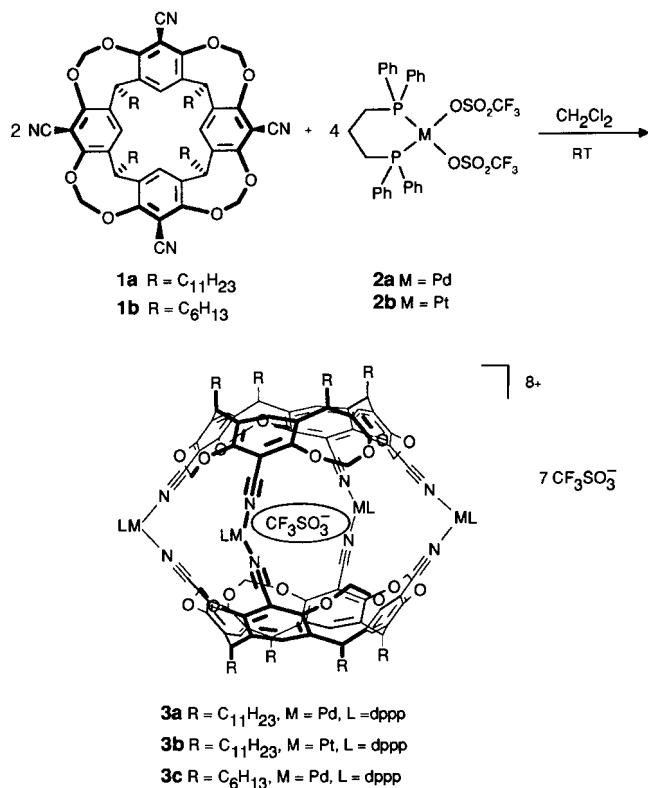


**Stichworte:** Festkörperstrukturen · Mikroporosität · Molekularsiebe · Zeolith-Analoga

- [1] T. Loiseau, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1994**, *111*, 416; J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 639; A. M. Chippindale, R. I. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2453; W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 691; S. Natarajan, J.-C. P. Gabriel, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **1996**, 1415.
- [2] M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweizer, J. Zubietta, J. L. Dye, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 43, zit. Lit.
- [3] M. Wallau, J. Patarin, I. Widmer, P. Caillat, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1994**, *14*, 402.
- [4] V. Shoemaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *234*, 63.
- [5] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature* **1989**, *337*, 146.
- [6] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
- [7] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, T. E. Martin, G. D. Stucky, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 175; W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, M. M. Eddy, T. E. Martin, G. D. Stucky, *ibid.* **1992**, *2*, 1127; T. Song, M. B. Hursthouse, J. Chen, J. Xu, K. M. A. Malik, R. H. Jones, R. Xu, J. M. Thomas, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 679; X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 243.
- [8] C. Baerlocher, W. M. Meier, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 1853.
- [9] P. R. Rudolph, C. Saldarriaga-Molina, A. Clearfield, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 6122.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXS86 User Guide, Universität Göttingen.
- [11] D. J. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, CRYSTALS User Guide, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford.
- [12] L. J. Pearce, C. K. Prout, D. J. Watkin, CAMERON User Guide, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford.

mit der Struktur **3**, die aus zwei Tetracyanocavitanden aufgebaut sind, welche über vier quadratisch planare  $\text{Pd}^{\text{II}}$ - oder  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe verknüpft sind. Für diese äußerst effiziente Selbstorganisation ist die Präorganisation des Cavitanden von essentieller Bedeutung. Wir synthetisierten daher einen rigid, methylenverbrückten Cavitanden mit passenden Donoratomen in der erforderlichen räumlichen Anordnung. Die Käfigverbindungen **3a–c** wurden durch einfaches Mischen von **1a,b** mit **2a,b** im korrekten 1:2-Verhältnis bei Raumtemperatur in Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder Aceton (in denen die Käfige stabil sind) erhalten (Schema 1).



Schema 1. Selbstorganisation von Pd- und Pt-Käfigmolekülen.  $\text{L} = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphino)propan}$  (dppp).

