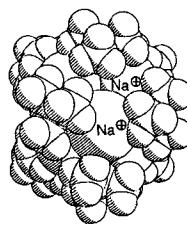
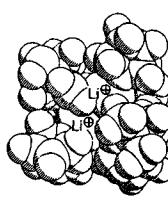
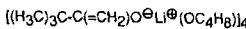


klin, P_2/m (Nr. 4), $Z = 2$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 2.51 \text{ mm}^{-1}$, 9525 gemessene Reflexe im Bereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 8430 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 404 Parameter, $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (0.0747 P)^2 + 17.52 P]$, R für $6113 F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0463$, $wR2$ für alle 8430 Daten = 0.1454, GOOF = 1.043, Restelektronendichte $0.95/-0.87 \text{ e Å}^{-3}$ (benachbart zu Ba3). Alle Li-, C-, O- und Ba-Atome bis auf die Kohlenstoffatome dreier ungeordneter THF-Moleküle wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen Auslenkungsparametern isotrop nach dem Reitermodell verfeinert ($[U(H)] = 1.5 U_{eq}(\text{C-Methyl})$), $[U(H)] = 1.2 U_{eq}(\text{C-Methylen})$). Drei THF-Moleküle sind ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert. Bei einem der THF-Moleküle ist das Sauerstoffatom nicht eindeutig zu lokalisieren, es wurde als Kohlenstoffatom verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58880 angefordert werden.

- [2] Von den bisher kristallisierten und strukturell charakterisierten „lipophil umhüllten Polyionen-Aggregaten“ seien hervorgehoben: a) das hexamere Natrium-imido(tetraphenoxydiphosphat), ein Kohlenwasserstoff-Ellipsoid $\{\text{H}_{120}\text{C}_{144}\text{O}_{24}[\text{OP-N}^+\text{PONa}^+]_6\}$ mit einem Na_6O_{12} -Kern (H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herrmann, *Angew. Chem. 1995*, 107, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995*, 34, Nr. 12); b) $\{(\text{H}_8\text{C}_{44}\text{O}_4)^3^-[\text{Li}_6(\text{NH}_3)_2]^+[\text{O}_4\text{C}_{44}\text{H}_{52}]^3^-\}$, ein kantenverknüpftes Li^+ -Doppeltetraeder zwischen Calix[4]aren-Trianion-Schalen (H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc. 1995*, 117, im Druck); c) $\{(\text{H}_8\text{C}_{12}\text{C}=\text{NO}_2)_6\text{K}_6^+(\text{OC}_6\text{H}_4)_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_8)\}$, ein hexameres Ac-nitrofluoren-Kalium mit einem K_6O_{12} -Kern (H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995*, im Druck); das Aluminium-lithium-bis(catecholat)-Penta(dimethoxyethan), eine $\text{C}_{44}\text{H}_{76}$ -umhüllte unendliche Kette aus $\{\text{O}_3\text{Li}^+(\text{O}_4\text{Al}^{2+})(\text{O}_2\text{Li}^+\text{O}_2)(\text{Al}^{2+}\text{O}_4)\text{Li}^+\text{O}_3\}$ -Gliedern (H. Bock, R. Beck, H. Schödel, Z. Havlas, unveröffentlichte Ergebnisse); vgl. R. Beck, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1995.
- [3] Eine Recherche im Cambridge Crystallographic Data Centre nach bereits bekannten lipophil umhüllten Polyionen-Aggregaten kann nicht geschlossen erfolgen. Auf folgende Einzelbefunde sei hingewiesen: a) D. Fenske, G. Longoni, G. Schmid berichten zusammenfassend über S- und Se-haltige Übergangsmetallcluster (*Clusters and Colloids - From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994, S. 89–298); b) Alkalimetallocidocluster der Typen Rb_9O_2 oder Cs_1O_3 mit O-gefüllten Rb_6^- bzw. Cs_6^- -Oktaedern sind seit 1971 bekannt (A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 1979, 36, 81); c) Einzelbefunde sind Lithium-3,3-dimethyl-1-butene-2-olat-Tetrahydrofuran A (R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta 1981*, 64, 2617) und nonameres Natrium-tert-butylalkoholat B (J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B 1982*, 38, 2251; vgl. auch E. Weiss, *Angew. Chem. 1993*, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, 32, 1501). Wie die raumfüllenden Darstellungen von A und B zeigen, ist das $(\text{Na}^+\text{O}^-)_9$ -Doppelhexagon weniger stark lipophil umhüllt als das $(\text{Li}^+\text{O}^-)_4$ -Cuban.



