

- [9] Nach [2] beträgt der C3-C4-C5-R²-Torsionswinkel in **5** ca. 167°. Einige Beispiele stereokontrollierter Additionen an γ -Butyrolacton-Enolate sind beschrieben. Siehe D. A. Evans in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3B, Academic Press, New York 1984, S. 40f. Siehe ferner D. Seebach, R. Naef, G. Calderari, *Tetrahedron* 40 (1984) 1313.
- [10] E. E. van Tamelen, S. Rosenberg-Bach, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3079; S. Hunek, G. Follmann, *Z. Naturforsch. B* 27 (1967) 666; R. M. Carlson, A. R. Oyler, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 4065.
- [11] M. Asano, T. Azumi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 72 (1939) 35.

Si₆H₆: Ist die aromatische Struktur die stabilste?

Von Alexander Sax und Rudolf Janoschek*

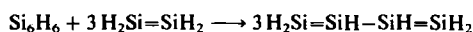
Die theoretischen Voraussagen vor der ersten Synthese einer Verbindung mit Si=Si-Bindung^[1] ermutigen den Theoretiker, sich mit weiteren, noch unbekannten Siliciumverbindungen zu beschäftigen, insbesondere mit solchen, deren Kohlenstoffanaloga bekannt sind. Untersuchungen zur Silaaromatizität, die schon seit langem Gegenstand von Spekulationen ist^[2], sind durch die Synthese von Verbindungen mit Si=Si-Bindung wieder aktuell geworden^[3]. Bis zum Jahr 1981 wurde bereits in einer Reihe theoretischer Arbeiten eine stabile Si=Si-Bindung vorhergesagt^[4]: Disilen H₂SiSiH₂ sollte planar sein, eine SiSi-Bindungslänge von 215 pm und eine π -Bindungsenergie von etwa 125 kJ mol⁻¹ haben. Dann erst gelang – der Doppelbindungsregel zum Trotz – die Synthese einer Verbindung mit dieser neuen Doppelbindung^[1], und Röntgen-Beugungsexperimente konnten die berechneten Strukturdaten nur noch bestätigen^[5]. Auch weitere Rechnungen an Si₂H₄ bestätigten die nun bekannten Eigenschaften der Si=Si-Bindung und ergaben darüber hinaus, daß das Silandiy(Silylen)-Isomer HSiSiH₃ nahezu isoenergetisch mit dem Ethylenanalogon ist^[6].

Theoretische Untersuchungen zu silaaromatischen Strukturen beschränkten sich bisher auf Silabenzol C₅SiH₆ und 1,4-Disilabenzol C₄Si₂H₆, wobei richtige theoretische Voraussagen^[7] und experimentelle Bestätigung^[8] mehr

oder weniger gleichzeitig erfolgten. Erst kürzlich wurden für das System Si₆H₆ genaue quantenchemische Berechnungen durchgeführt^[9], wobei bisher drei stabile Isomere (Abb. 1) gefunden wurden. Dabei wurden nur die Valenzelektronen berücksichtigt. Für die Valenzschale der Si-Atome (3s/3p) wurde ein Satz von drei s- und drei p-Funktionen verwendet, für die der H-Atome einer von drei s-Funktionen; dieser Basissatz wurde mit d-Funktionen für die Si-Atome und p-Funktionen für die H-Atome erweitert. Die beiden energieärmsten Isomere wurden durch die Berechnung der entsprechenden vollständigen Sätze von Schwingungsfrequenzen als Minima auf der Si₆H₆-Energiehyperfläche identifiziert.

Hexasilabenzol **1** sollte planar sein (D_{6h}-Symmetrie) mit einer SiSi-Bindungslänge von 219 pm, die zwischen denen von Disilan (236 pm) und Disilen (215 pm) liegt (analog C₂H₆, C₆H₆, C₂H₄). Für die Ringwellungsschwingung ergibt sich die extrem niedrige Wellenzahl von 60 cm⁻¹, so daß ein nicht-planares Molekül energetisch fast gleichwertig wäre. Die Stabilität von **1** bezüglich SiSi-Bindungsalternanz (D_{3h}-Symmetrie) wird durch die relativ hohe harmonische Schwingungsfrequenz von 580 cm⁻¹ ausgedrückt^[1]. In Hexasilaprisman **2** (D_{3h}-Symmetrie) sind die SiSi-Bindungen in den Dreiringen mit 234 pm nur unwesentlich kürzer als die zwischen den beiden Dreiringen mit 236 pm. Da H₂SiSiH₂ und HSiSiH₃ nahezu isoenergetisch sind^[6], war zu prüfen, ob **3** ein energetisch konkurrenzfähiges Isomer zu **1** ist. Für **3** resultierte eine vergleichsweise lange SiSi-Bindung von 243 pm, ähnlich der in HSiSiH₃. Weitere Isomere wie Hexasila-Dewar-Benzol, Hexasilabenzvalen und Hexasilaoctahedran sind nach vorläufigen Berechnungen energiereicher als **1**.

Der eklatante Unterschied zwischen Si₆H₆- und C₆H₆-Strukturen zeigt sich in den relativen Stabilitäten der Isomere **1** und **2**. Während für C₆H₆ Benzol die weitaus stabilste Form ist, findet man für Si₆H₆ Hexasilaprisman als stabilstes Isomer. Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation änderte die energetische Reihenfolge der Isomere **1** und **2** nicht. Ein qualitativ ähnliches Ergebnis wurde auch mit theoretisch bescheideneren Mitteln erhalten^[11]. Nicht die Unterschiede in den Ringspannungsenergien von Prisman und Hexasilaprisman (606^[12] bzw. 418 kJ mol⁻¹) dürften die relativen Stabilitäten im wesentlichen bestimmen, sondern die Energieunterschiede zwischen sp²- und sp³-hybridisierten C-Atomen einerseits und Si-Atomen andererseits. Die „Resonanzstabilisierung“ der π -Elektronen ist bei Hexasilabenzol mit 84 kJ mol⁻¹ nur um 30% geringer als bei Benzol, wobei der Berechnung die homodesmotische Reaktion



zugrundegelegt ist. Diese Tatsache zeigt zusammen mit der größeren Stabilität von Hexasilaprisman einmal mehr, wie wenig Aromatizität mit der Resonanzstabilisierung eines magischen π -Elektronensextetts zu tun hat. Ausschlaggebend für die ausgeprägte Stabilität des planaren Kohlenstoffsechsrings ist vielmehr die energetische Bevorzugung von sp²- gegenüber sp³-hybridisierten C-Atomen, sowohl bei deren Bindungen untereinander als auch zu H-Atomen. Bei Silicium dagegen fehlt eine derartige Bevorzugung^[13].

Eingegangen am 19. Februar, veränderte Fassung am 1. April 1986 [Z 1674]

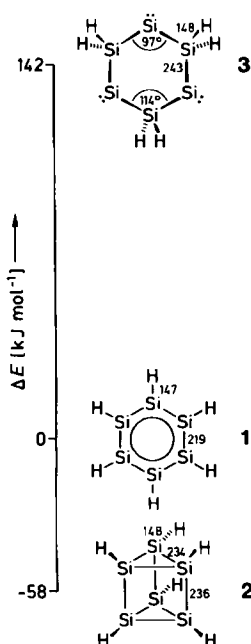


Abb. 1. Relative Stabilitäten dreier Si₆H₆-Isomere; Bindungslängen in pm. Zum Vergleich: Prisman ist 543 kJ mol⁻¹ energiereicher als Benzol.

[*] Prof. Dr. R. Janoschek, Dr. A. Sax
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[*] Nach Einsendung dieser Zuschrift erschien eine theoretische Arbeit über Hexasilabenzol mit nahezu identischen Strukturdaten und Schwingungsfrequenzen, aber ohne Diskussion von Aromatizität und Isomerenproblemen [10].

- [1] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science (Washington DC)* 214 (1981) 1343.
- [2] H. Schmidbauer, *Chem. Unserer Zeit* 1 (1967) 184.
- [3] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* 85 (1985) 419.
- [4] R. Daudel, R. E. Kari, R. A. Poirier, J. D. Goddard, I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct.* 50 (1978) 115; F. F. Roelandt, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 151; L. C. Snyder, Z. R. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5222; R. A. Poirier, J. D. Goddard, *Chem. Phys. Lett.* 80 (1981) 37.
- [5] M. J. Fink, M. J. Michalczyk, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1010; K. W. Zilm, D. M. Grant, J. Michl, M. J. Fink, R. West, *Organometallics* 2 (1983) 193.
- [6] H. J. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5884; *Chem. Phys. Lett.* 112 (1984) 33; H. Lischka, H. J. Köhler, *ibid.* 85 (1982) 467; K. Krogh-Jespersen, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 1492; *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 537; K. Ohta, E. R. Davidson, K. Morokuma, *ibid.* 107 (1985) 3466; A. Sax, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 469.
- [7] H. B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6499; M. S. Gordon, P. Boudjouk, F. Anwari, *ibid.* 105 (1983) 4972; P. H. Blustin, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 21; H. Bock, P. Rosmus, B. Solouki, G. Maier, *ibid.* 271 (1984) 145; K. K. Baldrige, M. S. Gordon, *ibid.* 271 (1984) 369; J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *ibid.* 289 (1985) 51; B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* 92 (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 51; J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, R. O. W. Baumgärtner, M. T. Reetz, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3453.
- [8] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 52; A. Sekiguchi, A. Tanikawa, W. Ando, *Organometallics* 4 (1985) 584; T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5246; H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *ibid.* 102 (1980) 429; J. D. Rich, R. West, *ibid.* 104 (1982) 6884.
- [9] A. Sax, R. Janoschek, *Proc. Fourth Int. Symp. Inorg. Ring Syst. Paris-Sud 1985 (Phosphorus Sulfur, im Druck)*.
- [10] D. A. Clabo, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1664.
- [11] S. Nagase, T. Kudo, M. Aoki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1121.
- [12] J. M. Schulman, R. L. Disch, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5059.
- [13] R. Janoschek, *Naturwiss. Rundsch.* 37 (1984) 486.

