

die nur wegen der Beschränkungen der STM-Methode von denen der reinen Enantiomere ununterscheidbar wären.

Die Autokorrelationsmethode wurde zur Berechnung der Elementarzellenparameter der Monoschichtkristalle benutzt, die sich aus enantiomerenreinem und racemischem **1** gebildet hatten. Die Drift der Sondenspitze sorgte oftmals dafür, daß „aufwärts“ gesammelte Datensätze gestreckt waren, während „abwärts“ gesammelte komprimiert wurden (oder umgekehrt). Um diesen Effekt auszugleichen, wurden, wann immer möglich, aufeinanderfolgende „aufwärts“ und „abwärts“ gesammelte Daten benutzt, und ihre Elementarzellenparameter wurden gemittelt. Nur solche paarweise gemittelten Werte wurden in der weiteren Analyse verwendet.

Bei jedem Material (den beiden Enantiomeren und dem Racemat) wurden mehr als hundert Bildpaare gemittelt. Die Elementarzellen der beiden Enantiomere und des Racemats waren im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich<sup>[12]</sup>. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß das Racemat bei der Adsorption auf Graphit ein zweidimensionales Konglomerat enantiomerer Monoschicht-Kristalle bildet, die identisch sind mit jenen, die aus den reinen Enantiomeren erhalten werden. Dies entspricht den Ergebnissen von Nassoy et al.<sup>[13]</sup>, die die Röntgenbeugung im streifenden Einfall benutzten, um zu zeigen, daß die Elementarzellen von Monoschichten aus D-, L- und racemischem Myristoylalanin identisch sind. Diese Autoren konnten aber am Racemat keine Domänen auflösen und auch keine Strukturabbildungen mit molekularer Auflösung erhalten.

Wir haben die STM genutzt, um Monoschichten zu untersuchen, die aus dem jeweiligen reinen Enantiomer und dem Racemat eines chiralen Stoffes bestanden. Die reinen Enantiomere bildeten Monoschicht-Kristalle, die im STM chirale zweidimensionale Bilder ergaben, wobei die enantiomeren Moleküle reproduzierbar enantiomorphe Bilder lieferten. Das Racemat bildete Monoschicht-Kristalle, die beide Chiralitäten „in 2D“ zeigten; die Abbildungen der Domänen waren nicht von denen der enantiomerenreinen Stoffe zu unterscheiden. Dies ist ein starkes Argument dafür, daß das Racemat ein zweidimensionales Konglomerat enantiomerenreiner Monoschicht-Kristalle auf der Graphitoberfläche bildet.

Eingegangen am 2. November 1995 [Z 8521]

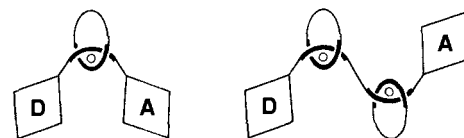
**Stichworte:** Chiralität · Flüssigkristalle · Rastertunnelmikroskopie · Symmetrie

- [1] L. Pasteur, C. R. *Hebdomadaire Séances Acad. Sci.* **1848**, 26, 535–539.
- [2] R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, 310, 47–49.
- [3] R. Viswanathan, J. A. Zasadzinski, D. K. Schwartz, *Nature* **1994**, 368, 440–443.
- [4] C. J. Eckhardt, N. M. Peachey, D. R. Swanson, J. M. Takacs, M. A. Khan, X. Gong, J.-H. Kim, J. Wang, R. A. Uphaus, *Nature* **1993**, 362, 614–616.
- [5] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119–1125.
- [6] I. Weissbuch, M. Berfeld, W. Bouwman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leizerowitz, Poster, präsentiert auf dem 7. International Symposium on Chiral Discrimination (ISCD 7), Jerusalem; *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [7] Die Synthese und die neuartigen ferroelektrischen und Flüssigkristalleigenschaften von **1** werden an anderer Stelle beschrieben werden. Die enantiomeren angereicherten Verbindungen wurden aus (R)- und (S)-2-Octanol hergestellt (Aldrich, >99% ee).
- [8] W. O. Saxton, J. Frank, *Ultramicroscopy* **1977**, 2, 219–227.
- [9] F. Stevens, D. J. Dyer, D. M. Walba, *Langmuir*, **1996**, 12, 436–440.
- [10] D. P. E. Smith, H. Hörber, C. Gerber, G. Binnig, *Science* **1989**, 245, 43–45.
- [11] D. M. Walba, F. Stevens, D. C. Parks, N. A. Clark, M. D. Wand, *Science* **1995**, 267, 1144–1147.
- [12] Mit der Autokorrelationsmethode wurden für die Verbindungen **1** die folgenden mittleren Elementarzellenabmessungen erhalten: (S)-**1**: [0] = 1.61 ± 0.06 nm, [1] = 3.16 ± 0.14 nm, Winkel = 88 ± 6°; (R)-**1**: [0] = 1.65 ± 0.08 nm, [1] = 3.17 ± 0.13 nm, Winkel = 88 ± 6°; (rac)-**1**: [0] = 1.60 ± 0.06 nm, [1] = 3.08 ± 0.12 nm, Winkel = 87 ± 6°.
- [13] P. Nassoy, M. Goldmann, O. Bouloussa, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 457–460.

