d. h. ob Stabilität bezüglich Fragmentierung gegeben ist. Die theoretische Untersuchung eines Dianions umfaßt somit die Untersuchung sowohl elektronischer Stabilität als auch Stabilität bezüglich Fragmentierung.

Wir gehen nun kurz auf die quantenchemischen Verfahren ein, die zur Berechnung der Elektronen-Ablöse-Energie (EAE) verwendet wurden. Die Geometrien der untersuchten Moleküle wurden auf dem HF-SCF-Niveau (HF = Hartree-Fock, SCF = Self Consistent Field) optimiert, wobei ein mit zusätzlichen diffusen und Polarisationsfunktionen erweiterter Standard-Doppel- $\zeta$ -Basissatz (dz(sp,d/2d)) verwendet wurde.<sup>[12]</sup> Eine ausführliche Basissatzstudie hatte gezeigt, daß diese Augmentierung des Doppel- $\zeta$ -Basissatzes notwendig ist, um dem diffusen Charakter der äußeren Valenzorbitale eines Dianions gerecht zu werden, während es nicht notwendig ist, größere Basissätze, beispielsweise einen Tripel- $\zeta$ -Basissatz (tz(sp,d/2d)), zu verwenden, da dies die Ergebnisse nur unwesentlich beeinflußt. So beträgt beispielsweise die vertikale EAE des später beschriebenen Dianions 1 auf dem Niveau von Koopmans Theorem (KT)/dz(sp,d/2d) 1.77 eV und unter Verwendung einer analogen Tripel- $\zeta$ -Basis (tz(sp,d/2d)) 1.81 eV, die adiabatische EAE auf dem Niveau von  $\Delta\text{SCF}/\text{dz(sp,d/2d)}$  0.59 eV verglichen mit 0.61 eV auf dem Niveau von  $\Delta\text{SCF}/\text{tz(sp,d/2d)}$  (siehe Tabelle 1). Auch die Auswirkungen auf die Geometrien sind minimal, es kommt im allgemeinen zu einer Verkürzung oder Verlängerung der Bindungen um etwa 0.002 Å.

Für alle berechneten Strukturen wurde durch Bestimmung der harmonischen Schwingungsfrequenzen sichergestellt, daß ein lokales Minimum vorliegt. Die EAE-Werte können dann auf zwei Weisen erhalten werden. Zum einen kann die EAE direkt berechnet werden, man spricht dann von direkten Verfahren, unter denen man Koopmans Theorem<sup>[13]</sup> und die Outer-Valence-Greens-Funktion (OVGF)<sup>[14, 15]</sup> zusammenfaßt. Bei einer OVGF-Rechnung erhält man eine verbesserte „Orbitalenergie“, die Orbitalrelaxation und Korrelationseffekte berücksichtigt. Zum anderen erhält man die EAE indirekt durch Berechnung der Differenz der Gesamtenergien des Dianions und des Monoanions. Dieses indirekte Verfahren wird auch als  $\Delta$ -Methode bezeichnet. Wir verwenden insbesondere  $\Delta\text{SCF}/\text{dz(d,sp/2d)}$  und  $\Delta\text{SDCI}$ . (SDCI = singly and doubly excited configuration interaction). Hat die EAE ein positives Vorzeichen, so handelt es sich um ein elektronisch stabiles System, da zur Abtrennung eines Elektrons diese Energie aufgewendet werden muß.

Wir beschreiben hier die Ergebnisse der Rechnungen zu den dianionischen Si-C-Clustern  $\text{SiC}_6^{2-}$  1 und  $\text{Si}_2\text{C}_6^{2-}$  3. Bei der Untersuchung kleinerer dianionischer Si-C-Cluster der Sum-