A

B

- [4] Vgl. hierzu B. I. Dunlap, N. Rösch, *Adv. Quantum Chem.* 1990, 21, 317 sowie auch „Electronic Structure of Metal Clusters and Clusters Compounds“: N. Rösch, G. Pacchioni in *Clusters and Colloids - From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994, S. 5–88. Verwendet wird eine quasirelativistische Variante (O. D. Häberlen, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett. 1992*, 199, 491) in Verbindung mit einer Lokale-Dichte-Näherung des Austausch-Korrelationsenergie-Funktionalen (S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys. 1980*, 58, 1200) oder gradientenkorrigierten Austausch- und Korrelationsenergie-Funktionalen (A. D. Becke, *Phys. Rev. A 1988*, 38, 3098; C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B 1988*, 37, 785).
- [5] Details der LCGTO-DF-Berechnungen: Basissätze Ba (1s, 13p, 8d, 1f), Li (9s, 4p), O^{2-} (1s, 7p, 1d), O (9s, 5p, 1d), H (6s, 1p) mit verallgemeinerten Atomkontraktionen von TZVP-Qualität; die zusätzlichen Ladungsdichte- und Austausch-Korrelations-Potential-Basissätze sind nach dem Standardverfahren [4] erstellt worden. Die dreidimensionale numerische Integration zur Ermittlung der Austausch-Korrelations-Beiträge zur Gesamtenergie wurde mit einem Zellengitter aus den Ionenradien $r(\text{Ba}^{2+}) = 135 \text{ pm}$, $r(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$, $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ und $r(\text{H}) = 37 \text{ pm}$ durchgeführt. Zusätzlich zum Eigenwertschema

(Abb. 2) seien die berechneten Dipolmomente von 29 D im $(\text{e}^-)_{11}$ -Modell und vom 21 D im $(\text{OH})_{11}$ -Modell angegeben sowie die unterschiedlichen 1s-Niveaum-Verschiebungen (bezogen auf den atomaren Wert) im $(\text{OH})_{11}$ -Modell von +7.7 eV für O(1) und von +9.2 eV für O(2), die vor allem eine Folge der elektrostatischen Potentialdifferenz von -1.9 eV zwischen den Zentren O(1) und O(2) sind. Die Kraftkonstanten für die O(1)/O(2)-Kopplung betragen $f_{11} \approx f_{22} \approx 1.2$ und $f_{12} \approx 0.1 \text{ mdyn Å}^{-3}$.

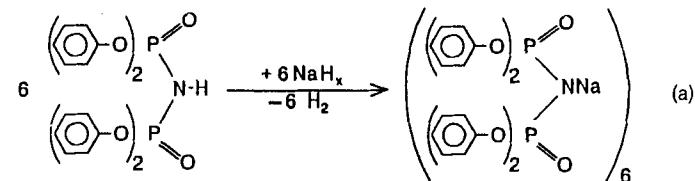
- [6] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990*, 1349, 1498.
 [7] H. Bock, H. tom Dieck, H. Pyttlick, M. Schnöller, *Z. Anorg. Allg. Chem. 1968*, 357, 54.

Das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat $\{\text{H}_{120}\text{C}_{144}\text{O}_{24}[(\text{OP})_2\text{N}^-\text{Na}^+]\}_6$; ein hexameres Natrium-tetraphenylimidodiphosphat mit einem Na_6O_{12} -Kern in einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid**

Hans Bock*, Holger Schödel, Zdenek Havlas und Eckhard Herrmann*

Professor Peter Schuster gewidmet

Imidodiphosphorsäuretetraphenylester $\text{HN}[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ ^[2a] eignet sich als Brønsted-Säure mit $[\text{OPNPO}]^-$ -Chelatzange zur Komplexierung und Extraktion von Metall-Ionen^[2b, c]. Wird die Salzbildung statt in Wasser oder Alkoholen^[2d] mit Natriumhydrid in wasserfreiem Benzol durchgeführt, so kristallisiert statt der bekannten einkernigen Chelatkomplexe^[2d] ein Hexamer [Gl. (a)].