## Metallinduzierte Selbstorganisation von Cavitanden zu Käfigmolekülen\*\*

Paola Jacopozzi und Enrico Dalcanale\*

*In memoriam Gerhard Mann*

Die polymakrocyclischen Käfigmoleküle bilden eine äußerst interessante Klasse organischer Moleküle mit außergewöhnlichen Wirt-Gast-Eigenschaften.<sup>[1]</sup> So kann der begrenzte Raum innerhalb von Carceranden und Hemicarceranden als neuartige Stoffphase betrachtet werden, in der sich Reaktivität,<sup>[2]</sup> Stereoisomerie<sup>[3]</sup> oder photochemische und -physikalische Eigenschaften<sup>[4]</sup> der Gastmoleküle von denen in der kondensierten Phase unterscheiden.

Bislang wurden Käfigmoleküle in erster Linie durch Knüpfung kovalenter Bindungen aufgebaut;<sup>[5]</sup> die Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken ist eine gangbare Alternative.<sup>[6]</sup> Die metallinduzierte Selbstorganisation, die für die Herstellung von Helicaten, Netzen, Kästen und anderen anorganischen Multikomponenten-Strukturen weithin genutzt wird,<sup>[7]</sup> ist für die Bildung molekulärer Käfige selten eingesetzt worden. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist der dreikernige  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Käfig von Fujita et al., dessen kationischer Komplex nur in Gegenwart eines spezifischen Gastmoleküls in hoher Ausbeute aggregiert.<sup>[8]</sup> Wir berichten hier über die quantitative Selbstorganisation von stabilen, großen Organopalladium- und Organoplatin-Käfigmolekülen

In allen Fällen wurden die Käfigverbindungen unmittelbar und als einzige nachweisbare Produkte gebildet, Oligomere traten nicht auf; bei einem 1:1-Verhältnis von **1** und **2** wurde ein Gemisch aus der Käfigverbindung und dem freien Cavitanden **1** erhalten (Abb. 1). Auch wenn die Metallkomplex-Vorläuferverbindung im Überschuss eingesetzt wurde, lag nach der Selbstorganisation lediglich die erwartete Käfigverbindung sowie nicht-umgesetztes **2** vor. Darüber hinaus wurde der Selbstorganisationsprozeß auch FT-IR-spektroskopisch verfolgt: Die Bande der Nitrilstreckschwingung tritt bei höheren Wellenzahlen auf als die des freien Cavitanden.

Die Käfigverbindungen wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-, FT-IR-spektroskopisch, ESI-massenspektrometrisch sowie durch Dampfphasenosmometrie (VPO, vapor phase osmometry) charakterisiert. Die hohe Symmetrie der Moleküle ( $D_{4h}$ ) wird besonders durch die sehr einfachen  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren deutlich. In den ESI-Massenpektronen der drei Käfigverbindungen treten intensive  $[\text{M} - 2\text{CF}_3\text{SO}_3]^{2+}$ -Peaks auf sowie  $[\text{M} - 3\text{CF}_3\text{SO}_3]^{3+}$ -Peaks; hingegen konnten die Molekülpeaks nicht ermittelt werden, da die relativen Molekülmassen außerhalb des Meßbereichs des Massenspektrometers lagen.

[\*] Dr. E. Dalcanale, Dr. P. Jacopozzi

Dipartimento di Chimica Organica e Industriale  
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)  
Telefax: Int. + 521/905472

[\*\*] Wir danken Dr. F. Corana (Bracco S. P. A.) für die massenspektrometrischen Analysen und dem Centro Interfacoltà di Misure der Universität Parma für die Nutzung der instrumentellen Ausstattung. Diese Arbeit wurde durch MURST gefördert.