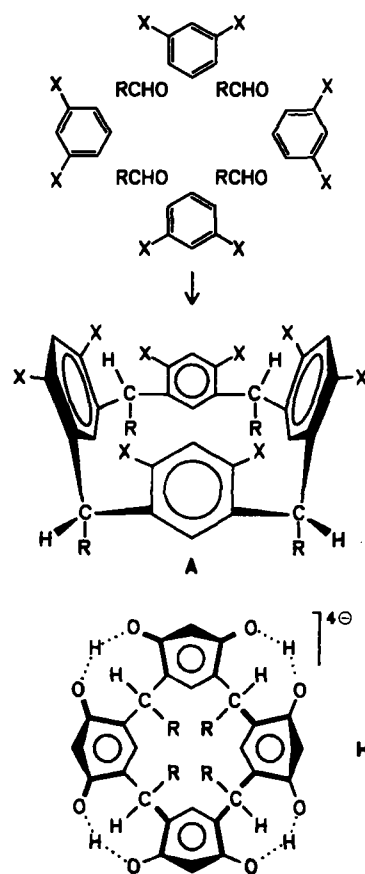
Ein makrocyclisches Polyphenolat als Rezeptoranalogen für Cholin und verwandte Ammoniumverbindungen**

Von Hans-Jörg Schneider*, Detlev Güttes und Ulrich Schneider

Wasserlösliche, synthetische Makrocyclen als einfache Enzym- und Rezeptormodelle stehen seit einigen Jahren im Mittelpunkt des Interesses vieler Chemiker^[1]. Wir haben nun gefunden, daß Anionen der schon lange beschriebenen und leicht in großen Mengen herstellbaren Kondensationsprodukte aus Resorcin und Aldehyden^[2] die mit Abstand stärksten bisher bekannten Komplexbildner für Methylammoniumderivate^[3] sind, und daß interessante Struktur- und Salzeffekte die zugrundeliegenden elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflussen.

Die bereits von Adolf von Baeyer^[2a] untersuchten Reaktionen von Resorcin mit Aldehyden führen unter bestimmten Bedingungen, z. B. mit Acetaldehyd, zu makrocyclischen Produkten wie A^[2b-d] (Schema 1). Ihre Konfiguration und Konformation wurde an Estern (A, X=OOCR' statt OH) NMR-spektroskopisch^[2e, f] und röntgenographisch^[2g, h] weitgehend aufgeklärt. Das zuletzt von Högborg^[2e] in Form der Octaacetate und -propionate analysierte System A zeigt in alkalischer Lösung (z. B. 0.01 M A,

0.05 N NaOD in D₂O) sechs ¹³C-NMR- sowie vier ¹H-NMR-Signale (neben rasch „austauschenden“ OH-Signalen) in einer für die hochsymmetrische Wirt-Struktur H erwarteten Zahl und Intensitätsverteilung^[4]. Daß jede der vier Resorcineinheiten selbst bei einem großen NaOD-Überschuß nur einfach deprotoniert ist, wird durch die Deprotonierungseffekte auf die ¹³C- und ¹H-NMR-Verschiebungen erhärtet, die für A/H und Resorcin nahezu gleich sind. Die hohe Stabilität des Tetraphenolats H zeigt sich auch in dem pK_s-Wert, welcher in Dimethylformamid (DMF)/H₂O (4:1) nur 11.4 statt wie bei Resorcin 13.5 beträgt. Die Bildung von vier Wasserstoffbrücken und die Delokalisierung der negativen Ladung bewirken, daß das Tetraanion H selbst mit Natriummethanolat nicht deprotoniert werden kann.



Schema 1. R = CH₃, X = OH.

Durch Verfolgung von ¹H-NMR-Verschiebungen als Funktion des Verhältnisses [H]/[Substrat] und numerische Simulation^[5] erhielten wir die chemischen Verschiebungen der vollständig komplexierten Substrate S sowie die Gleichgewichtskonstanten K, welche in die entsprechenden ΔG⁰-Werte umgerechnet wurden (Schema 2). Die dominierenden elektrostatischen Wechselwirkungen werden durch den ausgeprägten Abfall von ΔG⁰ mit zunehmender Entfernung des positiven Zentrums im Substrat vom negativ geladenen Makrocyclen wie auch durch die kleine Bindungskonstante von elektroneutralen Substraten (vgl. *tert*-Butylalkohol 5) charakterisiert.

Wie bei den elektrostatisch komplementären Komplexen zwischen kationischen Wirts- und anionischen Gastmolekülen^[5] schwächen Elektrolyte wie NaOH (NaOD) (Schema 2) oder NaCl die Interaktionen signifikant. Die

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, cand. chem. D. Güttes, cand. chem. U. Schneider Fachrichtung 14.1 – Organische Chemie der Universität D-6600 Saarbrücken

[**] Wirt-Gast-Chemie, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 5. Mitteilung: H.-J. Schneider, R. Busch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 747.