Die Strukturbestimmung der als farblose Prismen kristallisierenden Hexamere^[3] (Abb. 1) ergab ein von 24 Phenylringen, d.h. von einer $\text{H}_{120}\text{C}_{144}$ -„Kohlenwasserstoffhaut“ (Abb. 1 oben rechts) lipophil umhülltes Polyionen-Aggregat mit einem $[\text{Na}_6\text{O}_{12}]^{6+}$ -Kern, welcher innerhalb eines Kranzes aus vier Imidodiphosphat-Ionen liegt (Abb. 1 unten links) und von zwei weiteren oberhalb und unterhalb überdeckt wird (Abb. 1 unten rechts).

Im dreidimensionalen Clusterkern $[\text{Na}_6\text{O}_{12}]^{6+}$ betragen die Abstände zwischen den Na^+ -Ionen und den deprotonierten

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H. Schödel
Chemische Institute 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)
Prof. Dr. E. Herrmann

Hochschule für Technik und Wirtschaft
Josephinen-Straße 1, D-01069 Dresden
Telefax: Int. + 351/4622230

[**] Lipophil umhülltes Polyionen-Aggregat, 2. Mitteilung, und Wechselwirkungen in Kristallen, 70. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. bzw. 69. Mitteilung: Lit. [1].

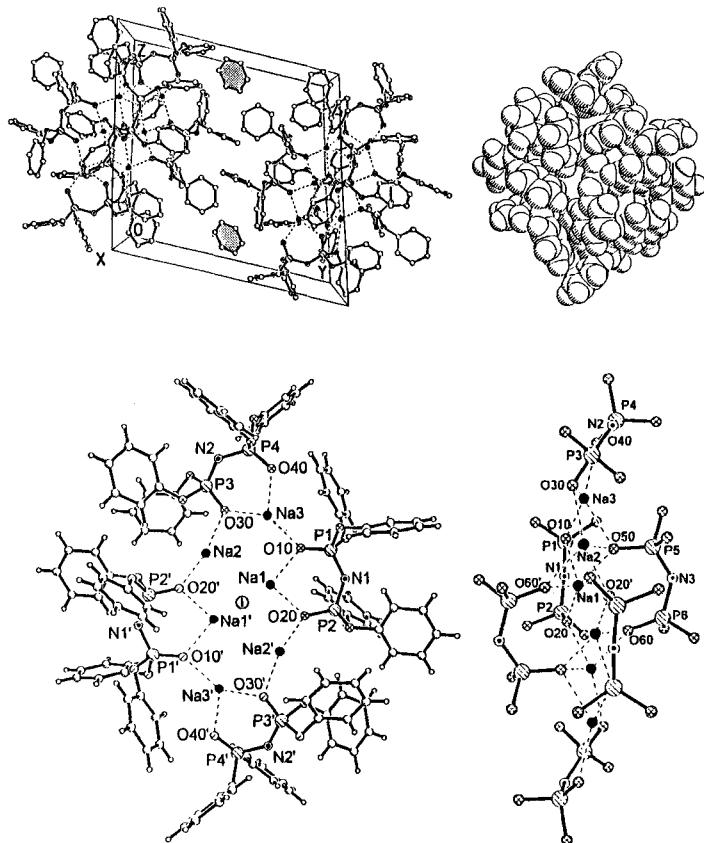


Abb. 1. Struktur von hexamerem Natrium-tetraphenylimidodiphosphat bei 200 K im Einkristall [3]. Oben links: Elementarzelle (triklin $P\bar{1}$, $Z = 2$) mit Blick in X -Richtung mit zwei Benzolmolekülen pro drei Formeleinheiten in Kristallhohlräumen (schraffiert, kürzester Abstand $C \cdots C$ zu Phenoxy-Substituenten 360 pm). Oben rechts: Raumfüllende Darstellung des Hexamers. Unten links: Schnitt durch den $[Na_6O_{12}]^{6+}$ -Clusterkern im Kranz von vier der sechs umgebenden Tetraphenylimidodiphosphat-Ionen (1: Inversionszentrum). Unten rechts: Seitliche Ansicht des Polyionen-Aggregates $\{[O_2(O)PNP(O)O_2]^-Na^+\}_6$ ohne Phenylringe mit Umgebungen der drei verschiedenartigen Natrium-Zentren Na1, Na2 und Na3. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: Na1O10 234, Na1O20 223, Na1O50 226, Na1O60' 230, Na1O60 (265), Na2O20' 230, Na2O20 231, Na2O50 238, Na2O60' 249, Na2O30 (284), Na3O10 228, Na3O30 229, Na3O40 223, Na3O50 238, Na3O52 (305); O10Na1O20 92, O10Na1O50 86, O10Na1O60 145, O20Na1O50 154, O20Na1O60 87; PN 156, P = O 148, P-O 160; PNP 132, OPO 105, 110, OPN 105, 120.