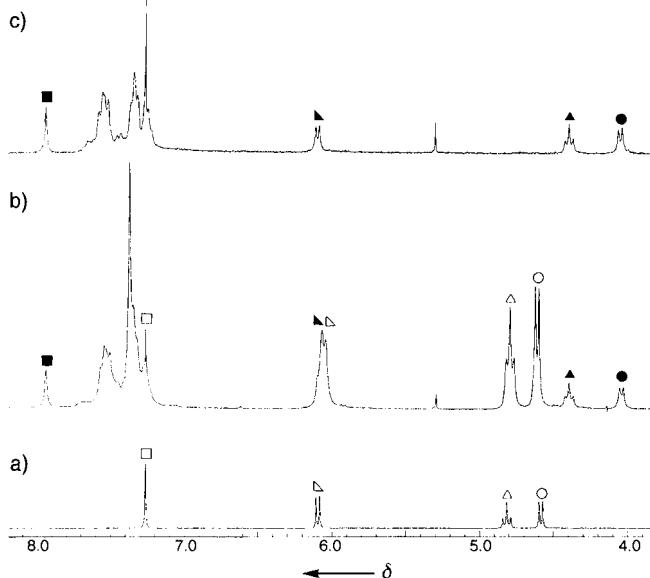


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der metallinduzierten Selbstorganisation von **3a** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C): a) freier Cavitand **1a**; b) **1a** und **2a** im Unterschub; c) **1a** und **2a** im Molverhältnis 1:2. Offene und gefüllte Symbole beziehen sich auf die Signale des freien Cavitanden **1a** bzw. der Käfigverbindung **3a**. Während der Käfigbildung werden die Signale der Protonen der inneren Methylenbücke sowie die der Methinprotonen hochfeldverschoben, die der Aren-Protonen dagegen tieffeldverschoben.

Die VPO von **3a** in Methylenchlorid ergab eine effektive relative Molekülmasse von  $5830 \pm 800$  Da; dieser Wert ist in Einklang mit dem berechneten von 5775 Da.

Die Käfigverbindungen **3a–c** sind sowohl als Feststoff als auch in Lösung stabil. Um die Stabilität in Lösung abzuschätzen, wurde **3a** über Nacht bei 100 °C in Tetrachlorethan aufbewahrt: Die Verbindung konnte unverändert zurückgewonnen werden. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3a** und **3b** in  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  änderten sich nicht im Temperaturbereich von 25 bis 110 °C.

Außerdem wurde untersucht, ob Lösungsmittelmoleküle oder Gegenionen während der Selbstorganisation von den Käfigmolekülen eingeschlossen werden. Ein Einschluß von Lösungsmittelmolekülen konnte allerdings weder  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch noch ESI-massenspektrometrisch festgestellt werden. Interessanterweise treten in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **3a–c** zwei Signale (bei  $\delta = -81$  und  $-75$ ; Integralverhältnis 1:7) auf, ein Hinweis darauf, daß eines der acht Triflat-Gegenionen vom Käfigmolekül eingeschlossen wird. An CPK-Modellen wurde deutlich, daß die äquatorialen Öffnungen der

Tabelle 1. Physikalische und pektroskopische Daten von **3a–c**.

**3a:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.94$  (s, 8 H, ArH), 7.60–7.21 (m, 80 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.07 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$  außen), 4.38 (t,  $J = 8.2$  Hz, 8 H, CH), 4.03 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$  innen), 2.95 (br.s, 16 H,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2$ ), überlappend mit 2.43 (m, 16 H,  $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ), 1.48 (br.s, 16 H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ), 1.34–1.20 (m, 128 H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ), 0.81 (t,  $J = 6.8$  Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 156.4$ , 138.9, 133.3, 132.7, 132.3, 131.2, 129.8, 124.9 (Ar), 124.0 (ArCN), 121.2 ( $\text{CF}_3$ ,  $J = 319$  Hz), 116.9 (Ar), 99.0 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 36.6 (CH), 31.8, 30.2, 29.7, 29.6, 29.5, 29.3, 28.7, 28.4, 28.1 (CH<sub>2</sub>), 22.6, 18.6 ( $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}$ ), 14.0 (CH<sub>3</sub>);  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 10.1$  (br.s);  $^{19}\text{F}$ -NMR (188.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = -78.2$  (21 F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  außerhalb des Käfigs),  $-81.5$  (3 F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  innerhalb des Käfigs); IR (KBr):  $\nu = 2288 \text{ cm}^{-1}$  (CN); ESI-MS:  $m/z: 2738 [M - 2\text{CF}_3\text{SO}_3]^{2+}$ , 1775 [ $M - 3\text{CF}_3\text{SO}_3]^{3+}$ ; VPO ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 5830  $\pm 800$  Da ( $\text{C}_{276}\text{H}_{320}\text{N}_8\text{O}_{40}\text{P}_2\text{F}_{24}\text{S}_8$ ).

