

Abb. 1. Teil des 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von $[\text{Diquat} \cdot 7][\text{PF}_6]_2$ bei -20°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ [8]. Die Signale der mit gestrichenen und ungestrichenen Ziffern gekennzeichneten Protonen sind willkürlich zugeordnet. Die beiden Sätze von Pyridinium-Protonen sind durch Doppelresonanzexperimente identifiziert worden.

quat · $7[\text{PF}_6]_2$ kann am besten im Sinne einer 1:1-Komplexbildung interpretiert werden, bei der das Gastmolekül seine Symmetrie teilweise einbüßt ($\text{C}_{2v} \rightarrow \text{C}_s$), und zwar innerhalb des dissymmetrischen Hohlraums des Wirts.

Analyse belegt die 1:1-Stöchiometrie für den Komplex in Lösung sowie einen Wert von $>9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ für die Stabilitätskonstante^[11]. 3. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5,7] von 7 und $[\text{Diquat} \cdot 7][\text{PF}_6]_2$ zeigt (Abb. 3), daß das Wirtmolekül

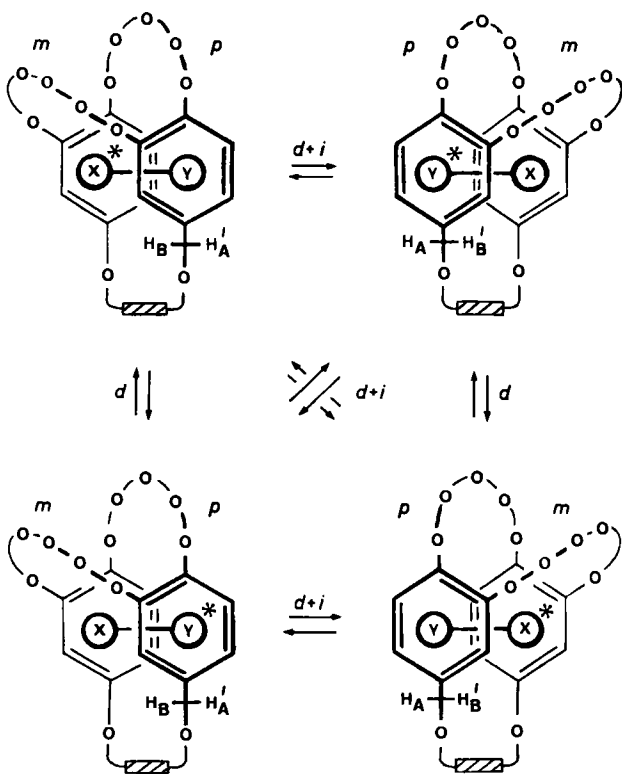


Abb. 2. Austauschprozesse $[(d+i)$ und $d]$ beim Komplex aus $[\text{Diquat}]^{2+}$ und 7, schematisch. d bedeutet Dissoziation mit Rekombination, i bedeutet Inversion der Konformation von 7 (siehe [c] in Tabelle 1). Wiedergegeben ist der Platzwechsel der benzylichen Protonen ($A \rightleftharpoons B$) und der konstitutionell homotopen Protonen ($X \rightleftharpoons Y$) des Bipyridiniumsystems ($X-Y$) von $[\text{Diquat}]^{2+}$. m bedeutet *meta*-, p bedeutet *para*-Polyetherkette. Das Sternchen bei X oder Y ersetzt den Strich ($'$).

Diese Interpretation der Vorgänge in Lösung wird durch die folgenden Beobachtungen gestützt: 1. Die degenerierte Konformationsumwandlung, die für das Wirtmolekül in Abbildung 2 vorgeschlagen ist, kann anhand der chemischen Verschiebungen der benzylichen Protonen bei viel tieferer Temperatur im ^1H -NMR-Spektrum des freien Wirts 7 in CD_2Cl_2 nachgewiesen werden (Tabelle 1). 2. Im UV-Spektrum von $[\text{Diquat} \cdot 7][\text{PF}_6]_2$ in Aceton wird eine Charge-Transfer(CT)-Bande beobachtet; eine quantitative