Stickstoffzentren der Anionen durchschnittlich 370 pm, und die Komplexierung erfolgt über 223 bis etwa 250 pm lange $O \cdots Na$ -Kontakte ($P=O^{\delta-} \cdots Na^+$; Abb. 1 unten). Jedes Na^+ -Ion ist von vier nächsten dieser O-Zentren umgeben und zusätzlich an ein weiteres in größerem Abstand koordiniert (Abb. 1, Legende: eingeklammerte Werte zwischen 265 und 305 pm). Das ein Inversionszentrum aufweisende Na_6O_{12} -Netzwerk enthält somit vierundzwanzig stärkere und sechs schwächere Wechselwirkungen $Na^+ \cdots O^{\delta-}$. Von ersteren liegen vierzehn in der Tetrameren-Schicht (Abb. 1 unten links), und die restlichen zehn führen zu den beiden „seitlichen“ Tetraphenylimidodiphosphat-Liganzen, welche die Metallzentren Na1, Na2 und Na3 sowie Na1', Na2' und Na3' überbrücken (Abb. 1 unten rechts, O50P5N3P6O60).

Die Wechselwirkungen $Na^+ \cdots O^{\delta-}$ sind nach ab-initio-Berechnungen mit „Double-zeta“-Basissatz weitgehend ionisch^[4a], so daß die Bezeichnung der Verbindung als Polyionen-Aggregat gerechtfertigt ist. Die formale Ladungstrennung $Na^+ \cdots OPN^-$ erschwert MNDO-Bildungsenthalpie-Berechnungen: Ausgehend von $\{[(HO)_2OP]_2N^-Na^+\}_n$ mit $n = 1$ werden für eine Hexamerisierung zu $n = 6$ als untere Grenze $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} =$

-146 kJ mol^{-1} pro Monomer abgeschätzt^[4b], während bei Berücksichtigung aller $Na^+ \cdots O^{\delta-}$ -Kontakte für diese ein Mittelwert $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ resultiert^[4c]. Die Gesamtbildungsenthalpie $\Delta H_f^{\text{MNDO}} = -9021 \text{ kJ mol}^{-1}$ des mit den Strukturdaten berechneten Hexamers enthält einen Coulomb-Abstoßungsanteil für das Na_6 -Netzwerk von $\Delta\Delta H_f^{\text{MNDO}} = 3942 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[4c].

Im hexameren Tetraphenylimidodiphosphat besteht die lipophile Kohlenwasserstoffhaut $C_{144}H_{120}$ aus 24 Phenylringen, deren Wechselwirkungen abgeschätzt werden können^[5]. Ausgangspunkt ist eine statistische Strukturanalyse 34 phenylhaltiger Proteine^[5] aus der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre, welche die Bildung der in ihnen erkennbaren „Phenylcluster“ auf CH/π -Wechselwirkungen zurückführt: Zwei Phenylringe mit einem mittleren Mittelpunktsabstand von 505 pm und einem 70°-Diederwinkel zwischen ihren Ebenen sollten danach etwa -5 kJ mol^{-1} zur Bildungsenthalpie beitragen^[5]. In Kristallen von Sechsring-Arenen können diese Wechselwirkungen die bekannten „Fischgräten-Muster“^[5b] bedingen. Für Benzol-Dimere in der Gasphase sagen Rechnungen mit hochkorrelierten Wellenfunktionen für eine parallel-verschobene Anordnung der Benzolmoleküle mit 385 pm Mittelpunktsabstand eine Stabilisierung von mindestens -9 kJ mol^{-1} voraus^[5c]. Für die „Phenyl-Umhüllung“ des hier vorgestellten Polyionen-Aggregates (Abb. 1) liefert eine Strukturdatenanalyse (Abb. 2) die Häufigkeiten der insgesamt 62 Ringmittelpunktsab-