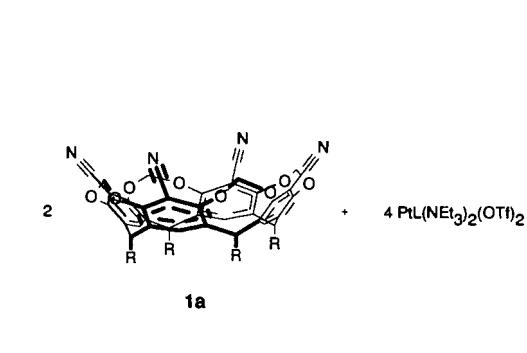
**3b:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.97$  (s, 8 H, ArH), 7.55–7.18 (m, 80 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.15 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$  außen), 4.39 (t,  $J = 8.2$  Hz, 8 H, CH), 3.99 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$  innen), 3.11 (br.s, 16 H,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2$ ), überlappend mit 2.44 (m, 16 H,  $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ ), 1.49 (br.s, 16 H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ), 1.26–1.20 (m, 128 H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8$ ), 0.82 (t,  $J = 6.8$  Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 156.6$ , 138.8, 133.3, 132.5, 132.2, 131.8, 129.8, 129.6 (Ar), 123.8 (ArCN), 121.2 ( $\text{CF}_3$ ,  $J = 319$  Hz), 98.4 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 36.5 (CH), 31.7, 30.0, 29.6, 29.5, 29.4, 29.1, 28.6, 28.3, 28.0 (CH<sub>2</sub>), 21.4, 21.0 ( $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}$ ), 13.9 (CH<sub>3</sub>);  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = -15.7$ ,  $J(\text{Pt},\text{P}) = 3317$  Hz;  $^{19}\text{F}$ -NMR (188.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = -78.1$  (21 F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  außerhalb des Käfigs),  $-81.6$  (3 F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  innerhalb des Käfigs); IR (KBr):  $\nu = 2290 \text{ cm}^{-1}$  (CN); ESI-MS:  $m/z: 2916 [M - 2\text{CF}_3\text{SO}_3]^{2+}$ , 1894 [ $M - 3\text{CF}_3\text{SO}_3]^{3+}$ .

**3c:**  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.94$  (s, 8 H, ArH), 7.52–7.31 (m, 80 H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.07 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$  außen), 4.39 (t,  $J = 8.2$  Hz, 8 H, CH), 4.04 (d,  $J = 7.3$  Hz, 8 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$  innen), 2.99 (br.s, 16 H,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPH}_2$ ), überlappend mit 2.39 (m, 16 H,  $\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ), 1.50 (br.s, 16 H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ), 1.29–1.25 (m, 80 H,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ ), 0.84 (t,  $J = 6.8$  Hz, 24 H, CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 156.9$ , 139.3, 133.7, 133.6, 133.4, 133.1, 132.8, 131.4, 130.0, 129.9, 125.4 (Ar), 124.5 (ArCN), 99.5 ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 36.9 (CH), 32.5, 30.1, 28.8, 28.6, 28.4 (CH<sub>2</sub>), 22.9, 18.7 ( $\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}$ ), 14.2 (CH<sub>3</sub>);  $^{31}\text{P}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 16.7$ ;  $^{19}\text{F}$ -NMR (188.3 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = -76.8$  (21 F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  außerhalb des Käfigs),  $-79.9$  (3 F,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  innerhalb des Käfigs); IR (KBr):  $\nu = 2306 \text{ cm}^{-1}$  (CN); ESI-MS:  $m/z: 2458 [M - 2\text{CF}_3\text{SO}_3]^{2+}$ , 1589 [ $M - 3\text{CF}_3\text{SO}_3]^{3+}$ .