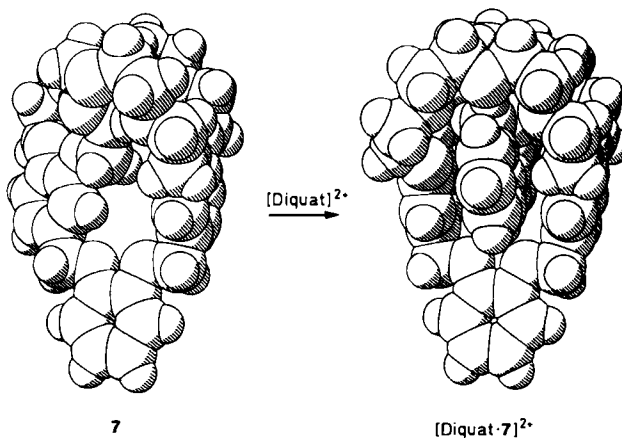
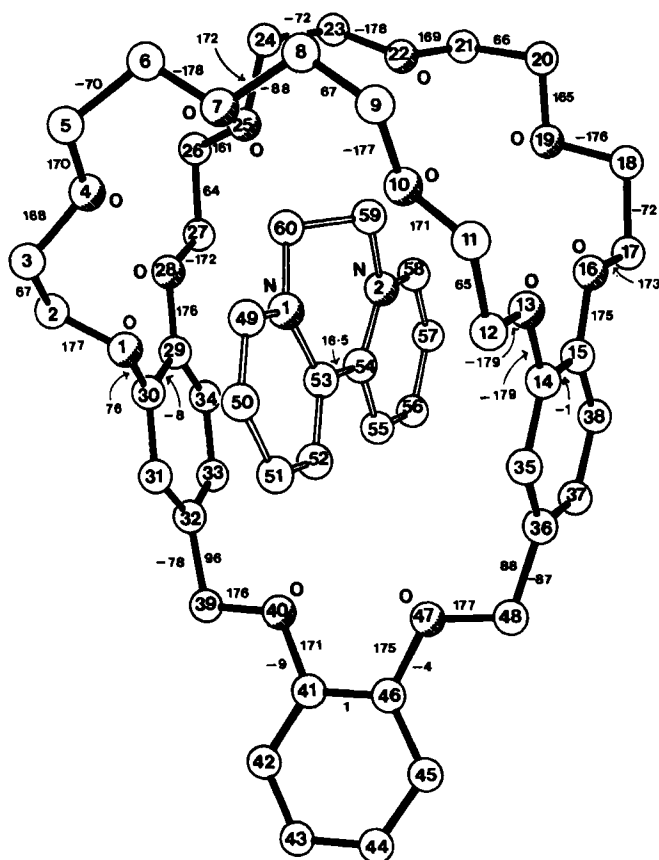


Abb. 3. Konformationsänderung von festem 7 bei der Komplexbildung von $[\text{Diquat}]^{2+}$ (Kalottenmodelle).

seine Konformation ändert^[11], wenn es das Dikation $[\text{Diquat}]^{2+}$ umhüllt. Eine Folge der Verkürzung der Dietherbrücke in $[\text{Diquat} \cdot 7]^{2+}$ gegenüber der in $[\text{Diquat} \cdot 6]^{2+}$ ist eine bessere Anpassung des Hohlraums im Wirt- an das Gastmolekül. Dies zeigt sich daran, daß die Fehlordnung der beiden verbrückenden Polyetherketten aufgehoben ist. Wie in $[\text{Diquat} \cdot 6]^{2+}$ ordnen sich die Diquat-N-Atome und die Brenzcatechin-O-Atome O1, O13, O16 und O28 ungefähr coplanar an (Abb. 4). Es ist nicht charakteristisch, daß die O1–C2-Bindung fast orthogonal zur Ebene der anellierten Benzolringe steht und die $\text{N1} \cdots \text{O1}$ -Distanz^[12] (2.89 \AA) somit drastisch gegenüber anderen $\text{N}^+ \cdots \text{O}$ -Abständen in $[\text{Diquat} \cdot 6]^{2+}$ und $[\text{Diquat} \cdot 7]^{2+}$ verkürzt ist. Der Abstand $\text{N1} \cdots \text{O1}$ ist mit dem normaler $\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken vergleichbar; er ist sehr viel kürzer als die Abstände in Komplexen mit elektrostatischen Wechselwirkungen dieses Typs. Während der Komplexbildung dreht sich die Ebene eines anellierten Benzolrings von 7 um mehr als 60° gegenüber der des anderen. Der makrobicyclische Wirt 7 hat vor der Komplexbildung eine zwar nicht völlig, aber doch weitgehend passende Konformation für die Bindung von $[\text{Diquat}]^{2+}$. Um ein noch besser passendes Wirtmolekül für das Diquat-Dikation zu erhalten, müßte man die beiden zentralen Benzolringe in 7 mit mindestens einer weiteren Brücke verklammern^[13].

