

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 dilithierten 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 acide, um mit  $n\text{BuLi}/\text{TMEDA}$  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. Knieße, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4043–4046.
- [6] Kristalldaten von **2b**:  $C_{24}\text{H}_{32}\text{S}_4\text{Si}_4$ ,  $M_r = 561.10$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 631.97(6)$ ,  $b = 1017.05(10)$ ,  $c = 1223.81(10)$  pm,  $\alpha = 104.048(6)$ ,  $\beta = 97.968(8)$ ,  $\gamma = 96.465(8)$ °,  $V = 0.74690(12)$  nm $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 71.073$  pm,  $T = 173$  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**:  $C_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}$ ,  $M_r = 384.62$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$ ,  $a = 700.5(2)$ ,  $b = 1040.1(2)$ ,  $c = 1688.5(3)$  pm,  $\alpha = 73.67(2)$ ,  $\beta = 87.92(2)$ ,  $\gamma = 82.270(14)$ °,  $V = 1.1698(4)$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 71.073$  pm,  $T = 143$  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-Diffraktometer.

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.

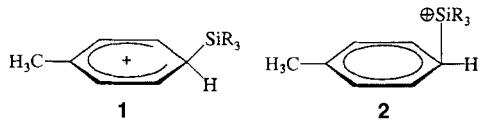
- [7] E. Vogel, P. Röhrlig, M. Sick, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmidler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1651–1654.
- [8] G. P. Crowther, R. J. Sundberg, A. M. Sarapeshkar, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4657–4663.
- [9] L. C. Groenen, J.-D. van Loon, W. Verboom, S. Harkema, A. Casnati, R. Ungaro, A. Pochini, F. Uguzzoli, 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 [1.1.1.1]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 trennt waren.

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

Fulvio Cacace\*, Marina Attinà und  
Simonetta Fornarini

Lambert et al.<sup>[1]</sup> berichteten, daß in festem  $\text{Et}_3\text{SiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  · 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.



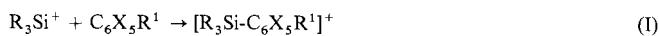
Es ist schwer zu entscheiden, welche der beiden Strukturen zutrifft; denn die in Kristallstrukturanalysen ermittelten Werte der entsprechenden Parameter (etwa des Winkels Si-C-C<sub>para</sub>) liegen zwischen denen, die man für die ungestörten Ionen 1 und 2 erwartet. Jedoch werden die immanenten Strukturmerkmale 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. Angeletti und A. Ricci für experimentelle Unterstützung.

phisch ermittelten Werte nicht mit den Resultaten der theoretischen Berechnungen übereinstimmen, die sich auf einzelne, ungestörte Ionen beziehen, wie sie ausschließlich in der Gasphase anzutreffen sind<sup>[6]</sup>.

Zum Lösen des Problems untersuchten wir mit Radiolysemethoden<sup>[7]</sup> und der FT-ICR-Massenspektrometrie (ICR = Ionencyclotronresonanz) in der Gasphase dieselben  $[R_3Si\text{-Aren}]^+$ -Addukte, die auch in der festen Phase untersucht worden waren<sup>[11]</sup>. Dabei nutzten wir die in Schema 1 gezeigten Reaktionen, in denen B eine gasförmige Base oder ein gasförmiges Nucleophil repräsentiert.



Schema 1. R = Et, iPr; R<sup>1</sup> = X, CX<sub>3</sub>; X = H, D.

Bei Radiolyseexperimenten mit Gasmischungen, deren Hauptbestandteil  $C_3H_8$  ist, werden durch die  $\gamma$ -Strahlung  $i\text{-}C_3H_7^+$ -Ionen gebildet. Diese reagieren mit  $R_3SiH$  zu  $R_3Si^+$ -Ionen, die gemäß Reaktion (I) mit Toluol  $[R_3Si\text{-}C_7H_8]^+$ -Addukte ergeben. Letztere werden im dichten Gas wirksam abgebremst und reagieren nach (II) und/oder nach (III) mit den im System vorhandenen Basen oder Nucleophilen. Hierbei entstehen neutrale Produkte, die mit GC/MS untersucht werden<sup>[7]</sup>. Die Zusammensetzung typischer Systeme und die Produktausbeuten, ausgedrückt durch ihre  $G_{+M}$ -Werte (Zahl der pro 100 eV gebildeten Moleküle), sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wird keine Base zugesetzt, so entstehen nur Cymene, und zwar infolge direkter Alkylierung von Toluol durch  $i\text{-}C_3H_7^+$ ; die Ausbeuten an silylierten Produkten sind hierbei vernachlässigbar. Die Bildung von *meta*- und *para*-Trialkylsilyltoluolen wird nur beobachtet, wenn dem Gas Stickstoffbasen wie  $Et_3N$  oder Pyridin zugefügt wurden.

Tabelle 1. Gasphasen-Trialkylsilylierung von Toluol [a].

$C_3H_8$	Toluol	Partialdrücke/Torr [b]	R	Produktausbeuten ( $G_{+M}$ ) [c]	
				MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SiR <sub>3</sub>	( <i>meta</i> : <i>para</i> ) MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr
615	1.70	Pyridin:0.85	iPr	0.16	(20:80) 0.13
650	1.63	Pyridin:0.36	iPr	0.12	(21:79) 0.13
620	1.80	Pyridin:1.75	iPr	0.16	(20:80) 0.14
650	1.60	Et <sub>3</sub> N:0.78	iPr	0.076	(24:76) 0.23
630	1.68	(iPr) <sub>2</sub> EtN:0.80	iPr	0.038	(34:66) 0.21
620	1.87	—	iPr	0.012	(31:63) 0.34
650	2.07	(MeO) <sub>3</sub> PO:1.01	iPr	0.007	(25:75) 0.30
630	1.10	Pyridin:1.30	Et	0.07	(24:76) 0.15
650	1.40	—	Et	—	— 0.19
670	0.82	Et <sub>3</sub> N:0.79	Et	0.088	(24:76) 0.14

[a] Alle Bestrahlungen wurden bei 80 °C vorgenommen. [b] Alle Systeme enthielten  $R_3SiH$  (10 Torr) und  $O_2$  (10 Torr). [c] Standardabweichung:  $\pm 10\%$ .

Solche Befunde können durch die unvermeidliche Gegenwart sauerstoffhaltiger Nucleophile erklärt werden, die ausschließlich die Desilylierung [Reaktion (II)] fördern<sup>[8]</sup> und damit die Bildung neutraler silylierter Produkte verhindern. Diese Nucleophile sind entweder als zufällige Verunreinigungen vorhanden ( $H_2O$ ), werden bei der Radiolyse gebildet ( $H_2O, CH_2O, CH_3OH, (CH_3)_2CO$  usw.) oder werden absichtlich zugefügt ( $(CH_3O)_3PO$ ). Die Zusage starker Basen wie  $Et_3N$  oder Pyridin hat zwei entgegengesetzte Auswirkungen: Einerseits ermöglichen sie die Bildung

silylierter Produkte durch Deprotonierung [Reaktion (III)]; andererseits fangen sie die geladenen Elektrophile  $i\text{-}C_3H_7^+$  und  $R_3Si^+$  wirksam ab und senken damit die Ausbeuten. Dies erklärt die auffällige Abhängigkeit der Silylierungsausbeuten von der Basenkonzentration. Bei den Bedingungen, wie sie für analoge Radiolyseexperimente typisch sind<sup>[8b-d]</sup>, ist die Ausbeute normalerweise bei Pyridin-Partialdrücken von 0.5–1.5 Torr maximal. Der ionische Charakter des Silylierungsprozesses wird unter anderem durch folgendes deutlich: Die Produktausbeuten sind vernachlässigbar, wenn keine geeignete Base zugefügt wurde, was die Beteiligung von neutralen, radiolytisch gebildeten reaktiven Spezies, z.B. von Radikalen und angeregten Molekülen, ausschließt. Die Radiolysebefunde zeigen, daß zumindest ein Teil der  $[R_3Si\text{-}C_6X_5R^1]^+$ -Addukte mit der Base gemäß Reaktion (III) reagiert; dies ist kennzeichnend für Ionen, die die  $\sigma$ -Komplex-Struktur 1 aufweisen.

In einem typischen FT-ICR-MS-Experiment werden  $Et_3Si^+$ -Ionen durch Ionisierung von  $Et_3SiH$  gebildet und mit  $C_6D_6$ , das durch ein gepulstes Ventil zugeführt wird, umgesetzt. Dabei erhält man für eine allerdings nur kurze Zeitspanne ( $5 \times 10^{-3}$  s) einen Benzol-Partialdruck von rund  $10^{-5}$  Torr, der die teilweise Stoßstabilisierung der  $[R_3Si\text{-}C_6D_6]^+$ -Addukte aus Reaktion (I) ermöglicht<sup>[9]</sup>. Nach dem Entfernen des  $C_6D_6$  werden alle Ionen außer dem Addukt durch wiederholte Radiofrequenzimpulse mit geringer Leistung beseitigt. Dies entspricht einem Isolierungsverfahren, das so schonend und schnell wie möglich ist, um einen Verlust an  $[Et_3Si\text{-}C_6D_6]^+$ -Ionen zu minimieren und deren ungewollte nichtresonante Anregung zu verhindern. Auf diese Weise kann man  $[Et_3Si\text{-}C_6D_6]^+$ -Ionen isolieren, die ausreichend stark abgebremst sind, um kaum zu fragmentieren. Die Reaktion der isolierten  $[Et_3Si\text{-}C_6D_6]^+$ -Ionen mit den in der Zelle vorhandenen neutralen Spezies ( $Et_3SiH, Et_3N$  und Spuren von verunreinigendem Wasser) ergibt ein komplexes Produktgemisch (Abb. 1). Daß die Reaktionen (II) und (III) ablaufen, wird durch den Nachweis ihrer Produkte  $Et_3SiNEt_3^+$  und  $Et_3ND^+$  belegt. Kontrollversuche bewiesen, daß die anderen geladenen Produkte aus Reaktionen von  $Et_3Si^+$  stammen, das aus der Fragmentierung eines kleineren Anteils angeregter  $[Et_3Si\text{-}C_6D_6]^+$ -Addukte hervorging, oder von Reaktionen dieser Addukte mit  $Et_3SiH$ .

Die genannten FT-ICR-MS-Ergebnisse sind bemerkenswert: Erstens machen sie die einzelnen Schritte der Reaktionsfolge (I)–(III) direkt deutlich. Zweitens gewinnt man Informationen über die Struktur, indem man ein allgemeines Kriterium auf die  $[Et_3Si\text{-}C_6D_6]^+$ -Addukte anwendet, dessen Eignung 1988 für den Spezialfall der aromatischen Silylierung bestätigt wurde<sup>[8c]</sup>.

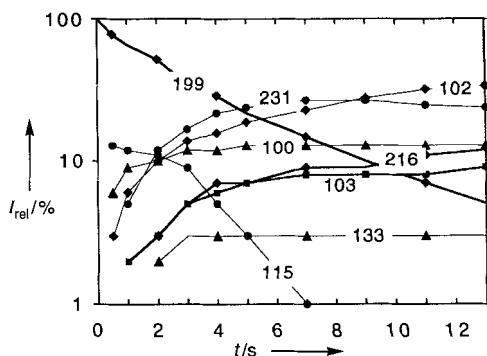


Abb. 1. Die logarithmierten normierten Intensitäten der intensivsten Peaks im ICR-Massenspektrum als Funktion der Reaktionszeit. Gesamtdruck in der Zelle:  $1.5 \times 10^{-8}$  Torr,  $Et_3N$ -Partialdruck:  $4 \times 10^{-9}$  Torr. Temperatur: 300 K.  $m/z$ : 199 [ $Et_3SiC_6D_6^+$ ], 100 [ $(Et_3N-H)^+$ ], 102 [ $Et_3NH^+$ ], 103 [ $Et_3ND^+$ ], 216 [ $Et_3NSiEt_3^+$ ], 133 [ $Et_3SiOH_2^+$ ], 231 [ $Et_3SiEt_3SiH^+$ ].

( $\pi$ -Komplexe wie **2** reagieren ausschließlich unter Ligandenaustausch gemäß (II), während  $\sigma$ -Komplexe wie **1** gemäß (II) oder gemäß (III) reagieren können). Nach diesem Kriterium zeigen die FT-ICR-MS-Experimente, daß aus der Reaktion (I) der  $\sigma$ -Komplex **1** hervorgehen muß, weil  $D^+$  von  $[Et_3Si-C_6D_6]^+$  auf  $Et_3N$  übertragen wird. Die ebenfalls beobachtete Übertragung von  $Et_3Si^+$  kann auf die Gegenwart des  $\pi$ -Komplexes **2** zurückgeführt werden und/oder darauf, daß das Addukt **1** nicht nur gemäß (III), sondern auch gemäß (II) reagiert.

Wir schließen aus alldem, daß die Isolierung silylierter neutraler Produkte bei den Radiolyseexperimenten und die mit der FT-ICR-Massenspektrometrie gewonnenen Informationen über den Mechanismus die Existenz des  $\sigma$ -Komplexes **1** überzeugend belegen. Dieser Befund ist für die gegenwärtige Diskussion über die Struktur von  $[R_3Si-Aren]^+$ -Addukten bedeutsam, denn die Gasphase ist das einzige Medium, in dem freie Kationen ohne Störung durch Umgebungseinflüsse existieren können<sup>[8, 10]</sup>. Jedoch widerlegen die hier vorgestellten Ergebnisse die Existenz des  $\pi$ -Komplexes **2**, etwa im Gleichgewicht mit dem entsprechenden  $\sigma$ -Komplex **1** nicht.

## Experimentelles

Die Gasproben für die Radiolyseexperimente wurden in verschlossenen Glasgefäßen nach bekannten Verfahren [7] mit Chemikalien der handelsüblichen p.a.-Reinheit angesetzt.  $Et_3SiH$ ,  $iPr_3SiH$ ,  $(MeO)_3PO$ ,  $Et_3N$ ,  $iPr_2NEt$ , Pyridin, Toluol,  $[D_6]Toluol$ , Benzol und  $[D_6]Benzol$  stammten von Aldrich Chimica und  $CH_4$ ,  $C_3H_8$  sowie  $O_2$  von Matheson Gas Products. Die Bestrahlungen wurden in Cyclohexan bei  $80^\circ C$  in einer  $^{60}Co-220-\gamma$ -Zelle von Nuclear Canada durchgeführt, wobei die Gesamtdosis  $1 \times 10^4$  Gy betrug. Die Reaktionsprodukte wurden mit GLC-MS analysiert. Hierbei war das „Fused-silica“-Rohr 50 m lang, hatte einen Innendurchmesser von 0.2 mm und war mit einer 0.5 µm starken Schicht aus vernetztem Methylsilicon beschichtet. Es wurde ein Gaschromatograph 5890 von Hewlett Packard und ein massenselektiver Detektor HP 5970B mit internem Standard ( $PhSiMe_3$ ) zur Kalibrierung verwendet. Die ICR-MS-Experimente wurden mit einem FT-Massenpektrometer Bruker Spectrospin Apex TM 47e durchgeführt, das eine externe Ionenquelle aufwies sowie eine zylindrische „unendliche“ Zelle (60 mm Länge, 60 mm Durchmesser) und einen supraleitenden Magneten mit 4.7 T. Die Kontrollversuche wurden an einem Massenspektrometer EXTREL FTMS 2001 ausgeführt, das mit einem Odissey-Rechner und einer FTMS-Sonde ausgerüstet war.

Eingegangen am 9. Mai,  
ergänzte Fassung am 24. November 1994 [Z 6918]

**Stichworte:** Arenkomplexe · Gasphasenchemie · Massenspektrometrie · Silyl-Kationen

- [1] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. C. Huffman, *Science* **1993**, *260*, 1917; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *ibid.* **1994**, *263*, 984.
- [2] P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1471.
- [3] G. A. Olah, G. Rasul, X.-Y. Li, H. A. Bucholz, G. Sandford, G. K. S. Prakash, *Science* **1994**, *263*, 983.
- [4] L. Pauling, *Science* **1994**, *263*, 983.
- [5] a) C. A. Reed, Z. Xie, R. Bau, A. Benesi, *Science* **1993**, *262*, 402; b) C. A. Reed, Z. Xie, *ibid.* **1994**, *263*, 986.
- [6] Beispielsweise beträgt der C-Si-C-Winkel in der  $Et_3Si$ -Gruppe in **1**,  $R = Et$ , nicht  $120^\circ$ , wie man für ein freies  $Et_3Si^+$ -Ion erwartet, sondern laut Kristallstrukturanalyse im Mittel nur  $114^\circ$ . Diese Abweichung wurde auf die Wechselwirkung des Ions mit dem „entfernten“ Toluolmolekül zurückgeführt; siehe Lit. [1].
- [7] Eine Übersicht über Prinzipien und Anwendungen der Radiolysetechnik findet man bei F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215.
- [8] a) C. M. Wojtyniak, J. A. Stone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *74*, 59; b) S. Fornarini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1314; c) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, R. Gabrielli, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *84*, 17; d) M. E. Crestoni, S. Fornarini, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6929.
- [9] Reaktion (I) ist merklich exotherm:  $\Delta H^\circ = -100.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Addition von  $(CH_3)_3Si^+$  an Benzol und  $-111.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Addition an Toluol; siehe Lit. [8a].
- [10] M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1094.