## Mehrkomponenten-Molekülsysteme aus Porphyrinen und Kupfer(I)-Komplexen: simultane Synthese von [3]- und [5]Rotaxanen\*\*

Nathalie Solladié, Jean-Claude Chambron, Christiane O. Dietrich-Buchecker und Jean-Pierre Sauvage\*

Verbindungen mit mehreren Porphyrineinheiten sind für die Nachahmung einiger Struktur- und Funktionseigenschaften der bei der Photosynthese relevanten Reaktionszentren besonders interessant<sup>[1]</sup>. Aber auch als Synthesebausteine für Verbindungen mit neuartigen Strukturen und Topographien, wie Catenane<sup>[2–4]</sup> und Rotaxane<sup>[5]</sup>, wurden Porphyrine verwendet. So wird beim Prototyp der von uns synthetisierten Rotaxane mit endständigen Porphyringruppen<sup>[6]</sup> ein zentraler Kupfer(I)-Komplex von zwei 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin(dpp)-Gruppen koordiniert, von denen die eine Bestandteil eines Ringes und die andere Bestandteil einer Kette ist, auf die der Ring aufgefädelt ist (Schema 1, links). Diese dpp-Gruppe trägt an einem Ende ein Gold(III)-Porphyrin als Elektronenacceptor (A) und am anderen ein Zink(II)-Porphyrin als Elektronendonator (D). Vom angeregten Singulettzustand von D findet eine sehr schnelle photoinduzierte Elektronenübertragung zu A mit einem ausgeprägten „Superaustausch“-Beitrag vom zentralen Kupfer(I)-Komplex statt<sup>[7]</sup>.



Schema 1. Schematische Darstellung eines [2]- (links) und eines [3]Rotaxans (rechts) mit jeweils unterschiedlichen endständigen Porphyringruppen, von denen eine als Elektronenacceptor (A) und die andere als Elektronendonator (D) fungiert.

Will man die Lebensdauer des Zustands mit Ladungstrennung erhöhen, so ist es naheliegend, den Abstand zwischen A und D zu vergrößern und dabei die starke Kopplung zwischen beiden aufrecht zu erhalten. Wir hofften, daß eine schnelle Elektronenübertragung von D auf A auch dann noch ablaufen würde, wenn man die Zahl der Cu<sup>I</sup>-koordinierenden Ringe zwischen den endständigen Porphyringruppen erhöht, wobei die Rückübertragung des Elektrons vom Redoxprodukt A<sup>–</sup> auf D<sup>+</sup> dann allerdings deutlich verlangsamt sein sollte.

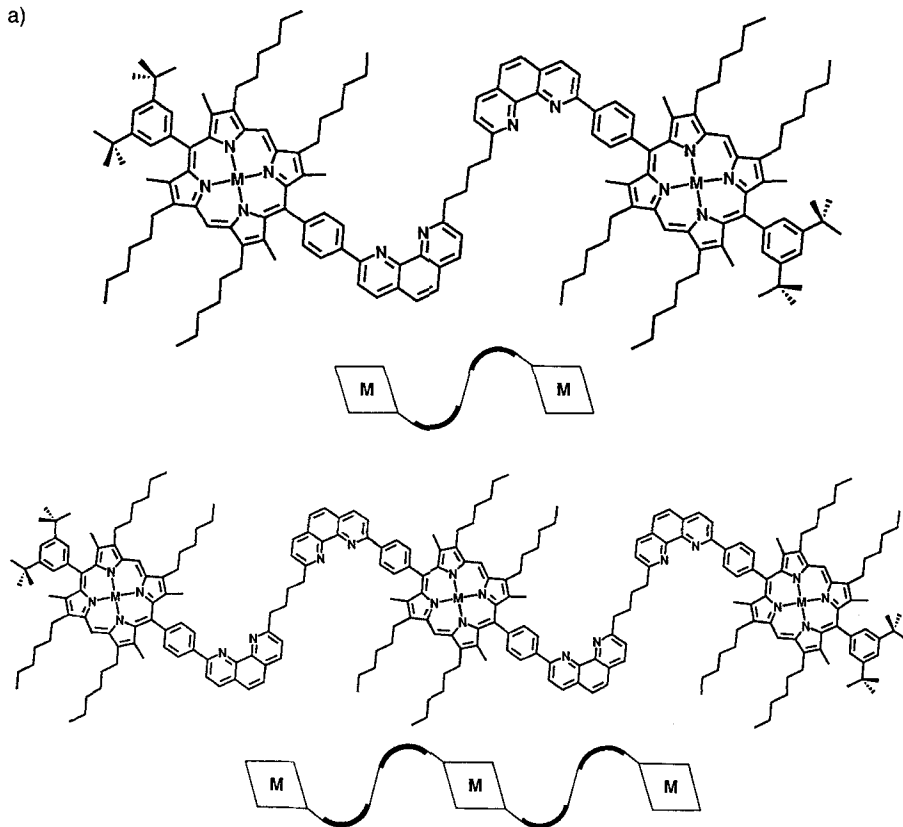
Wir berichten hier über die Synthese eines [3]Rotaxans, dessen organisches Grundgerüst dem im Schema 1, rechts dargestellten ähnelt, und die eines [5]Rotaxans, das unerwarteterweise zusammen mit dem [3]Rotaxan entsteht. Das [5]Rotaxan enthält eine zentrale und zwei endständige Porphyrineinheiten im offenkettigen Teil, auf den vier Ringe aufgefädelt sind (Schema 2).

Die linearen Ketten der [5]Rotaxane **3**<sup>4+</sup> und **4**<sup>4+</sup> enthalten drei Porphyrine, die nicht wie bei einigen anderen interessanten Beispielen für Verbindungen mit mehreren Porphyrineinheiten<sup>[8–12]</sup> direkt miteinander verknüpft, sondern jeweils durch

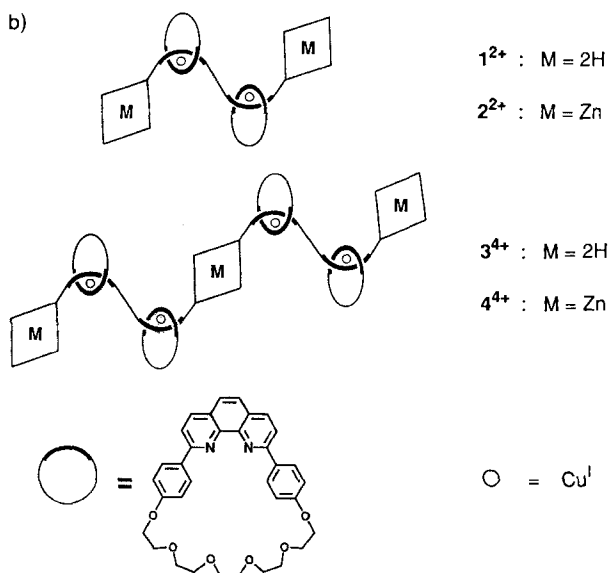
[\*] Dr. J.-P. Sauvage, N. Solladié, Dr. J.-C. Chambron, Dr. C. O. Dietrich-Buchecker  
Laboratoire de Chimie Organo-Minérale, UA 422 au CNRS  
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur  
F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88607312

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom CNRS unterstützt. N. S. dankt dem Bildungsministerium für ein Stipendium (MRE). Wir danken Dr. R. Graff sowie Herrn J.-D. Sauer für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau A. Dupont-Gervais sowie Dr. A. Van Dorsselaer für die Aufnahme der ES-Massenspektren.

a)



b)



Schema 2. a) Strukturformeln der Molekülstränge, die bei der hier beschriebenen Rotaxansynthese aufgebaut wurden; b) schematisiert dargestellte Strukturen der [3]- und [5]Rotaxane **12<sup>+</sup>** und **22<sup>+</sup>** bzw. **34<sup>+</sup>** und **44<sup>+</sup>**. Die Porphyringruppen sind durch Rauten symbolisiert. Man beachte, daß der für das Auffädeln eingesetzte Ring 30gliedrig ist.

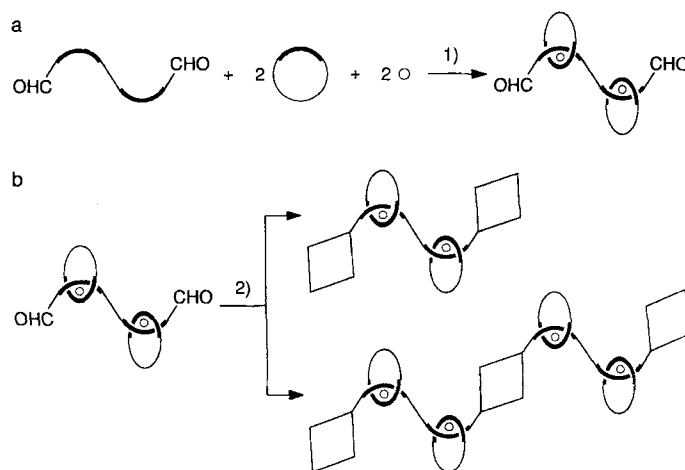
einen langen, multifunktionellen Spacerbaustein voneinander getrennt sind. Bemerkenswert ist die Länge der zentralen Kette: Sie enthält 83 Atome und wäre in der gestreckten Konformation etwa 60 Å lang.

Die Synthesestrategie basiert auf der Auffädelung von zwei Ringen auf einen zentralen Strang, der zwei chelatisierende Bausteine enthält. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Koordination des Kupfer(I)-Atoms durch die dpp-Chelatliganden<sup>[13]</sup>.

Über geeignete funktionelle Gruppen an den Enden des zentralen Strangs können dann die endständigen Porphyringruppen angebunden werden (Schema 3). Wie bereits mit ähnlichen Verbindungen gezeigt wurde<sup>[13]</sup>, kann der Auffädelungsschritt (Schema 3a) quantitativ verlaufen. Im zweiten Schritt (Schema 3b) werden entweder nur endständige Porphyringruppen (oberer Reaktionsweg in Schema 3b) oder sowohl endständige als auch verbrückende Porphyrineinheiten gebildet (unterer Reaktionsweg in Schema 3b).

1,10-Phenanthrolin wurde in THF unter Argon bei 0 °C mit dem an C-4 lithiierten 2,2-Dimethylpropan-1,3-diyl-geschützten Benzaldehyd<sup>[14]</sup> umgesetzt. Analog zu einem klassischen Verfahren<sup>[15]</sup> wurde nach Hydrolyse und Oxidation mit MnO<sub>2</sub> reines **5** in 71 % Ausbeute erhalten. Die Umsetzung von **5** mit 1,4-Dilithiobutan<sup>[16]</sup> unter ähnlichen Bedingungen lieferte **6**, das nach Abspaltung der Schutzgruppen den Dialdehyd **7** gab (73 % bezogen auf **5**). Die difunktionelle kettenförmige

Verbindung **7** ist leicht in Grammengen zugänglich. Der Makrocyclus **8** ist einer der in unserer Arbeitsgruppe am vielseitigsten eingesetzten Synthesebausteine<sup>[17]</sup>. Zur Auffädelung (Schema 3, a) wurden zunächst [Cu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und **8** in äqui-



Schema 3. Strategie für den Aufbau von Polyrotaxanen mit endständigen Porphyringruppen. a) Edukt ist ein Dialdehyd mit zwei Phenanthrolin-Koordinationsstellen in der Kette; der Ring bindet beim Auffädelungsprozeß (1) auch das Metall (kleiner Kreis). Wir gehen davon aus, daß der Auffädelungsschritt spontan verläuft und keine weiteren Reagentien nötig sind. b) Die Porphyringruppen werden mit geeigneten Reagentien eingeführt (2). Im Prinzip läßt sich die Reaktion so steuern, daß entweder hauptsächlich endständige oder sowohl endständige als auch verbrückende Porphyrineinheiten gebildet werden.

molarem Verhältnis gemischt und dann bei Raumtemperatur 0.5 Äquivalente **7**, gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN, zugegeben. Dabei entsteht das Kation **9<sup>2+</sup>** in quantitativer Ausbeute, wie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch gezeigt wurde. Es wurde mit dem 2,2'-

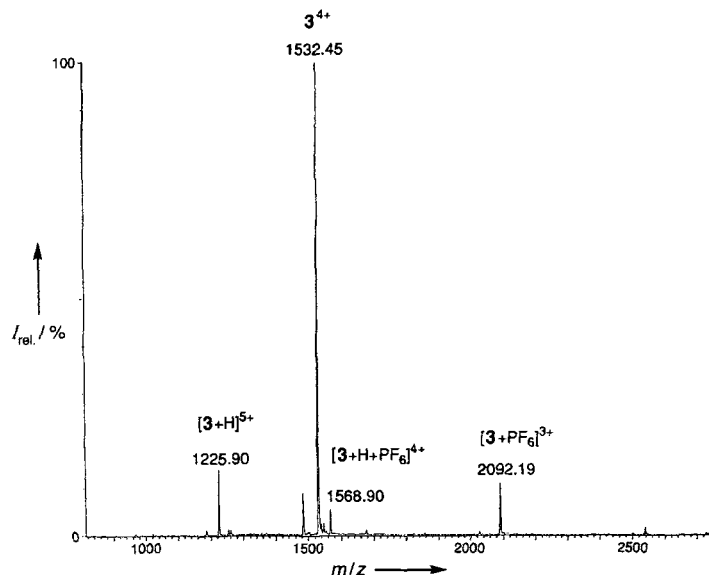
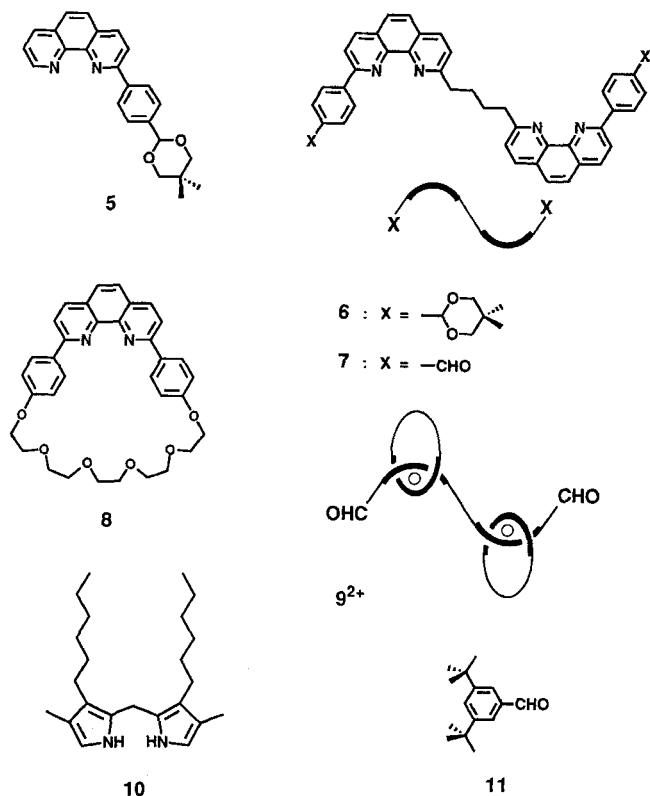


Abb. 1. ES-Massenspektrum von  $3^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$  ( $M_r = 6711.78$ ). Die Messung wurde mit einem VG-BioQ-Dreifach-Quadrupolmassenspektrometer im  $m/z$ -Bereich bis 4000 durchgeführt (VG Bio Tech Ltd., Altrincham, Großbritannien). Die Beschleunigungsspannung ( $V_0$ ) [21] wurde zu 20 V gewählt, um Fragmentierungen zu vermeiden. Eine Lösung der Probe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit einer Pumpe bei einer Fließgeschwindigkeit von  $5 \mu\text{L min}^{-1}$  kontinuierlich in das Massenspektrometer gegeben.

Methylendipyrrol **10**<sup>[18]</sup> und 3,5-Di-*tert*-butylbenzaldehyd **11**<sup>[19]</sup> unter Reaktionsbedingungen umgesetzt, die ursprünglich von Lindsey et al.<sup>[20]</sup> beschrieben wurden und auch bei der Synthese anderer aufgefädelter Kupfer(I)-Komplexe gewählt wurden<sup>[4, 6]</sup>. Die Bausteine **9**<sup>2+</sup>, **10** und **11** wurden im Verhältnis 1:10:8 bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  umgesetzt. Die erhaltenen Porphyrinogen-Intermediate wurden mit Chloranil oxidiert und die Produkte durch wiederholte Säulenchromatographie getrennt. Dabei wurde  $1^{2+} \cdot 2\text{PF}_6^-$  in einer Ausbeute von 34% erhalten, was überraschend hoch ist, wenn man bedenkt, daß zwei Porphyrine mehr oder weniger gleichzeitig gebildet werden müssen. Außerdem wurde  $3^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$  rein isoliert (8%). Die neuen Verbindungen wurden durch hochauflösende <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und durch Elektrospray-Massenspektrometrie (ES-MS) charakterisiert. Abbildung 1 zeigt das repräsentative ES-Massenspektrum des [5]Rotaxans  $3^{4+} \cdot 4\text{PF}_6^-$ .

Will man bei diesen Polyraxanen eine gerichtete, lichtinduzierte Elektronenübertragung erreichen, so muß man die Moleküle unsymmetrisch machen, z. B. indem man die Porphyrin-einheiten selektiv metalliert. Vermutlich sind auch die Kupfer(I)-Komplexe an Energie- und Elektronenübertragungen beteiligt. Erste Emissionsmessungen ergaben, daß die Fluoreszenz des metallfreien und des Zinkporphyrins relativ stark durch die Kupfer(I)-Komplex-Gruppen gelöscht wird.

### Experimentelles

**9**<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: Bei Raumtemperatur wurden unter Argon 2 Äquiv. des Salzes  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+ \text{PF}_6^-$ , gelöst in Acetonitril, zu einer gerührten Lösung von 2 Äquiv. **8** in Dichlormethan gegeben. Die Mischung wird wegen der Bildung von  $[\text{Cu} \cdot \text{8} \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2]^+ \text{PF}_6^-$  augenblicklich orangefarben. Nach 20 min bei Raumtemperatur wurde eine Lösung des Bisphenanthrolins **7** (1 Äquiv.) in Dichlormethan zugegeben, worauf die Lösung sofort eine dunkelrote Farbe annahm. Nach ca. 12 h Rühren bei Raumtemperatur unter Argon wurde das Lösungsmittel entfernt und **9**<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (**7**·(**8**)<sub>2</sub>·(Cu<sup>+</sup>)<sub>2</sub>) als Rohprodukt in quantitativer Ausbeute erhalten.

**1**<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und **3**<sup>4+</sup> · 4PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: 0.398 g **9**<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (0.18 mmol), 0.32 g (1.47 mmol) **11** und 0.627 g (1.83 mmol) **10** wurden in 180 mL Dichlormethan gelöst. Dann wurden

vier Tropfen Trifluoressigsäure zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur unter Argon ca. 12 h gerührt. Nach Zugabe von Chloranil (1.39 g, 5.65 mmol) wurde das Reaktionsgemisch 1.5 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit 80 mL 10proz. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Die organische Phase (200 mL) wurde dreimal mit Wasser gewaschen, ca. 12 h mit 200 mL einer 6.5proz. KPF<sub>6</sub>-Lösung gerührt, erneut zweimal mit Wasser gewaschen und zur Trockne eingengt. Der Rückstand (1.1 g) wurde mehrfach säulenchromatographisch an Aluminiumoxid aufgearbeitet. Elution mit Methanol/Dichlormethan (1/200) lieferte reines **1**<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (240 mg, 34%), mit Methanol/Dichlormethan (3/200) erhielt man reines **3**<sup>4+</sup> · 4PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (50 mg, 8%).

**1**<sup>2+</sup> · 2PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: dunkelroter Feststoff; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10.16 (s, 4H), 9.08 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 8.67 (d, 2H,  $J$  = 8.3 Hz), 8.49 (d, 2H,  $J$  = 9.0 Hz), 8.46 (d, 4H,  $J$  = 8.3 Hz), 8.23 (d, 2H,  $J$  = 9.0 Hz), 8.22 (d, 2H,  $J$  = 8.2 Hz), 8.00 (s, 4H), 7.96 (d, 4H,  $J$  = 8.2 Hz), 7.89 (d, 4H,  $J$  = 1.7 Hz), 7.86 (s, 2H), 7.71 (d, 4H,  $J$  = 7.9 Hz), 7.56 (d, 4H,  $J$  = 8.0 Hz), 7.26 (d, 8H,  $J$  = 8.6 Hz), 7.25 (d, 2H,  $J$  = 8.1 Hz), 6.11 (d, 8H,  $J$  = 8.6 Hz), 3.97 (t, 8H,  $J$  = 7.7 Hz), 3.87 (s, 8H), 3.78 (t, 8H), 3.72 (m, 16H), 3.56–3.51 (m, 16H), 2.46 (s, 12H), 2.19 (q, 8H,  $J$  = 7.8 Hz), 2.04 (q, 8H,  $J$  = 7.8 Hz), 1.75 (m, 20H), 1.71 (s, 12H), 1.51 (s, 36H), 1.51 (m, 16H), 1.40 (m, 16H), 0.95 (t, 12H,  $J$  = 7.3 Hz), 0.92 (t, 12H,  $J$  = 7.3 Hz), 0.36 (t, 4H), – 2.61 (br.s, 2H), – 2.70 (br.s, 2H); FAB-MS:  $m/z$  (%): 3896.8 (5)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 3750.2 (75)  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ , 3037.4 (100)  $[\text{M} - 2\text{PF}_6 - 8 - 2\text{H}]^+$ .

**3**<sup>4+</sup> · 4PF<sub>6</sub><sup>-</sup>: dunkelroter Feststoff; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 10.16 (s, 4H), 10.06 (s, 2H), 9.08 und 9.07 (2d, 4H,  $J$  = 8.2 Hz), 8.68 und 8.67 (2d, 4H,  $J$  = 8.0 Hz), 8.49 (d, 4H,  $J$  ≈ 10.2 Hz), 8.47 (d, 8H,  $J$  ≈ 8.6 Hz), 8.24 und 8.23 (2d, 4H,  $J$  ≈ 9.3 Hz), 8.22 und 8.21 (2d, 4H,  $J$  ≈ 8.7 Hz), 8.01 (s, 8H), 7.97 und 7.96 (2d, 8H,  $J$  = 8.2 Hz), 7.89 (d, 4H,  $J$  = 1.8 Hz), 7.85 (t, 2H,  $J$  = 1.7 Hz), 7.70 (d, 8H,  $J$  = 8.0 Hz), 7.56 (d, 4H,  $J$  = 7.8 Hz), 7.51 (d, 4H,  $J$  = 7.8 Hz), 7.25 und 7.24 (2d, 16H,  $J$  = 8.5 Hz), 7.24 (verdeckt, 4H), 6.11 und 6.10 (2d, 16H,  $J$  = 8.5 Hz), 3.97 (t, 8H,  $J$  = 7.8 Hz), 3.87 (s, 16H), 3.71 (m, 48H), 3.54 (m, 32H), 2.46 (s, 12H), 2.19 (q, 8H,  $J$  = 7.6 Hz), 2.02 (m, 16H), 1.74 (m, 32H), 1.71 (s, 12H), 1.68 (s, 12H), 1.54 (m, 24H), 1.50 (s, 36H), 1.41 (m, 24H), 0.92 (m, 36H), 0.32 (t, 8H), – 2.62, – 2.72 und – 2.84 (3 br.s, 6H); ES-MS:  $m/z$  (%): 1532.51 (100)  $[\text{M} - 4\text{PF}_6]^+$ .

Eingegangen am 23. Oktober 1995 [Z 8492]

**Stichworte:** Elektronentransfer · Kupferverbindungen · Makrocyclen · Porphyrinoide · Rotaxane

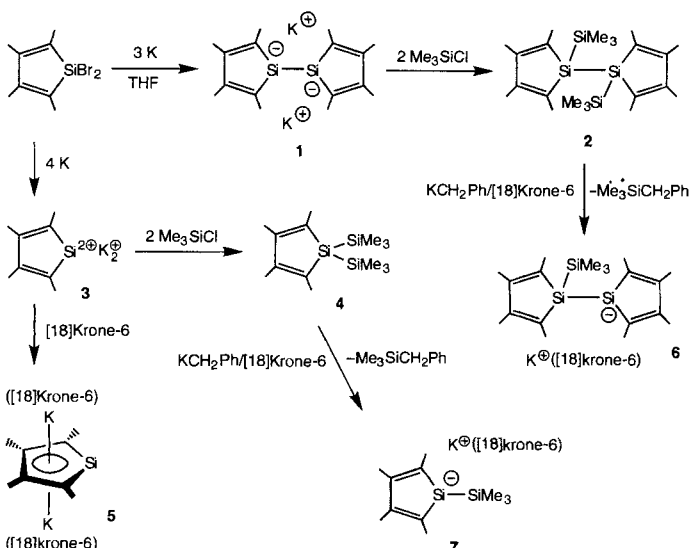
[1] Für einige repräsentative und weitere, andere Beispiele siehe: J. P. Collman, C. M. Elliott, T. R. Halbert, B. S. Tovrog, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 18; A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6227; D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, L. Leggett, S. Lin, J. M. DeGraziano, R. M. Hermant, D. Nicodem, P. Craig, G. R. Seely, R. A. Nieman, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7926; X. Zhou, K. Shing Chan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1994**, 2493.

- [2] M. J. Gunter, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 1163; M. J. Gunter, D. C. R. Hockless, M. R. Johnston, B. W. Shelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4810.
- [3] M. Momenteau, F. LeBras, B. Looock, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3289.
- [4] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 340.
- [5] P. R. Ashton, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, M. R. Johnston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1128; H. W. Gibson, M. K. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 843.
- [6] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12378.
- [7] J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6109, 7419.
- [8] T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3054.
- [9] M. J. Crossley, P. L. Burn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1569.
- [10] H. L. Anderson, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 972.
- [11] J. L. Sessler, V. Capuano, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2287; *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1134.
- [12] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9759.
- [13] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 801; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Solladié, A.-M. Albrecht-Gary, M. Meyer, *New J. Chem.* **1995**, 19, 409.
- [14] J. A. Marshall, G. A. Flynn, *Synth. Commun.* **1979**, 9, 123.
- [15] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 5291; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, P. Maltèse, C. Pascard, J. Guilhem, *New J. Chem.* **1992**, 16, 931.
- [16] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 1739; J. X. McDermott, J. F. White, G. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6529.
- [17] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5091; *Tetrahedron* **1990**, 46, 503.
- [18] R. Young, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 898.
- [19] M. S. Newman, L. F. Lee, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 4468.
- [20] J. S. Lindsey, H. C. Hsu, I. C. Schreiman, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4969.
- [21] A. P. Bruins, T. R. Covey, J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1987**, 59, 2642.

## Silolyl-Anionen und Silol-Dianionen: Struktur von $[K([18]krone-6)]_2[C_4Me_4Si^{2-}]^{**}$

William P. Freeman, T. Don Tilley\*, Glenn P. A. Yap und Arnold L. Rheingold\*

Silolyl-Anionen  $[C_4R_4SiR']^-$  standen unlängst im Mittelpunkt experimenteller<sup>[1, 2]</sup> und theoretischer Untersuchungen<sup>[3, 4]</sup>. Die Studien befaßten sich mit der Charakterisierung struktureller und chemischer Eigenschaften der neuen  $\pi$ -Elektronensysteme, die zu einem gewissen Grad aromatisch sein könnten. Theoretische Untersuchungen deuten auf eine merkliche Delokalisierung des Elektronensystems im „freien“ Anion  $C_4H_4SiH^-$  hin. Die von Hong und Boudjouk erhaltenen NMR-Daten der Li- und Na-Derivate von  $[Ph_4C_4Si(tBu)]^-$  in THF deuten auf eine Delokalisierung negativer Ladung im Ring hin<sup>[2]</sup>. Wir haben kürzlich über den Metallkomplex  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ru\{\eta^5-C_4Me_4SiSi(SiMe_3)_3\}]$  berichtet, der, wie NMR-spektroskopisch gezeigt wurde, eine deutliche Elektrendelokalisierung im  $C_4Si$ -Ring aufweist<sup>[5]</sup>.