Spezies	Signal von	Änderung [b]	$T_c, \pm 3$ [°C]	$\Delta\nu, \pm 2$ (°C) [Hz]	$J_{AB}, \pm 0.5$ [Hz]	k_c [s ⁻¹]	$\Delta G_c^*, \pm 0.3$ [kcal mol ⁻¹]	Prozeß [c]
7	CH ₂ -Aryl	A/B→AB	-59	25 (-59) [a]	9	74	10.6	<i>i</i>
Komplex	CH ₂ -Aryl	A/B→AB	+10	16 (-60)	9	60	14.2	<i>d + i</i>
	H-3/3'	X/Y→XY	+35	632 (-60)	—	1400	13.8	<i>d</i>
	H-4/4'	X/Y→XY	+20	144 (-60)	—	319	13.8	<i>d</i>
	H-5/5'	X/Y→XY	+10	62 (-60)	—	138	13.8	<i>d</i>
	H-6/6'	X/Y→XY	+28	304 (-60)	—	675	13.7	<i>d</i>
	CH ₂ -N [®]	A/B→AB	+17	82 (-60)	15 [b]	200	13.9	<i>d</i>

Eingegangen am 18. März,
in veränderter Fassung am 7. Mai 1985 [Z 1228]



- [1] B. L. Allwood, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 311; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *ibid.* 1985, 314.
- [2] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1140; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 607.
- [3] F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, B. L. Allwood, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1681; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *ibid.* 26 (1985) 1685.
- [4] L. A. Summers: *The Bipyridinium Herbicides*, Academic Press, London 1980.
- [5] Experimentelles: Bromierung von **3** [**1**] (PBr_3 , Benzol) ergab **5** [83%, $\text{Fp} = 96-97^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 220 MHz): $\delta = 3.67, 3.73, 3.86, 4.13$ (2H, 4 \times m, δ/δ' , γ/γ' , β/β' - bzw. α/α' - OCH_2), 4.42 (4H, s, $2 \times \text{CH}_2\text{Br}$), 6.75-6.95 (6H, m, arom. H)]. Umsetzung von **5** (NaH, Tetrahydrofuran) mit Brenzcatechin im Molverhältnis 1:1 führte zu **7** [22%, $\text{Fp} = 127-128^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 400 MHz): $\delta = 3.60-3.68$ (20H, m, δ/δ' , γ/γ' , β - oder β' - OCH_2), 3.70-3.73 (4H, m, β - oder β' - OCH_2), 3.81-3.84, 4.13-4.16 (8H, 2 \times m, α/α' - OCH_2), 6.83 (2H, d, $J = 8$ Hz, H-4, 18), 6.87 (2H, d \times d, $J = 2.8$ Hz, H-3, 19), 7.02 (2H, d, $J = 2$ Hz, H-1, 21), 6.97, 7.12 (4H, AA'/BB'-System, restliche aromatische Protonen)]. Für die Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle von **7** wurden aus einer Lösung von **7** in CHCl_3 durch sehr langsame Dampfdiffusion mit Pentan erhalten. Einkristalle ($\text{Fp} = 216^\circ\text{C}$) von [Diquat- $7[\text{PF}_6]_2$] wurden aus einer Lösung von **7** mg (0.015 mmol) [Diquat- $[\text{PF}_6]_2$] und 10 mg (0.015 mmol) **7** in 0.5 mL Aceton durch Dampfdiffusion mit Petrolether hergestellt. Alle neuen Verbindungen und der 1:1-Komplex ergaben korrekte Elementaranalysen und Spektren.
- [6] C. M. Elliott, E. J. Hershenhart, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7519.
- [7] **7**: orthorhombisch, $a = 9.034(2)$, $b = 28.871(6)$, $c = 31.402(9)$ Å, $V = 8190$ Å³, Pcab , $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.19$ g cm^{-3} . [Diquat- $7[\text{PF}_6]_2$]: triklin, $a = 12.762(2)$, $b = 13.176(2)$, $c = 19.196(5)$ Å, $\alpha = 106.32(2)$, $\beta = 95.13(2)$, $\gamma = 111.74(1)^\circ$, $V = 2809$ Å³, $\text{P}1$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.39$ g cm^{-3} . Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scan, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und anisotrop bis $R = 0.166$ ($R_w = 0.166$) bzw. $R = 0.082$ ($R_w = 0.083$) verfeinert; 2693 bzw. 4225 unabhängige beobachtete Reflexe mit $\theta < 50^\circ$, $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$. Der hohe R -Wert für **7** beruht auf der Fehlordnung der Polyetherketten und der Anwesenheit fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle im Gitter. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Wir danken Dr. B. E. Mann und Dr. C. M. Spencer für die Aufnahme dieser Spektren auf einem Bruker WH400-Spektrometer.
- [9] Siehe M. R. Johnson, I. O. Sutherland, R. F. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 357.
- [10] F. de Jong, D. N. Reinhoudt, C. J. Smit, R. Huis, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4783; F. de Jong, D. N. Reinhoudt, R. Huis, *ibid.* 1977, 3985; F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.* 17 (1980) 279.
- [11] $K_a > 9 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$ entspricht einer freien Energie der Komplexbildung von > 8.1 kcal/mol. Der Vergleich mit dem gefundenen Wert von 13.8 kcal/mol (Tabelle 1) für die Aktivierungsenergie der Dissoziation des Kom-

plexes legt nahe, daß die Assoziation des Komplexes nicht diffusionskontrolliert ist. Eine Aktivierungsenergie für die Assoziation von bis zu 5,7 kcal/mol zeigt einen etwas langsameren Rekombinationsprozeß an, der vermutlich eine energieverbrauchende Konformationsänderung von 7 vor der Komplexbildung erfordert.

- [12] Der Winkel zwischen dem N1...O1-Vektor und der C30-O1-C2-Ebene beträgt 21°. Dies ist mit einer Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen N1 und einem einsamen Elektronenpaar an O1 konsistent.
- [13] Der Vergleich von $K_a = 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ für [Diquat·6]²⁺ (vgl. [1]) und $K_a > 9 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ für [Diquat·7]²⁺ zeigt, daß die Verkürzung der Dietherbrücke in 7 zwar die Stabilität des Komplexes erhöht hat, doch die Frage der Versteifung des Wirthohlraums noch immer gestellt werden muß.

Neue Silacycloalkine mit bis zu vier 1,4-Disila-2-alkin-Einheiten im Ring**

Von Else Kloster-Jensen* und Gudveig Aamdal Eliassen

Beim Ersatz von C durch Si in α, α' -Stellung zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung von 3,3,n,n-Tetramethylcycloalkinen ist folgendes zu bedenken: der größere Raumanpruch der $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, die größere Länge der Si-C-Bindung und die kleinere Kraftkonstante für die Deformation des C-Si-C-Winkels. Demnach sollten solche Disilacycloalkine (Gliederzahl < 8) stabiler als die entsprechenden Cycloalkine sein. Wir haben nun niedriggliedrige Disilacycloalkine synthetisiert, um die minimal mögliche Gliederzahl zu ermitteln.

Die Synthesen von winkelgespannten Cycloalkinen^[1] beruhen alle auf der Einführung der Dreifachbindung in das fertige Ringsystem und lassen sich auf 1,4-Disila-2-cycloal-

kine nicht übertragen. Als Alternative bietet sich die doppelte Kupplung eines Acetyls mit einem an beiden Enden reagierenden α, ω -Disilylalkan genügender Kettenlänge an.

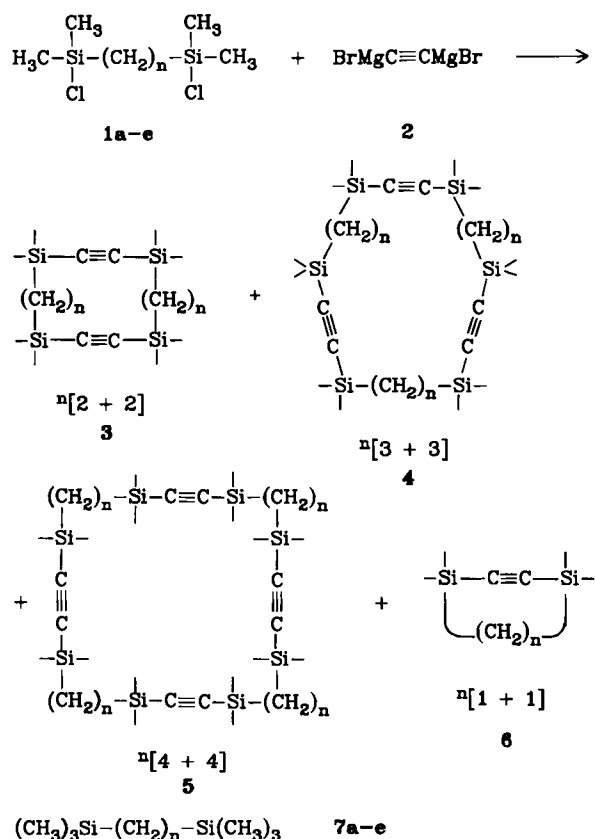
In Analogie zur Synthese von 3,3,8,8-Tetramethylcyclooctin^[1,2], dem kleinsten beständigen^[3] Cycloalkin, wurde 2,7-Dichlor-2,7-dimethyl-2,7-disila-octan **1d**^[4] mit Bis(brommagnesium)acetylid **2** umgesetzt (Schema 1). Das aus einem Paar von Reaktanten gebildete 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cyclooctin ⁴[1+1]^[5] **6d** konnte jedoch nur in sehr geringer Menge isoliert und durch sein Massenspektrum (m/z 196 (M^+)) identifiziert werden. Hauptsächlich entstand das aus zwei Paar Reaktanten gebildete ⁴[2+2] **3d** (Schema 1).

Wir haben ferner die Ringbildungstendenz in Abhängigkeit von der Kettenlänge von **1** untersucht ($n=0-3$). Hierbei konnten cyclische Produkte aus einer unterschiedlichen Anzahl von gekuppelten Reaktanten-Paaren isoliert werden. 2,6-Dichlor-2,6-dimethyl-2,6-disilaheptan **1c**^[4] ergab jedoch ähnlich wie **1d** neben Spuren von massenspektroskopisch nachgewiesenem 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2-cycloheptin ³[1+1] **6c** (m/z 182 (M^+)) überwiegend das aus zwei Reaktanten-Paaren gebildete ³[2+2] **3c**. Dagegen lieferte **1b**^[4] sowohl ²[2+2] **3b** als auch ²[3+3] **4b** und sehr wenig ²[4+4] **5b**. Analog entstanden aus **1a**^[4] die Produkte ¹[2+2] **3a**^[6], ¹[3+3] **4a** und ¹[4+4] **5a**.

Aus dem endständigen Glied der 1-Reihe, 2,3-Dichlor-2,3-dimethyl-2,3-disilabutan^[4] **1e** ($n=0$), bildete sich erwartungsgemäß das zu 1,5-Cyclooctadiin^[7] analoge Octamethyl-1,2,5,6-tetrasila-3,7-cyclooctadiin ⁰[2+2] **3e**, ferner ⁰[3+3] **4e**. Diese beiden Verbindungen wurden kürzlich von Sakurai et al.^[8] auf anderem Wege synthetisiert. Die von uns dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die hier beschriebenen Silacycloalkine sind gut kristallisierende, durch Sublimation isolierbare Festkörper; sie wurden massenspektrometrisch rein erhalten. Sie sind luftstabil und lassen sich unzersetzt gaschromatographisch trennen. Ein öliges Rückstand, der einen beträchtlichen Anteil der Rohprodukte ausmachte, ließ sich nicht weiter analysieren^[14].

Die IR-Spektren der isolierten Silacycloalkine sind einander sehr ähnlich und zeigen die für die hochsymmetrischen Verbindungen charakteristischen Banden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von ⁰[2+2] **3a-d** (Tabelle 2) sind einander ebenfalls sehr ähnlich und stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang (**3e**^[8a]). Eine Röntgen-Strukturanalyse^[9a] von ⁰[2+2] **3e** bestätigte den Befund von Sakurai et al.^[8a], daß der Ring wie in 1,5-Cyclooctadiin^[7] planar ist. Das homologe ¹[2+2] **3a** nimmt bei -133°C eine Cyclohexan-analoge Konformation an; dabei liegen im selben Kristall sowohl „Sessel“- als auch „Boot“-Form



Schema 1. a, $n=1$; b, $n=2$; c, $n=3$; d, $n=4$; e, $n=0$.

[*] Lektor Dr. E. Kloster-Jensen, G. A. Eliassen
Chemisches Institut der Universität
Postfach 1033, Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

[**] E. K.-J. dankt Professor W. Lüttke (Göttingen) für anregende Diskussionen und Dr. D. Grace (Oslo) für die NMR-Spektren.

Tabelle 1. Synthetisierte Silacycloalkine vom Typ ⁿ[m+m] [5]. Arbeitsvorschrift siehe [14].

	ⁿ [1+1]	ⁿ [2+2] Fp [°C]	ⁿ [3+3] Fp [°C]	ⁿ [4+4] Fp [°C]	Σ Ausb. [%]
$n=4$	6d (Spuren)	3d 86-87			15
$n=3$	6c (Spuren)	3c 162-162.5			35
$n=2$		3b 122-123	4b 153-154	5b 135-137	25
$n=1$		3a 103-104	4a 107-108	5a 118-119	15
$n=0$		3e 139 (139 [8a])	4e 146-147 (146-147 [8c])		5