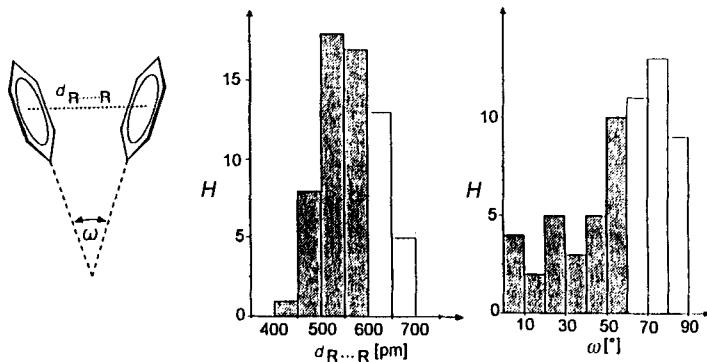


Abb. 2. Häufigkeit H von Abständen d und Winkeln ω zwischen Phenylringen in der Titelverbindung.

stände und Ringebenenwinkel der 24 Phenylringe. Die Histogramme weisen 44 Ringmittelpunktsabstände unter 600 pm und 29 Anordnungen mit Ringebenenwinkel kleiner als 60° aus; die Mittelwerte betragen $\bar{d}_{R \cdots R} = 534 \text{ pm}$ und $\bar{\omega} = 35^\circ$. Aus den korrikt berechneten Wechselwirkungsenergien von Benzol-Dimeren^[5c] läßt sich durch deren Anpassen an eine Morse-Potentialkurve für parallele Phenylringe in 500 pm Abstand ein Betrag von rund -1 kJ mol^{-1} und damit ein Clusterstabilisierungsanteil der Phenoxy-Hülle von höchstens -50 kJ mol^{-1} abschätzen^[6].

Lipophil umhüllte Polyionen-Aggregate sind dadurch gekennzeichnet, daß Clusterkerne aus Kationen und Anionen für thermodynamische Stabilität und möglichst undurchdringliche Kohlenwasserstoffhäute für kinetische Stabilität sorgen. Schon jetzt zeichnet sich ein verallgemeinerbares Kristallisations(Selbst-Organisations)-Prinzip ab^[1]; innerhalb weniger Monate konnten folgende Polyionen-Aggregate kristallisiert und strukturell charakterisiert werden:

- $\{[Ba_6Li_3O_2]^{11+}[-OC(CH_3)_3]_{11}(OC_4H_8)_3\}$, ein (Oktaeder + Prismen)-Polyeder^[1]

- $\{(H_{52}C_{44}O_4)^{3-} [Li^+(NH_3)_2](O_4C_{44}H_{52})^{3-}\}$, ein kantenverknüpftes Doppeltetraeder zwischen Calix[4]aren-Trianionen^[7a]
- $\{[(H_8C_{12}C=NO_2)^-K^+]_6(OC_4H_8)_2(O_2C_4H_8)\}$, ein hexameres Aci-9-nitrofluoren-Kalium mit K_6O_{12} -Kern^[7b]
- $\{(H_{76}C_{48})[Li^+Al_2^+O_8^-O_{10}]_\infty$, ein Aluminiumlithium-bis-(catecholat)-Penta(dimethoxyethan)-Addukt^[7c].

Auch im hier vorgestellten hexameren Natrium-tetraphenyl-imidodiphosphat wird die thermodynamische Stabilität überwiegend durch die energetisch günstigen ionischen Kontakte $Na^+ \cdots O^\delta^-$ bestimmt^[3]. Die lipophile Umhüllung bewirkt durch den Raumbedarf ihrer 24 Phenylsubstituenten die selektive Kristallisation des Hexamers und durch ihre weitgehende Undurchdringlichkeit, zumindest für größere Moleküle, dessen kinetische Beständigkeit.