Schema 1. Darstellung der Silolyl-Anionen und des Silol-Dianions.

Dem Bericht über die Erzeugung des Silol-Dianions  $C_4Ph_4Si^{2-}$  von Joo und Mitarbeitern folgten mehrere Untersuchungen, die sich mit den Eigenschaften derartiger Verbindungen befaßten und mit ihrem Einsatz als Zwischenprodukte bei der Synthese von Silol-Derivaten<sup>[6]</sup>. Solche Verbindungen weisen zumindest eine gewisse Delokalisierung der negativen Ladung im Fünfring auf, wie anhand tieffeldverschobener  $^{29}Si$ -NMR-Signale festgestellt wurde<sup>[6b, c]</sup>. West et al. beschrieben kürzlich das Dilithiumderivat  $[Li(THF)_2][Li(THF)_3][\eta^5, \eta^1-C_4Ph_4Si]$ , dessen C-C-Abstände in der  $C_4Si$ -Einheit gleich sind, was für eine Struktur mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem spricht<sup>[6d]</sup>. Rechnungen stützen diese Ansicht<sup>[6d, 7]</sup>. Schleyer et al. haben für das „freie“ Silol-Dianion  $C_4H_4Si^{2-}$  eine hohe Aromatizität vorausgesagt, und bei den entsprechenden Dilithium-, Dinatrium- und Dikaliumsalzen sollten die Alkalimetallzentren  $\eta^5$  an beide Seiten des Ringes gebunden sein<sup>[7]</sup>. Wir berichten hier über ein Silol-Dianion dieses Typs, welches isoelektronisch zu Tetramethylthiophen ist und einen aromatischen  $C_4Me_4Si^{2-}$ -Ring hat.

Die Reduktion von  $C_4Me_4SiBr_2$ <sup>[8]</sup> mit drei Äquivalenten Kalium in THF ergibt eine Lösung des Dianions 1 (Schema 1). Dies wurde durch nachträgliches Abfangen in einer Reaktion mit  $Me_3SiCl$  zum entsprechenden Tetrasilan 2 nachgewiesen, welches in Form farbloser Kristalle in 60 % Ausbeute isoliert wurde. Eine ähnliche Reaktionsfolge wurde von Hong et al. zur Darstellung von  $C_4Ph_4Si(SiMe_3)_2-Si(SiMe_3)_2C_4Ph_4$ <sup>[6b]</sup> angewendet. Bei der Reduktion von  $C_4Me_4SiBr_2$  mit vier Äquivalenten Kalium in THF entstanden Lösungen des Dianions 3 (Schema 1), welches durch Reaktion mit  $Me_3SiCl$  in das bekannte Silol 4<sup>[6c]</sup> überführt wurde. Diese Reduktion ergibt in Gegenwart von [18]Krone-6 den Komplex 5. Dieser wurde durch langsames Eindiffundieren von Pentan über die Gasphase in eine THF-Lösung von 5 in kristalliner Form erhalten.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 5 im Kristall<sup>[9]</sup>. Die nur wenig alternierenden Bindungslängen im  $C_4Si$ -Ring ( $C(25)-C(26) = 1.40(1) \text{ \AA}$ ;  $C(27)-C(28) = 1.38(1) \text{ \AA}$ ;  $C(26)-C(27) = 1.44(1) \text{ \AA}$ ) sind in Einklang mit einer beträchtlichen Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems. Rechnungen von Schleyer et al. weisen darauf hin, daß in  $C_4H_4Si^{2-}$  die C-C-Abstände noch ähnlicher sein sollten<sup>[7]</sup>. Im Vergleich dazu sind die Unterschiede der C-C-Bindungslängen in den Silolen  $C_4Ph_4SiCl_2$  ( $1.35(1) \text{ \AA}$ ;  $1.54(1) \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup>,  $C_4Me_4SiCl_2$  ( $1.356(4) \text{ \AA}$ ;  $1.515(6) \text{ \AA}$ )<sup>[6c]</sup> und  $C_4Ph_4SiMe_2$  (durchschnittlich  $1.36 \text{ \AA}$ ;  $1.51 \text{ \AA}$ )<sup>[10]</sup> dagegen

[\*] Prof. Dr. T. D. Tilley, W. P. Freeman  
Department of Chemistry  
University of California, Berkeley  
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)  
Telefax: Int. + 510/642-8940

Prof. Dr. A. L. Rheingold, G. P. A. Yap  
Department of Chemistry  
University of Delaware  
Newark, DE 19716 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Greg Mitchell für hilfreiche Diskussionen und Prof. P. von R. Schleyer für einen Vorabdruck des Manuskriptes von Lit. [7].