Käfige nicht ausreichend groß sind, als daß das sperrige Triflat-Anion den Käfig verlassen kann.

Durch einen Metall-Liganden-Austausch konnte der Selbstorganisationsprozeß kontrolliert werden (Schema 2). Durch Zugabe von acht Äquivalenten eines konkurrierenden Liganden wie Triethylamin wurde **3b** vollständig zum Cavitand und zu  $[\text{Pt}(\text{dppp})(\text{NEt}_3)_2(\text{OTf})_2]$  abgebaut. Gab man acht Äquivalente Trifluorsulfonsäure in situ zu, wurde der ursprüngliche Platin-Komplex **2b** erhalten, der sofort und quantitativ zum Käfigmolekül reagierte.

Gemäß dieser Ergebnisse ist die metallinduzierte Selbstorganisation eine einfache und bequeme Methode zur Herstellung



Schema 2. Steuerung des Selbstorganisationsprozesses von **3b**. a) 8 Äquiv.  $\text{NEt}_3$ ; b) 8 Äquiv.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , L = dppp.

stabiler, molekularer Käfige aus präorganisierten Vorläuferverbindungen in quantitativer Ausbeute. Gegenwärtig untersuchen wir die Erweiterung dieser Methode auf weitere Käfigmoleküle unter Verwendung anderer Komponenten.

### Experimentelles

Die Tetracyanoliganden **1a–b** wurden nach Lit. [9] ausgehend von den Tetrabromcavitanen [10] hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von **3a–c**:  $[M(dppp)(OTf)_2] \cdot \mathbf{2}$  [11] (0.048 mmol) wurden zu einer Lösung von **1** (0.024 mmol) in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben und die erhaltene Lösung einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man **3a–c** in quantitativer Ausbeute. **3a**: M = Pd, R =  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , grünes Pulver, Schmp. 187 °C (Zers.); **3b**: M = Pt, R =  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , weißes Pulver, Schmp. 250 °C (Zers.); **3c**: M = Pd, R =  $\text{C}_6\text{H}_{13}$ , grünes Pulver, Schmp. 180 °C (Zers.).

Die relative Molekulmasse von **3a** wurde durch VPO bei 35 °C in hochreinem Dichlormethan (Konzentrationen 2, 4 und 8 mM) bestimmt. Bei jeder Konzentration wurden 3 bis 4 Messungen durchgeführt. Eine Eichkurve wurde mit einem langketigen, dodecasubstituierten Cavitand ( $M_r = 3237$  Da) als Standardverbindung durchgeführt.

Eingegangen am 27. September 1996 [Z 9600]

**Stichworte:** Käfigmoleküle · Cavitanden · Selbstorganisation

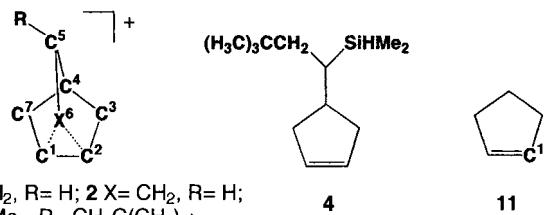
- [1] D. J. Cram, J. M. Cram in *Container Molecules and their Guests, Monographs in Supramolecular Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: J. F. Stoddart), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1994.
- [2] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027.
- [3] P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345–2348.
- [4] A. J. Parola, F. Pina, M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 659–661; F. Pina, A. J. Parola, E. Ferreira, M. Maestri, N. Armaroli, R. Ballardini, V. Balzani, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12701–12703; A. Farrán, K. Deshayes, C. Matthews, I. Balanescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9614–9615.
- [5] Für eine Übersicht über dreidimensionale käfigartige Verbindungen siehe: F. Vögtle, C. Seel, P.-M. Windscheif in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Vögtle), Pergamon, Oxford, 1996, S. 211.
- [6] R. Wyler, J. de Mendoza, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1820–1821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1699–1701; B. C. Hammann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *ibid.* **1996**, *108*, 1425–1427 bzw. **1993**, *35*, 1326–1329.
- [7] P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, 1996, S. 165.
- [8] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72; K. Fujimoto, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2915–2918; M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471.
- [9] C. D. Gutsche, P. F. Pagoria, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5795–5802.
- [10] P. Timmermann, H. Boerriger, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *19*, 167–191.
- [11] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.

### Das 2-Silanorbornylkation – ein intramolekular $\pi$ -stabilisiertes Silylkation\*\*

Hans-Uwe Steinberger, Thomas Müller, Norbert Auner,\* Christoph Maerker und Paul von Ragué Schleyer\*

Professor Günter Szejmies zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir beschreiben hier die Synthese des theoretisch vorhergesagten Silanorbornylkations **1**,<sup>[1]</sup> eines Silicium-Analogons des nichtklassischen 2-Norbornylkations **2**.<sup>[2]</sup> Das intramolekular  $\pi$ -stabilisierte Silylkation **3**, das bei Raumtemperatur auf dem  $\pi$ -Syntheseweg<sup>[3]</sup> durch Hydridtransfer<sup>[4]</sup> aus **4**<sup>[5]</sup> hergestellt wurde, wird weder vom Solvens noch vom Gegenion koordiniert (Schema 1).<sup>[6, 7]</sup>



Schema 1.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von **3** in Toluollösung liegt mit  $\delta = 87.7$  (INEPT; keine kinetische Linienverbreiterung bis  $-20^\circ\text{C}$ ),<sup>[8]</sup> im Bereich für Aren-Silylkationenkomplexe (siehe z. B. Lit.<sup>[9, 10]</sup> für experimentelle und Lit.<sup>[7]</sup> für berechnete Strukturen).  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^2$  in **3** ( $\delta = 153.74$  mit  ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 174$  Hz und  $\delta = 150.52$  mit  ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 174$  Hz) sind bezogen auf das Silan **4** ( $\delta = 130.57$  mit  ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 156$  Hz und  $\delta = 130.41$  mit  ${}^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 156$  Hz) entschirmt; dies ist ein Hinweis auf eine intramolekulare  $\pi$ -Komplexierung des positiv geladenen Siliciumatoms.<sup>[11]</sup>

Ab-initio-Rechnungen<sup>[12]</sup> für Modellverbindungen und deren Benzolkomplexe (**5–10**), optimiert auf dem Dichtefunktional-B3LYP/6-31G\*-Niveau,<sup>[13, 14]</sup> stützen unsere experimentellen Befunde. Die Kationen **5** ( $\text{C}_s$ ) und **6** bilden lokale Minima, und selbst in der unsymmetrischen Verbindung **6** ( $\text{C}_1$ ) sind die  $\text{C}^1\text{-Si}^6$ - und  $\text{C}^2\text{-Si}^6$ -Bindungen nahezu gleich lang (Abb. 1).

Die NLMO/NPA-Bindungsordnungen<sup>[15]</sup> der Si-Me- (0.58) und  $\text{Si}^6\text{-C}^5$ -Bindungen (0.56) sind in **6** wegen polarer Beiträge zur Bindung zwischen dem Siliciumatom und den direkt gebundenen Kohlenstoffatomen signifikant kleiner als 1.0. Die langen  $\text{Si}^6\text{-C}^1/\text{Si}^6\text{-C}^2$ -Bindungen haben mit Bindungsordnungen von 0.28 größeren ionischen Charakter. Die hohe positive Ladung

[\*] Prof. Dr. N. Auner, Dipl.-Chem. H.-U. Steinberger, Dr. T. Müller  
Fachinstitut für Allgemeine und Anorganische Chemie der  
Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. +30/20936966

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Maerker  
Computer-Chemie-Centrum, Institut für Organische Chemie der  
Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde unterstützt von der German-Israelian Foundation (GIF), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für T. M. und Kekulé-Stipendium für C. M.). Wir danken Dow Corning Ltd. (Barry, Großbritannien) für finanzielle Unterstützung und Prof. J. Lambert (Evanston) für einen Vorabdruck von Lit. [22a].