

heiten ein von Hohlräumen durchzogenes, dreidimensionales Netzwerk bilden. Auf die technologische Bedeutung des Einbaus von Bor in Tetraeder-Hohlraumstrukturen (z.B. Alumosilicate) ist am Beispiel „Bor/MFI-Zeolith“^[18] bereits hingewiesen worden.

Eingegangen am 20. Oktober 1993 [Z 6436]

- [1] H. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 183–190.
- [2] H. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 225–312.
- [3] P. Ramamoorthy, T. J. Rockett, *J. Am. Ceram. Soc.* **1974**, *57*, 501–502.
- [4] J. Liebertz, S. Stähr, *Z. Kristallogr.* **1982**, *160*, 135–137.
- [5] A. Rulmont, P. Tarte, *J. Solid State Chem.* **1988**, *75*, 244–250.
- [6] A. A. Voronkov, Yu. A. Pyatenko, *Kristallografiya* **1967**, *12*, 258–265; *Sov. Phys. Crystallogr.* **1967**, *12*, 214–220.
- [7] G. E. R. Schulze, *Z. Phys. Chem.* **1934**, *B24*, 215–240.
- [8] J. D. Mackenzie, W. L. Roth, R. H. Wentorf, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 79.
- [9] F. Dachille, L. S. Deni Glasser, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 820–821.
- [10] a) Ca[BPO₄] (Sr[BPO₄]): Raumgruppe *P3*₁*21*; *a* = 667.99(2) (684.88(1)), *c* = 661.21(3) (681.59(2)) pm; *Z* = 3; $\rho_{\text{ber.}}$ = 2.53 (3.19) g cm⁻³; Stoe-Diffraktometer 6.11.1., ortsempfindlicher Detektor, Cu-K α -Strahlung; 2*θ*-Bereich/Schrittweite: 10° bis 103°/0.02° (18° bis 105°/0.02°); zur Verfeinerung herangezogene Meßpunkte: 4138 (4006); Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode [12] (Isotypiebeziehung zu Stillwellit [6]); Zahl der verfeinerten Profilparameter: 16 (15); Zahl der verfeinerten Strukturparameter: 16 (16); $R_{\text{wp}} = 0.079$ (0.11), R (*I*, *hkl*) = 0.073 (0.077). b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57927 angefordert werden.
- [11] Ba₃[BP₃O₁₂]: Raumgruppe *I*_{bc}a; *a* = 2221.1(8), *b* = 1429.6(6), *c* = 710.2(4) pm; *Z* = 8; $\rho_{\text{ber.}}$ = 4.17 g cm⁻³; 1328 unabhängige beobachtete Reflexe (*I* ≥ 2σ(*I*)); Philips PW 1100-Diffraktometer, 2 *θ*-Bereich von 5° bis 60°; Mo-K α -Strahlung; *R* = 0.075; Restelektronendichte +3.2/-4.9 e⁻ 10⁻⁶ pm⁻³ [10b].
- [12] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- [13] Nomenklatur nach F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985.
- [14] M. Wiebcke, C. C. Freyhardt, J. Felsche, G. Engelhardt, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [15] M. T. Averbuch-Pouchot, *J. Solid State Chem.* **1993**, *102*, 93–99.
- [16] W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2437–2441.
- [17] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 788–790; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 724–726.
- [18] D. S. Santilli, S. I. Zones in *Synthesis of Microporous Materials: Vol. 1: Molecular Sieves* (Hrsg.: M. L. Occelli, H. E. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, S. 373.

Anmerkung bei der Korrektur (16. Februar 1994): Nach dem Einreichen der Arbeit wurden bei einer erneuten Literaturrecherche Strukturbestimmungen an den Mineralen Lüneburgit [(Mg₃(H₂O)₆[B₂(OH)₆(PO₄)₂])] und Seamanit [(Mn₃(OH)₇[B(OH)₄]₂[PO₄])] aufgefunden. Lüneburgit (P. K. S. Gupta, G. H. Swihart, R. Dimitrijević, M. B. Hossain, *Am. Mineral.* **1991**, *76*, 1400–1407) enthält dimere Tetraeder-Anionen [BPO₇]⁶⁻, in der Kristallstruktur von Seamanit (P. B. Moore, S. Ghose, *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1527–1538) liegen isolierte BO₄- und PO₄-Tetraeder vor.

Flüssiges Schwefeldioxid als Lewis-acides Solvens für die Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Allylsilanen**

Herbert Mayr*, Gorden Gorath und Bernhard Bauer

Der Einsatz von Metallhalogeniden als Lewis-Säuren bei Friedel-Crafts- und verwandten Reaktionen stößt zunehmend auf Kritik, da bei der gängigen wäßrigen Aufarbeitung nicht wiederverwertbare Salze anfallen. Insbesondere bei Reaktionen,

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. G. Gorath, B. Bauer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-5591

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. W. Siegel und Dr. M. Eggersdorfer, BASF AG, für die Anregung zu dieser Untersuchung.

die stöchiometrische Mengen an Lewis-Säure erfordern, ist dies ein ökologisches und ökonomisches Problem. Obwohl das hohe Ionisationsvermögen von Schwefeldioxid (SO₂), das überwiegend auf seinen Eigenschaften als Elektronenpaar-Acceptor beruht, seit langem bekannt ist^[11], wurde diese Eigenschaft bisher kaum genutzt, um Metallhalogenide bei elektrophilen Alkylierungen oder Acylierungen zu ersetzen^[2].

Da bei flüssigem SO₂ als Lösungsmittel eine wäßrige Aufarbeitung entbehrlich und eine Wiederverwendung des umkondensierten SO₂ möglich sein sollte, haben wir am Beispiel der Alkylierungen und Alkoxyalkylierungen von Allylsilanen geprüft, ob SO₂ als Lösungsmittel dienen kann. Dabei kommt den Reaktionen mit Acetalen besonderes Interesse zu, da diese üblicherweise durch stöchiometrische Mengen an TiCl₄ induziert werden^[3], auch wenn katalytische Varianten bekannt sind^[4].

Setzt man die Acetale **1a–1e** in flüssigem SO₂ mit 1.2 Äquiv. Allyltrimethylsilan **2a** bei –60 °C um, erhält man die Homoallylether **3a–e** in sehr guter Ausbeute (Tabelle 1). Am Beispiel der Umsetzung von **1e** mit **2a** wurde gezeigt, daß die Reaktionen auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden können. Wegen des geringen Dampfdrucks von SO₂ bei 20 °C (ca. 3 bar bei 20 °C)^[5a] konnten dazu dickwandige Glasgefäße mit Schraubverschluß^[5b] verwendet werden, die zum Befüllen und Entleeren gekühlt und während der Reaktion mit einem Metallschutzmantel versehen wurden. Die hohen Ausbeuten dieser Reaktionen lassen aufgrund früherer Untersuchungen^[6] zur relativen Elektrophilie von Acetalen erwarten, daß alle gängigen Acetale unter diesen Bedingungen reagieren.

Wie Tabelle 1 zeigt, waren auch Alkylierungen mit den Chlorverbindungen **1f–i** erfolgreich. Da es aber nicht gelang, 1-Chlor-1-phenylethan oder *tert*-Butylchlorid unter diesen Bedingungen mit **2a** umzusetzen, läßt sich extrapolieren, daß nur Alkylchloride mit hoher S_N1-Reaktivität ($k_1 > 10^{-6}$ s⁻¹ in EtOH, 25 °C) unter diesen Bedingungen reagieren^[7].

Auch andere Allylsilane reagieren in SO₂ mit Benzaldehyd-dimethylacetal (Tabelle 2), doch ist unklar, warum Trimethyl-(prenyl)silan **2c** deutlich langsamer reagiert als aufgrund seiner sonst beobachteten hohen Nucleophilie^[8] erwartet wird. Verschiedentlich wurde die Bildung von Allylsilan/SO₂-Copolymeren^[9] beobachtet, für deren Entstehung sowohl ein Radikalkettenprozeß als auch ein ionischer Mechanismus in Frage kommt.

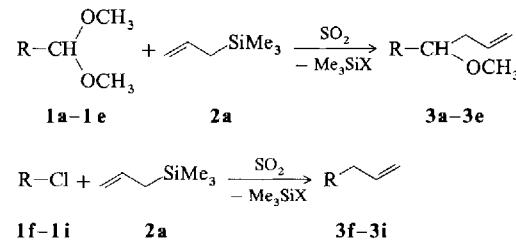


Tabelle 1. Umsetzungen der Acetale **1a–1e** und Alkylchloride **1f–1i** mit Allyltrimethylsilan in flüssigem SO₂.

R	Edukt/Produkt	T [°C]	t [h][a]	Ausb. [%]
C ₆ H ₅	1a/3a	–60	18	96
p-MeC ₆ H ₄	1b/3b	–60	72	98
p-MeOC ₆ H ₄	1c/3c	–60	22	83
n-C ₅ H ₁₁	1d/3d	–60	72	93
n-C ₆ H ₁₃	1e/3e	20	46	86 [b]
(C ₆ H ₅) ₃ C	1f/3f	20	330	80
(p-MeC ₆ H ₄) ₂ CH	1g/3g	–60	48	85
(C ₆ H ₅) ₂ Me ₂ C	1h/3h	–60	20	76
(p-MeOC ₆ H ₄)CH ₂	1i/3i	20	185	93

[a] Reaktionszeiten sind nicht optimiert. [b] In Gegenwart eines Spur Iod.

Tabelle 2. Umsetzungen von Benzaldehyddimethylacetal **1a** mit Allylsilanen in flüssigem SO₂. Reaktionszeiten sind nicht optimiert.

Reaktant	Produkt	T[°C]	t[h]	Ausb. [%]
2b	4b	-60	24	85
2c	4c	20	452	56
2d	4d	-60	23	41

Bei der Umsetzung von **1e** mit **2a** ließ sich die Copolymerbildung durch die Zugabe eines kleinen Iodkristalls unterdrücken, was wir als Hinweis auf einen radikalischen Mechanismus der Copolymerisation deuten.

Vorversuche zur Alkylierung und Alkoxyalkylierung von Silylenolethern und/oder elektronenreichen Arenen verliefen ebenfalls erfolgreich, so daß davon ausgegangen werden kann, daß SO₂ als Solvens in zahlreichen Fällen Metallhalogenide als Lewis-Säuren zu ersetzen vermag. Da durch Zusatz katalytischer Mengen an 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin die Produktbildung unterbunden wird, muß davon ausgegangen werden, daß die Ionisation durch Säurespuren (eventuell H₂SO₃) katalysiert wird.

Experimentelles

In einem Schlenk-Rohr werden unter Stickstoff bei -40 °C 10 mL wasserfreies SO₂ einkondensiert. Darin werden 1.31 g (8.61 mmol) Benzaldehyddimethylacetal und 1.18 g (10.3 mmol) Allyltrimethylsilan unter Rühren gelöst und bei -60 °C stehen gelassen. Nach 18 h läßt man bei Raumtemperatur das SO₂ abdampfen und destilliert den Rückstand; Ausbeute: 1.34 g (96%) *rac*-4-Methoxy-4-phenyl-1-butene **3a**.

Eingegangen am 26. Oktober 1993 [Z 6451]

- [1] N. N. Lichten in *Carbonium Ions, General Aspects and Methods of Investigation*, Vol. 1 (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1968, S. 135–151; D. F. Burow („Liquid Sulfur Dioxide“) in *Chemistry of Nonaqueous Solvents*, Vol. 3 (Hrsg.: J. J. Lagowski), Academic Press, New York, 1970.
- [2] N. Tokura, *Synthesis* 1971, 639–645.
- [3] a) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1759–1770; b) T. Mukaiyama, M. Murakami, *Synthesis* 1987, 1043–1054; c) E. W. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1981; d) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, Berlin, 1983; e) I. Fleming in *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. H. R. Barton, W. D. Ollis), Pergamon, Oxford, 1979, S. 541; f) H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 1982, 54, 1–22; g) D. Schinzer, *Synthesis* 1988, 263–273; i) I. Fleming, J. Dunogues, R. Smithers, *Org. React. N.Y.* 1989, 37, 57; j) R. Eaborn, W. Bott in *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, Vol. 1, (Hrsg.: A. G. MacDiarmid), Marcel Dekker, New York, 1968, Teil 1; k) I. Fleming in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, 1991, S. 563–593.
- [4] a) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 71–74; b) H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *ibid.* 1981, 22, 745–748; c) T. Mukaiyama, H. Nagaoka, M. Murakami, M. Ohshima, *Chem. Lett.* 1985, 977–980.
- [5] a) Gmelin-Institut für Anorganische Chemie der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften, *Gmelin-Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefeloxide*, Bd. 3, 8. Aufl., Springer, Berlin, 1980, S. 95; b) M. Begtrup, *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 974.
- [6] a) U. von der Brüggen, R. Lammers, H. Mayr, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 2920–2925; b) H. Mayr, J.-P. Dau-Schmidt, *Chem. Ber.* 1994, 127, 213–217.
- [7] a) J.-P. Dau-Schmidt, H. Mayr, *Chem. Ber.* 1994, 127, 205–212; b) H. Mayr, *Angew. Chem.* 1981, 93, 202–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1981, 20, 184–186; c) H. Mayr, W. Striepe, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1159–1165.
- [8] a) H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* 1986, 42, 4211–4214; b) G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 4954–4961.
- [9] H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 9, Interscience Publ., New York, 1968.

Stabile, lösliche, konjugierte Kohlenstoffstäbe mit einem persilylethinylierten Polytriacetylen-Rückgrat**

John Anthony, Corinne Boudon, François Diederich*, Jean-Paul Gisselbrecht, Volker Gramlich, Maurice Gross, Markus Hobi und Paul Seiler

Starre acetylenische Gerüste werden zunehmend für die Herstellung molekularer Nanostrukturen benutzt^[1]. Wir berichten hier über die Synthese der konjugierten, nanometerlangen Stabmoleküle^[2] **2–6** durch End-Capping-Polymerisierung des *trans*-Bis(triisopropylsilyl)-geschützten Tetraethinylethens **1** (Schema 1)^[3, 4]. Die Oligomere **2–6** sind Polytriacetylene und stehen damit zwischen Polyacetylenen^[5] und Polydiacetylenen^[6] einerseits sowie dem Carbin^[7] andererseits (Schema 2). Derivate von **2–6** sollten interessante nichtlineare optische Eigenschaften zeigen^[8] und sich als molekulare Drähte eignen^[9].

trans-Bis(triisopropylsilyl)-geschützte Tetraethinylethene lassen sich leicht in Multigrammengen über einen allgemeinen Syntheseweg herstellen (Schema 3). Sowohl der Diester **14** als auch das freie Diethinyllderivat **1** wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1 und 2)^[10]. Im Kristall sind die Carboxylgruppen von **14** als Folge der sterischen Hinderung zwischen der Esterfunktion und der benachbarten TIPS-Gruppe aus der Ebene des Tetraethinylethen-Gerüsts herausgedreht, und der Winkel zwischen der „besten“ Ebene (bestimmt mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) durch C(2), C(1), O(1), O(2) und der Ebene des Tetraethinylethen-Fragments beträgt 42(1)°. Die Stabilität von kristallinem **1** ist bemerkenswert, da doppelt entschützte *trans*-Endiine beim Konzentrieren von Lösungen normalerweise rasch polymerisieren^[11]. Eine Analyse der Kristallpackung zeigt, daß die Stabilität von **1** durch den „Isolatoreffekt“ der TIPS-Gruppen bedingt ist, den wir bereits kürzlich als Ursache der Stabilisierung der Kristalle eines persilylethinylierten Tetradehydro[12]annulens identifiziert haben^[12]. Die Moleküle von **1** ordnen sich im Kristall in einem Fischgrätenmuster an, wobei die reaktiven freien Ethinylreste direkt auf die Silylgruppen benachbarter Moleküle zeigen.

End-Capping-Reaktionen werden in der Polymerchemie zur Kontrolle der Kettenlänge eingesetzt^[13]. Nach Zugabe von Phenylacetylen zur oxidativen Polymerisierung von **1** (Schema 1) wurde ein Oligomerengemisch erhalten, aus dem die Verbindungen **2–6** durch Chromatographie (SiO₂, Hexan) isoliert wurden. Bei Zusatz von Phenylacetylen im großen Überschuß (6 Äquiv.) gleich zu Beginn der Reaktion wird **2** als einziges Produkt isoliert. Wird Phenylacetylen (2 Äquiv.) nach sechs bis acht Stunden zugegeben, so werden die Oligomere **2–4** in guter Ausbeute erhalten. Zur Herstellung der längeren Derivate **5** und **6** darf das End-Capping-Reagens frühestens nach 24 Stunden zugesetzt werden.

[*] Prof. F. Diederich, J. Anthony, M. Hobi, P. Seiler
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/261-3524

Dr. V. Gramlich
Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zentrum
Sonneneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Prof. M. Gross, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du
Corps Solide U.R.A. au C.N.R.S. n° 405

Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur,
1 et 4, rue Blaise Pascal, B.P. 296, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.