Eingegangen am 20. Dezember 1994,
ergänzte Fassung am 27. Februar 1995 [Z 7560]

Stichworte: Natriumverbindungen · Polyionen-Aggregate · Strukturbestimmung

- [1] H. Bock, T. Hauck, C. Näther, M. Röch, M. Stauffer, O. Häberlen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 12. Vgl. auch die dort gegebene Definition „lipophil umhüllter Polyionen-Aggregate“.
- [2] a) S. Kulpe, I. Seidel, E. Herrmann, *Cryst. Res. Technol.* **1984**, *19*, 661; b) M. L. Nielsen, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1760; H. Richler, E. Fluck, H. Riffel, H. Hess, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *496*, 109; E. Herrmann, H. Nang, R. Dreyer, Z. *Chem.* **1979**, *19*, 187; c) O. Navratil, E. Herrmann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1992**, *57*, 1655, zit. Lit.; d) Vgl. beispielsweise $[Yb^{\frac{3}{2}}\{(H_8C_6O_2)OP-N-PO(OC_6H_5)_2\}_3^-]$: S. Kulpe, I. Seidel, E. Herrmann, Z. *Chem.* **1981**, *24*, 333.
- [3] Das Kristallpulver aus der Umsetzung (a) ist aus wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur unter Argon umkristallisiert worden. Kristallstrukturanalyse ($C_{24}H_{20}NP_2O_6Na_3(C_6H_5)_2$, $M_r = 1666.2$, Kristallformat: $0.66 \times 0.52 \times 0.40$ mm, farbloses Prisma, Meßtemperatur: 200 ± 1 K, $a = 1398.4(1)$, $b = 1758.5(1)$, $c = 1788.9(1)$ pm, $\alpha = 101.74(1)$, $\beta = 107.06(1)$, $\gamma = 95.37(1)$, $V = 4061.9(6) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.362$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K\text{r}) = 71.07$ pm, triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, 14256 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, 13631 unabhängige Reflexe davon 10459 mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS), 1043 Parameter verfeinert an F (SHELXTL PC), $R = 0.038$, $R_w = 0.039$, Restelektronendichte $+0.27/-0.32$ e Å $^{-3}$, $S = 1.608$. C-, N-, O-, P-Lagen anisotrop verfeinert, H-Atome geometrisch ideal positioniert ($d(C-H) = 96$ pm) und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor pro Phenylring isotrop nach dem Reitermodell verfeinert. Ein Benzolmolekül ist zu 33% fehlgeordnet, seine Hauptlagen wurden anisotrop, Nebenlagen isotrop jeweils als ideales Hexagon verfeinert. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58881 angefordert werden.
- [4] Die Berechnungen wurden mit den Programmen GAMESS (M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* **1990**, *10*, 52) sowie MOPAC 6.00 (J. J. P. Stewart, QCPE Program 455, Indiana University, Bloomington) auf der Workstation IBM RISC 6000 durchgeführt. Die Speicherbegrenzung auf 252 Atome erforderte, daß die Phenylgruppen des 324 Zentren enthaltenden Hexamers durch H ersetzt werden mußten. a) Die ab-initio-Berechnungen erfolgten ausgehend von den Strukturdaten mit einem „Double-zeta“-Basissatz (S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for Molecular Orbital Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**). Ein Potentialenergie-Plot ergibt zwei bevorzugte Na^+ -Positionen am Anion $[O(HO)_2P-N^+(OH)_2O^-]$: in der Mitte der Chelatzange mit zwei Abständen $Na \cdots O$ von 233 und 234 pm sowie beidseits außerhalb mit einem Abstand $Na \cdots O$ von jeweils 228 pm. Die Gesamtenergiendifferenzen betragen -603 (Na1) und -462 kJ mol $^{-1}$ (Na3) und die Ladungen $+0.94$ (Na1) und $+0.96$ (Na3). b) Ausgehend von den Strukturdaten (Abb. 1) werden als MNDO-Bildungsenthalpien (kJ mol $^{-1}$) berechnet: $[(HO)_2P-N-PO(OH)_2Na_n]$ für $n = 1 - 6$ und für $n = 6 - 9021$, als Differenz $\Delta\Delta H_{\text{MNDO}}^{\text{f}}$ -873 und pro Monomer -146 sowie für 6 Na $^{+}$ $+4515$ und für $(Na^{\oplus})_6 + 7835$. c) Mit den Einzelbeiträgen der Fragmente O10Na1O20, O30Na2O40 und O50Na3O60 von -1262 , -1261 und -1251 resultiert für die Komplexierung $(Na^{\oplus})_6 \rightarrow$ Hexamer eine Enthalpidifferenz $\Delta\Delta H_{\text{MNDO}}^{\text{f}}$ von -8734 und für 6 Na $^{+}$ \rightarrow Hexamer (ohne Coulomb-Abstoßungsanteile) -4792 , d. h. eine durchschnittliche Stabilisierung von -200 pm Kontakt $Na \cdots O^\delta^-$.
- [5] a) S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *229*, 23; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7955. Vgl. auch C. A. Hunter, J. Singh, J. Thornton, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 837; C. A. Hunter, J. K. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525; b) J.

