

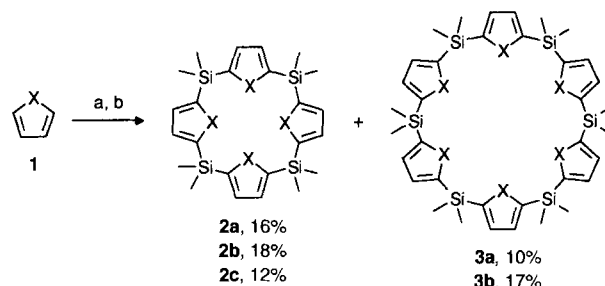
- [2] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327; b) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *ibid.* **1993**, *115*, 5328–5329.
- [3] a) P. Baret, H. Buffet, J.-L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2493–2501; b) A. J. Hubert, A. Feron, R. Warin, P. Teyssie, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1317–1318; c) H. Sano, M. Takebayashi, [*Chem. Abstr.* **1976**, *88*, 36836h]; d) M. Bartnik, G. Mloston, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 2569–2576.
- [4] R. W. Lyster, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 489–510.
- [5] Cu-vermittelte Cyclopropanierung: a) S. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239–5244; b) T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1839–1844; c) H. Fritsch, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553–1565; d) R. E. Lowenthal, A. Abiko, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008; e) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–727. Rh-vermittelt Cyclopropanierung: f) M. P. Doyle in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1994**, S. 63. Ru-vermittelt Cyclopropanierung: g) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223–2224.
- [6] Zur Entwicklung und Anwendung von chiralen Bis(dihydrooxazol)-Verbindungen und verwandten Liganden in der asymmetrischen Katalyse siehe A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345.
- [7] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90–92.
- [8] *N*-Arylaziridine unterliegen einer raschen Inversion der Konfiguration am Stickstoffatom, so daß diese im vorliegenden Fall ohne Bedeutung ist. a) F. A. Anet, J. M. Osyany, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 352–356; b) F. A. Anet, R. D. Trepka, D. J. Cram, *ibid.* **1967**, *89*, 357–363.
- [9] Die relative Konfiguration der Aziridine wurde anhand der Kopplungskonstanten zugeordnet; die absolute Konfiguration wurde nicht bestimmt. Die relative Konfiguration der Pyrrolidine wurde über die Kopplungskonstanten und aufgrund von Nuclear-Overhauser-Enhancement-Messungen zugeordnet. Die Enantiomerenüberschüsse der Aziridine wurden durch HPLC-Analyse der chromatographisch gereinigten Verbindungen bestimmt (Whelk-O-Säule, Regis; 1% Isopropylalkohol in Hexan). Die Peaks der Enantiomere wurden anhand ihrer identischen UV-Spektren sowie durch Vergleich mit dem Racemat (hergestellt durch Verwendung von **4d**) identifiziert. Das Pyrrolidin **3**, das unter Standardreaktionsbedingungen isoliert wurde, liegt als Racemat vor, wie die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse der chromatographisch gereinigten Verbindung in Gegenwart von [Eu(hfc)<sub>3</sub>] und (*R*)-2,2,2-Trifluor-1-(9-anthryl)-ethanol[10] ergab. Die Peaks der Enantiomere wurden durch Vergleich mit dem Racemat (hergestellt durch Verwendung von **4a**) zugeordnet.
- [10] W. H. Pirkle, J. R. Hauske, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2436–2439.
- [11] Der Ligand **4d** wurde aus Dimethylmalononitril und Ethanolin hergestellt: H. Witte, W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 996–1009.
- [12] Zu weiteren untersuchten Verbindungen gehören Alkylimine, Tosylimine, *O*-Methyloxime und *N,N*-Dimethylhydrazone.
- [13] Die Bildung von Fumarat- und Maleat-Nebenprodukten ist bei kupferkatalysierten Reaktionen von Diazoestern eine bekannte, nahezu unvermeidbare Reaktion[5f].
- [14] a) E. K. Fields, S. M. Sandri, *Chem. Ind.* **1959**, 1216–1217; b) J. Graefe, *Z. Chem.* **1974**, *14*, 469; c) M. K. Meilahn, D. K. Olsen, W. J. Brittain, R. T. Anders, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1346–1350; d) J. R. McCarthy, C. L. Barney, M. J. O'Donnell, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1987**, 469–470.
- [15] Übersichtsartikel zur Synthese von Yliden durch Reaktion von Heteroatom-Nucleophilen und Carbenen: a) A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 22–28; b) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263–309.
- [16] Zwar ist *N*-Benzylidenbenzylamin hierbei keine geeignete Ausgangsverbindung für die Aziridinierung, doch reagiert es unter den beschriebenen Bedingungen unter Bildung von Spuren des Addukts der dipolaren Cycloaddition des entsprechenden Azomethin-Ylids.
- [17] a) T. Hayashi in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1994**, S. 325; b) P. Von Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 614–616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566–568; c) J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769–1772; d) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149–3150. Zur Chemie von 2-Aza- $\pi$ -allyl-Pd-Komplexen siehe M. J. O'Donnell, X. Yang, M. Li, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5135–5138.

## Siliciumverbrückte Makrocyclen – Synthese von Silicalixarenen\*\*

Burkhard König\*, Martin Rödel, Peter Bubenitschek und Peter G. Jones

Eine entscheidende Voraussetzung für die spezifische Erkennung auf molekularer Ebene ist die komplementäre Gestalt von Rezeptor und Substratmolekül, was von Emil Fischer mit dem Schlüssel-Schloß-Prinzip beschrieben wurde<sup>[1]</sup>. Makrocyclische Moleküle sind hinreichend präorganisiert, um Gastmoleküle in Erkennungsvorgängen binden zu können, und daher verwundert es nicht, daß die meisten künstlichen Rezeptoren cyclische Moleküle sind<sup>[2]</sup>. Sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Makrocyclen wie Porphyrinen und Calixarenen bestehen die Brücken typischerweise aus Kohlenstoffatomen. Diese beeinflussen die Bindungseigenschaften des Makrocyclen nicht, während Zinn-, Phosphor- oder Siliciumatome in der Brücke als zusätzliche Koordinationsstellen dienen können<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über einen einfachen, allgemeinen Syntheseweg zu siliciumverbrückten Makrocyclen und über die erste Synthese eines Silicalix[4]arens aus einfachen Ausgangsverbindungen.

Furan, Thiophen und *N*-Methylpyrrol, **1a–c**, werden in Gegenwart von zwei Äquivalenten *n*BuLi in Form des stark basischen Gemisches *n*BuLi/TMEDA/KOtBu (1/1/1, TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin) sowohl in der 2- als auch in der 5-Position deprotoniert<sup>[4]</sup>. Bei langsamer Zugabe einer Lösung von Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> in Hexan entstehen die makrocyclischen Tetra- und Hexamere **2a–c**<sup>[5]</sup> bzw. **3a–b** zusammen in bis zu 35% Ausbeute (Schema 1, Tabelle 1). Wegen der schnellen Reaktion der Organolithiumverbindungen mit Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> ist die Synthese von Makrocyclen bei Konzentrationen von 10<sup>–2</sup> M möglich.



Schema 1. Makrocyclisierung heterocyclischer Dianionen mit Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>; a, X = O; b, X = S[4]; c, X = NMe. a) 2.1 Äquiv. *n*BuLi/TMEDA/KOtBu (1/1/1), Hexan, 2 h, –90 bis 25 °C; b) 1.0 Äquiv. Me<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, langsame Zugabe. Zu **2b** siehe auch Lit. [5].

Alle Makrocyclen, mit Ausnahme der Verbindung **3a**, sind kristalline Feststoffe mit einem hohen Schmelzpunkt, die sich außerordentlich gut in apolaren organischen Lösungsmitteln lösen.

[\*] Dr. B. König, M. Rödel, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. + 531/391-5388

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. B. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium und Herrn Prof. Dr. H. Hopf für seine Unterstützung.

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten [a] von **2a**, **c**, **3a**, **b**, **5**, **6**, **8** und **9**.

**2a**: farblose Kristalle, Schmp. 115 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.53 (s, 24H), 6.65 (s, 8H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = -3.18 (+), 120.38 (+), 161.83 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 496 (100) [ $M^+$ ].

**2c**: weißer Feststoff, Schmp. 295 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.44 (s, 24H), 3.00 (s, 12H), 6.41 (s, 8H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = -1.93 (+), 35.53 (+), 119.69 (+), 136.40 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 548 (20) [ $M^+$ ], 492 (100).

**3a**: Öl;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.55 (s, 36H), 6.68 (s, 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = -3.08 (+), 121.03 (+), 161.85 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 744 (10) [ $M^+$ ], 207 (100).

**3b**: weißer Feststoff, Schmp. 290 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.62 (s, 36H), 7.33 (s, 12H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 0.00 (+), 136.54 (+), 143.81 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 840 (100) [ $M^+$ ].

**5**: farblose Kristalle, Schmp. 106 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.52 (s, 6H), 1.20 (s, 18H), 3.65 (s, 6H), 6.70 (m, 2H), 7.30 (m, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = -1.70 (+), 31.55 (+), 34.05 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 55.05 (+), 108.95 (+), 125.72 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 127.18 (+), 133.33 (+), 142.36 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 162.28 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 384 (40) [ $M^+$ ], 369 (100) [ $M^+ - \text{Me}$ ].

**6**: weißer Feststoff, Schmp. 160 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.46 (br. s, 24H), 1.12 (br. s, 36H), 3.00 (br. s, 12H), 7.36 (br. s, 8H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 0.44 (+), 31.43 (+), 31.47 (+), 34.30 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 130.24 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 135.13 (+), 144.62 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 169.16 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 880 (20) [ $M^+$ ], 865 (20) [ $M^+ - \text{Me}$ ], 57 (100).

**8**: Öl,  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.59 (s, 6H), 3.52 (s, 6H), 3.83 (s, 6H), 7.00 (m, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = -0.65 (+), 56.20 (+), 60.82 (+), 114.65 (+), 124.64 (+), 127.79 (+), 133.29 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 152.60 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 154.49 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 332 (11) [ $M^+$ ], 225 (100).

**9**: farblose Kristalle, Schmp. 280 °C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 0.63 (s, 24H), 3.58 (s, 24H), 6.57 (s, 8H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = -1.22 (+), 59.43 (+), 130.45 (+), 135.15 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ), 157.02 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ ); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 776 (40) [ $M^+$ ], 57 (100).

[a]  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; die Multiplizität der  $^{13}\text{C-NMR}$  Signale wurde mit der DEPT-Technik bestimmt und wie folgt angegeben: (+) für  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}$ , (-) für  $\text{CH}_2$  und  $\text{C}_{\text{quart}}$  für quartäre Kohlenstoffatome.

sen. Die Kristallstrukturanalyse von **2b** (Abb. 1)<sup>[6]</sup> zeigt außer der Inversionssymmetrie des Moleküls im Kristall die 1,3-*anti*-Anordnung der Thiopheneinheiten, wie sie auch schon beim carbocyclischen Tetrathiaporphyrinogen festgestellt wurde<sup>[7]</sup>.

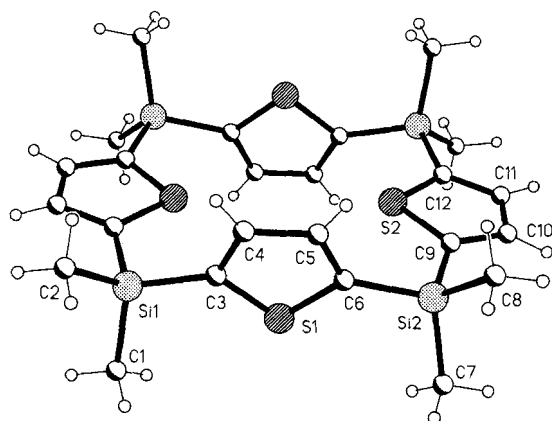
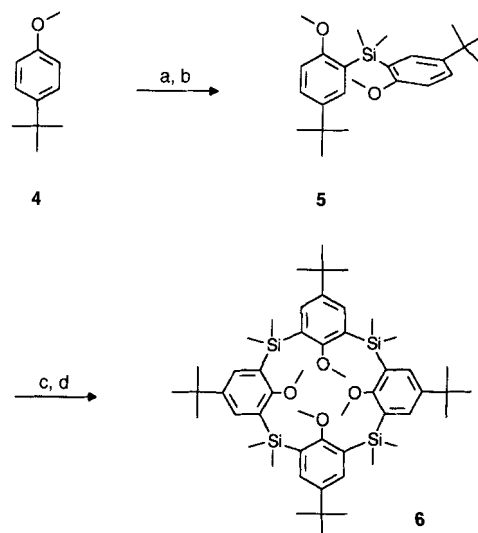


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si1-C3 185.7(2), Si1-C3 172.5(2), C3-C4 136.8(2), C4-C5 141.8(2); C6-Si2-C9 107.56(7); (Si1-C3-C6)-(Si2-C9-C12) 98.7.

Während die Tetra- und Hexamere des Thiophens sowie des Furans in nahezu gleichen Mengen erhalten wurden, konnte aus der Reaktion mit *N*-Methylpyrrol nur das Silaporphyrinogen **2c** als einziger Makrocyclen isoliert werden. Makrocyclen mit anderen Ringgrößen als vier und sechs konnten in den Reaktionsmischungen nur in Spuren massenspektrometrisch detektiert werden.

Methoxysubstituenten sind bei der Lithiierung aromatischer Ringe stark *ortho*-dirigierend<sup>[8]</sup>. Für die Bildung von Dianionen

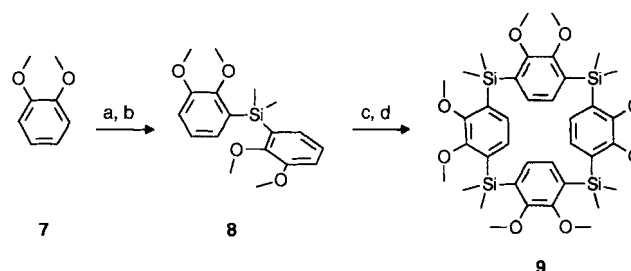
ist die Stabilisierung allerdings nicht ausreichend. Daher wurde zur Synthese von Makrocyclen aus *para-tert*-Butylanisol und  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  ein schrittweiser Weg gewählt (Schema 2). Die Monolithiierung von **4** und die anschließende Reaktion mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  führten zu **5**, das durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurde<sup>[6]</sup>. Das Dianion von **5** wurde durch Deprotonierung



Schema 2. Synthese des Silacalix[4]arens **6**; a) 1.1 Äquiv. *n*BuLi/TMEDA (1/1), 12 h, Raumtemperatur; b) 0.5 Äquiv.  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ; c) 2.1 Äquiv. *n*BuLi/TMEDA (1/1), 12 h, Raumtemperatur; d) 1.0 Äquiv.  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ .

mit zwei Äquivalenten *n*BuLi/TMEDA (1/1) bei Raumtemperatur erhalten, und die anschließende langsame Zugabe eines Äquivalents  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  lieferte das *para-tert*-Butylsilacalix[4]aren **6** in 16% isolierter Ausbeute. Das einfache  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Verbindung deutet auf eine bei Raumtemperatur hohe konformative Beweglichkeit in Lösung hin. Ein Abkühlen der Probe führt zu einer deutlichen Verbreiterung der Signale, doch konnten definierte Konformere wie beim carbocyclischen *para-tert*-Butylcalix[4]aren<sup>[9]</sup> nicht festgestellt werden. Wegen der im Vergleich zur C-C-Bindung in diesem Calix[4]aren erheblich längeren C-Si-Bindung ist die Rotation der aromatischen Einheiten in **6** erleichtert.

1,2-Dimethoxybenzol **7** wurde analog in das Dimer **8** überführt und zum Makrocyclen **9**<sup>[10]</sup> cyclisiert (Schema 3, Tabelle 1). Das Octamethoxytetrasila[1.1.1.1]paracyclophan **9** ist, ebenso wie **6**, eine bei Raumtemperatur konformativ bewegliche Verbindung. Das bei -90 °C gemessene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die unterschiedlichen Protonensorten jeweils getrennte Signale, was darauf hindeutet, daß die Rotation der aromatischen Ringe oder die Pseudo-Rotation der geminalen Methylgruppen langsam auf der NMR-Zeitskala ist<sup>[11]</sup>.



Schema 3. Synthese des Sila[1.1.1.1]paracyclophans **9**; a)–d) siehe Schema 2.

Die Reaktion der Dianionen aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen mit Dichlorsilanen ist ein einfacher Syntheseweg zu stabilen siliciumverbrückten Makrocyclen. Andere Elemente wie Phosphor und Zinn können die Siliciumbrücke ersetzen, wie erste Experimente mit  $\text{PhPCl}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  als Elektrophilen ergaben. Die breite synthetische Anwendbarkeit der Reaktion und die gute Löslichkeit der siliciumverbrückten Makrocyclen in apolaren organischen Lösungsmitteln könnte zu neuen synthetischen Rezeptoren führen, die zusätzliche Bindungsstellen für die Erkennung und den Transport von Ionen oder neutralen Gastmolekülen aufweisen.

### Experimentelles

**2b, 3b:** Zu einer Lösung von 504 mg (6.0 mmol) Thiophen und 1.9 mL (12.6 mmol) TMEDA in 300 mL wasserfreiem Hexan wurden unter Stickstoff 1.26 mL  $n\text{BuLi}$  (10 M in Hexan) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 730  $\mu\text{L}$  (6.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  in 50 mL wasserfreiem Hexan langsam addiert ( $5\text{ mL h}^{-1}$ ), die Reaktionsmischung noch 1 h gerührt und dann in 300 mL Wasser gegeben. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen ( $2 \times 100\text{ mL}$ ), über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt ( $\text{CCl}_4$  oder Petrolether/Diethylether 8/1), wodurch 154 mg (18%) **2b** [5] und 146 mg (17%) **3b** erhalten wurden.

**5:** Eine Mischung aus 16.4 g (100 mmol) *para-tert*-Butylanisol **4**, 16.4 mL (110 mmol) TMEDA und 11 mL  $n\text{BuLi}$  (10 M) in 200 mL Hexan wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 6 mL (50 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  hinzugefügt und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Die übliche Aufarbeitung, Filtration durch Kieselgel und Umkristallisation aus *n*-Heptan lieferten 16.15 g (84%) **5** in Form großer Kristalle.

**6:** Zu einer Lösung von 2.3 g (6.0 mmol) **5** und 2.0 mL (13.4 mmol) TMEDA in 300 mL Hexan wurden unter Stickstoff 1.3 mL  $n\text{BuLi}$  (10 M in Hexan) gegeben und die Mischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 0.73 mL (6.0 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  in 50 mL Hexan innerhalb 7 h zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde in 300 mL Wasser gegeben, die organische Phase mit Wasser gewaschen ( $2 \times 100\text{ mL}$ ), getrocknet und im Vakuum eingeengt. Chromatographie an Kieselgel (Petrolether/Diethylether 20/1) lieferte 442 mg (16%) **6**.

Eingegangen am 27. Oktober 1994 [Z 7433]

**Stichworte:** Calixarene · Makrocyclen · Siliciumverbindungen · Supramolekulare Chemie

- [1] E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 2985–2993; F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York 1991; F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2456–2467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2364–2374.
- [2] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**; zur Synthese von Makrocyclen aus dilithiierten Intermediaten siehe J. Lin, Y. Pang, V. G. Young, T. J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3794–3795; X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1994**, 116, 7142–7159.
- [3] Koordinationseigenschaften von Heteroelementen in Makrocyclen: Zinn: M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 4626–4636; Phosphor: A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1183–1213; Silicium: M. E. Jung, H. Xia, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 297–300; Quecksilber: M. F. Hawthorne, X. Yang, Z. Zheng, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 94, 245–254.
- [4] L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry 1*, Springer, Berlin, **1990**; B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**; Thiophen ist hinreichend acidic, um mit  $n\text{BuLi}$ /TMEDA in Hexan sowohl in der 2- als auch in der 5-Position zum Dianion deprotoniert zu werden.
- [5] In der bereits beschriebenen Reaktion eines Thiophendimers mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  wurde nur das Tetramer **2b** isoliert: T. Kauffmann, H.-H. Kniese, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4043–4046.
- [6] Kristalldaten von **2b**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{Si}_4$ ,  $M_r = 561.10$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 631.97(6)$ ,  $b = 1017.05(10)$ ,  $c = 1223.81(10)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 104.048(6)$ ,  $\beta = 97.968(8)$ ,  $\gamma = 96.465(8)^\circ$ ,  $V = 0.74690(12)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073\text{ pm}$ ,  $T = 173\text{ K}$ . Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.072 für alle 3394 Reflexe ( $2\theta \leq 55^\circ$ ), mit einem konventionellen  $R(F)$ -Wert von 0.028 für 149 Parameter. Siemens-P4-Diffraktometer mit einer Siemens-LT-2-Tieftemperatureinheit. Programm: SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). – Kristalldaten von **5**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 384.62$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 700.5(2)$ ,  $b = 1040.1(2)$ ,  $c = 1688.5(3)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 73.67(2)$ ,  $\beta = 87.92(2)$ ,  $\gamma = 82.270(14)^\circ$ ,  $V = 1.1698(4)\text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073\text{ pm}$ ,  $T = 143\text{ K}$ . Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.156 für alle 4277 Reflexe ( $2\theta \leq 50^\circ$ ), mit einem konventionellen  $R(F)$ -Wert von 0.058 für 254 Parameter. Stoe-STADI-4-Diffraktome-

ter mit einer Siemens-LT-2-Tieftemperatureinheit. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401382 (**5**) und CSD-401383 (**2b**) angefordert werden.

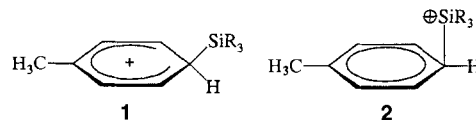
- [7] E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1651–1654.
- [8] G. P. Crowther, R. J. Sundberg, A. M. Sarpeshkar, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4657–4663.
- [9] L. C. Groenen, J.-D. van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Ugozzoli, D. N. Reinholdt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2385–2392; C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer, *Tetrahedron* **1983**, 39, 409–426.
- [10] Zur Synthese eines carbocyclischen [1.1.1]Paracyclophans siehe Y. Miyahara, T. Inazu, T. Yoshino, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5277–5280; analoge Schwefelverbindung: M. L. Kaplan, W. D. Reents, Jr., *ibid.* **1982**, 23, 373–374.
- [11] Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses konnte aus den Messungen nicht ermittelt werden, da selbst bei  $-90^\circ\text{C}$  die Signale noch nicht vollständig getrennt waren.

## $[\text{R}_3\text{Si-Aren}]^+ - \sigma\text{-Komplexe}$ in der Gasphase\*\*

Fulvio Cacace\*, Marina Attinà und  
Simonetta Fornarini

Lambert et al.<sup>[1]</sup> berichteten, daß in festem  $\text{Et}_3\text{SiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 \cdot \text{Toluol}$  ein  $\text{R}_3\text{Si}^+$ -Ion vorliegt, das nicht durch das Anion und nur schwach durch ein Lösungsmittelmolekül koordiniert ist. Diese Mitteilung löste eine Kontroverse aus, bei der es vor allem um die Rolle des Lösungsmittelmoleküls ging.

Schleyer et al.<sup>[2]</sup> und Olah et al.<sup>[3]</sup> sehen übereinstimmend die Verbindung als ein Salz des  $[\text{Et}_3\text{Si-Toluol}]^+$ -Arenium-Ions an, also eines  $\sigma$ -Komplexes vom Typ 1. Nach Pauling<sup>[4]</sup> liegt in der von Lambert et al.<sup>[1]</sup> untersuchten Verbindung eine kovalente Bindung zwischen dem Si-Atom und dem *para*-C-Atom des Toluolmoleküls vor – trotz ihres großen Abstands (2.18 Å) –, und ein merklicher Anteil der positiven Ladung des  $\text{Et}_3\text{Si}^+$ -Ions ging auf den aromatischen Ring über. Reed et al.<sup>[5]</sup> erkennen eine kovalente Wechselwirkung zwischen der  $\text{Et}_3\text{Si}$ -Gruppe und dem Toluolmolekül an, schreiben allerdings dem Addukt die Struktur eines  $\pi$ -Komplexes vom Typ 2 mit einem  $\text{sp}^2$ -C-Atom zu und nicht die eines  $\sigma$ -Komplexes vom Typ 1 mit einem  $\text{sp}^3$ -C-Atom.



Es ist schwer zu entscheiden, welche der beiden Strukturen zutrifft; denn die in Kristallstrukturanalysen ermittelten Werte der entsprechenden Parameter (etwa des Winkels  $\text{Si-C}_{\text{para}}$ ) liegen zwischen denen, die man für die ungestörten Ionen 1 und 2 erwartet. Jedoch werden die immanenten Strukturmerkmale der Ionen im Kristallgitter durch ihre Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen beeinflusst. Dies verhindert allgemeingültige Folgerungen und kann auch erklären, warum die kristallogra-

[\*] Prof. F. Cacace, Prof. M. Attinà, Prof. S. Fornarini  
Università di Roma „La Sapienza“  
P. le Aldo Moro, 5, I-00185 Rom (Italien)  
Telefax: Int. + 6/49913-888

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert. Die Autoren danken F. Angelelli und A. Ricci für experimentelle Unterstützung.