## Synthesen und Strukturen von $RbC(SiMe_3)_3$ und $CsC(SiMe_3)_3 \cdot 3.5 C_6H_6$ : ein eindimensionaler ionischer und ein molekularer Festkörper\*\*

Colin Eaborn, Peter B. Hitchcock, Keith Izod und J. David Smith\*

Über die Strukturen von Alkylrubidium- und Alkylcaesium-Verbindungen ist nur wenig bekannt<sup>[1, 2]</sup>. Die nicht solvatisierten Methylverbindungen kristallisieren im ionischen NiAs-Strukturtyp und enthalten pyramidale  $Me^+$ -Ionen<sup>[11]</sup>. Pentamethyldiethylentriamin(pmdta)-Derivate wie  $MR(pmdta)$  bilden lineare Polymere ( $R = CPh_3$ ,  $M = Rb$ ,  $Cs$ )<sup>[3]</sup> oder Dimere ( $R = CH(SiMe_3)_2$ ,  $M = Rb$ )<sup>[4]</sup>, und die gelben Tris(trimethylsilyl)silyl-Verbindungen kristallisieren als dimere Toluol-Solvate<sup>[5]</sup>.

Wir berichten hier über Tris(trimethylsilyl)methylrubidium **1** und -caesium **2**, die durch Metallierung von  $HC(SiMe_3)_3$  mit



nunmehr einfach zu erhaltenden Methylmetall-Derivaten<sup>[1]</sup> (in situ hergestellt nach der leicht veränderten Originalsynthese<sup>[6]</sup> aus Methylolithium und den etherlöslichen Alkalimetall-2-ethylhexoxiden) synthetisiert wurden. Obwohl beide Verbindungen extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Wir bestimmten zuerst die Struktur der Cs-Verbindung **2**, die als gelbes Benzol-Solvat  $2 \cdot 3.5 C_6H_6$  anfiel. Die Ergebnisse<sup>[7]</sup> zeigen,

daß an jedes  $Cs^+$ -Ion das zentrale Kohlenstoffatom des jeweils benachbarten Anions (Abb. 1) und drei Benzolmoleküle  $\eta^6$  in einer quasi-tetraedrischen Anordnung koordiniert sind; zusätzlich liegen noch unkoordinierte Benzolmoleküle in der Festkörperstruktur vor. Benzol wird im Vakuum leicht abgegeben, was darauf hindeutet, daß es schwach gebunden ist. Die  $Cs-C1$ -Bindung in  $2 \cdot 3.5 C_6H_6$  ist fast ebenso lang wie die entsprechende in  $CsCPh_3 \cdot pmdta$  (334.8(4) pm)<sup>[3]</sup>, und die Abstände vom  $Cs$ -Ion zu den C-Atomen der Benzolringe (im Mittel 381(2) pm) ähneln denen in den Toluol-Solvaten  $CsSi(SiMe_3)_3$ .

1.5 PhMe (durchschnittlich 380(2) pm)<sup>[5]</sup> und  $Cs[Al_7O_6Me_{16}] \cdot 3$  PhMe (364–394 pm)<sup>[8]</sup>. Die Abstände vom  $Cs$ -Ion zu den Mittelpunkten der Benzolringe sind mit durchschnittlich 358 pm etwas kürzer. Der mittlere  $Si-C1-Si$ -Winkel (117.3(5) $^\circ$ ) ist wesentlich größer als der Idealwert für Tetraeder. Dies zeigt, daß

[\*] Dr. J. D. Smith, Prof. C. Eaborn, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. K. Izod  
School of Chemistry and Molecular Sciences  
University of Sussex  
GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 273/677-196

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.