Bernstein, J. A. R. P. Sarma, A. Gavezotti, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 361; c) P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3500, zit. Lit.

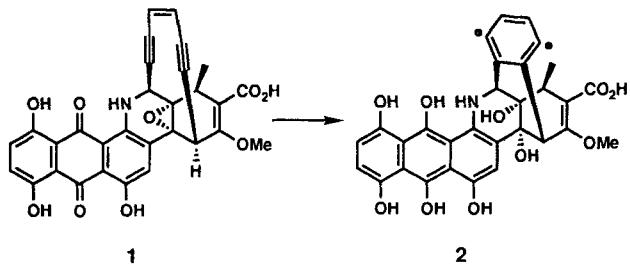
[6] Ausgehend vom Minimum der Morse-Kurve bei $R_0 = 3.848$ und $D_0 = -2.276$ [4c] wird durch Variation eines Parameters $\alpha = 2.7$ für optimale Anpassung erhalten. Hiermit ergeben sich als abstandsabhängige Wechselwirkungsenergien (kJ mol $^{-1}$) für 400 pm -8.09 , für 500 pm -0.85 und für 600 pm -0.06 .

[7] a) H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, im Druck; b) H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, im Druck; c) H. Bock, R. Beck, H. Schödel, Z. Havlas, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. R. Beck, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, **1995**.

Synthese einer Dynemicin-A-Modellverbindung und ihre Bergman-artige Cycloaromatisierung**

Takashi Takahashi*, Yasuharu Sakamoto, Haruo Yamada, Shuji Usui und Yoshimasa Fukazawa

Dynemicin A **1** ist ein wirksames Antibiotikum und Cytostaticum der Endiin-Klasse^[1], das aus der Fermentationsbrühe von *Micromonospora chersina* isoliert wurde^[2]. Seine biologische Aktivität schreibt man der Fähigkeit zu, in einer Cycloaromatisierung das hochreaktive, benzoide Diradikal **2** bilden zu können.



nen, das durch H-Abstraktion aus dem Desoxyribose-Rückgrat der DNA deren Spaltung einleitet^[3a]. Man vermutet^[3b-c], daß die Cycloaromatisierung von Dynemicin A durch Bioreduktion seiner Anthrachinon-Einheit, Epoxidringöffnung und Bergman-Cyclisierung herbeigeführt wird. Seine einzigartige Molekülstruktur und seine starke antitumorale Aktivität haben sowohl ausgedehnte Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus^[4] als auch zahlreiche Synthesen von Modell-Systemen^[5, 6] angeregt, mit denen die Wirkung von Dynemicin A nachgeahmt werden soll. Wir beschreiben nun die Synthese der Modellverbindung **3** und ihre Bergman-artige Cycloaromatisierung zu **8**.

Unsere Retrosynthese-Überlegungen sind in Schema 1 zusammengefaßt^[7]. Ein Schlüsselschritt ist der Palladium-katalysierte Aufbau der Endiin-Gruppierung von **3** aus dem Bis(iodalkin) **4** und (Z)-Bis(trimethylstannyl)ethen^[6]. Diese Kupplungsreaktion bietet einen direkten Zugang zu der stark gespannten Endiin-

[*] Prof. Dr. T. Takahashi, Y. Sakamoto, Dr. H. Yamada
Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro, Tokio 152 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5734-2884

Prof. Dr. S. Usui [*], Prof. Dr. Y. Fukazawa [*]
Department of Chemistry, Hiroshima University
Higashi-Hiroshima, Hiroshima 724 (Japan)

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant-in-Aids for Scientific Research on Priority Area (Nr. 05234102, 06240104) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt.