

**Stichworte:** Azoverbindungen · Cyclodextrine · Cyclophane · Rotaxane · Supramolekulare Chemie

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.
- [2] a) N. Yoshida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2249–2256; b) P. Bortolus, S. Monti, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5046–5050; c) A. M. Sanchez, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3446–3451; d) M. Suzuki, H. Takai, K. Tanaka, K. Narita, H. Fujiwara, H. Ohmori, *Carbohydr. Res.* **1996**, *288*, 75–84; e) J. H. Jung, C. Takehisa, Y. Sakata, T. Kaneda, *Chem. Lett.* **1996**, 147–148; f) H. Hirai, N. Toshima, S. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1156–1164.
- [3] Cram et al. sowie Gokel et al. versuchten vergeblich, Azofarbstoff-Rotaxane aus Kronenethern und Diazoniumsalz-Komplexen herzustellen: G. W. Gokel, D. J. Cram, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 481–482; J. R. Beadle, D. M. Dischong, R. K. Khanna, G. W. Gokel, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3935–3944.
- [4] Hydrophobe Wechselwirkungen wurden schon früher zur Rotaxanbildung genutzt: a) S. Anderson, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2075–2078; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1956–1959; b) G. Wenz, *ibid.* **1994**, *106*, 851–870 bzw. **1994**, *33*, 803–822; c) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192–3196; *Nature* **1992**, *356*, 325–327; d) M. Kunitake, K. Kotoo, O. Manabe, T. Muramatsu, N. Nakashima, *Chem. Lett.* **1993**, 1033–1036; e) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197–199; f) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3136–3138; g) R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, *113*, 8188–8190; h) H. Ogino, *ibid.* **1981**, *103*, 1303–1304.
- [5] Negativ-Ionen-ESI-MS-Messungen wurden an einem VG-Bio-Q-Gerät durchgeführt. Wir danken Dr. R. T. Aplin für die Aufnahme der Massenspektren.
- [6] J. Stonehouse, P. Adell, J. Keeler, A. J. Shaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6037–6038; K. Stott, J. Stonehouse, J. Keeler, T.-L. Hwang, A. J. Shaka, *ibid.* **1995**, *117*, 4199–4200. Die selektive DPFGE-Pulsesequenz wurde mit einem 180°-Gauß-Puls der Dauer 40 oder 80 ms und einem 1-ms-Gradienten (5:5:8:8 Gcm<sup>-1</sup>) durchgeführt. Es wurden Mischzeiten bis zu 200 ms verwendet, wobei alle auftretenden NOE-Effekte negativ waren.
- [7] 3e wurde nach Literaturvorschrift synthetisiert: S. B. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5410–5419.
- [8] Aggregationskonstanten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in D<sub>2</sub>O bei 298 K in einem Konzentrationsbereich von 10<sup>-2</sup>–10<sup>-5</sup> M ermittelt.
- [9] Einige photochemisch interessante Rotaxane wurden untersucht: a) D. B. Aabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Fréchet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12012–12020; b) N. Solladie, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 957–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 906–909; c) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275–5291; d) J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1993**, *115*, 6109–6114; e) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *ibid.* **1992**, *114*, 193–218.

## Friedel-Crafts- $\beta$ -Silylvinylierungen\*\*

Masahiko Yamaguchi,\* Yoshiyuki Kido, Akio Hayashi und Masahiro Hirama

Die Friedel-Crafts-Reaktion ist eine wichtige Methode zur Umwandlung von aromatischen C-H- in C-C-Bindungen. Während Friedel-Crafts-Alkylierungen und -Acylierungen in der organischen Synthese häufig verwendet werden, sind entsprechende Vinylierungen noch nicht geeglückt. Versuche zur Vinylierung mit Ethin oder Vinylhalogeniden lieferten Polymere, 1,1-Diaryl-

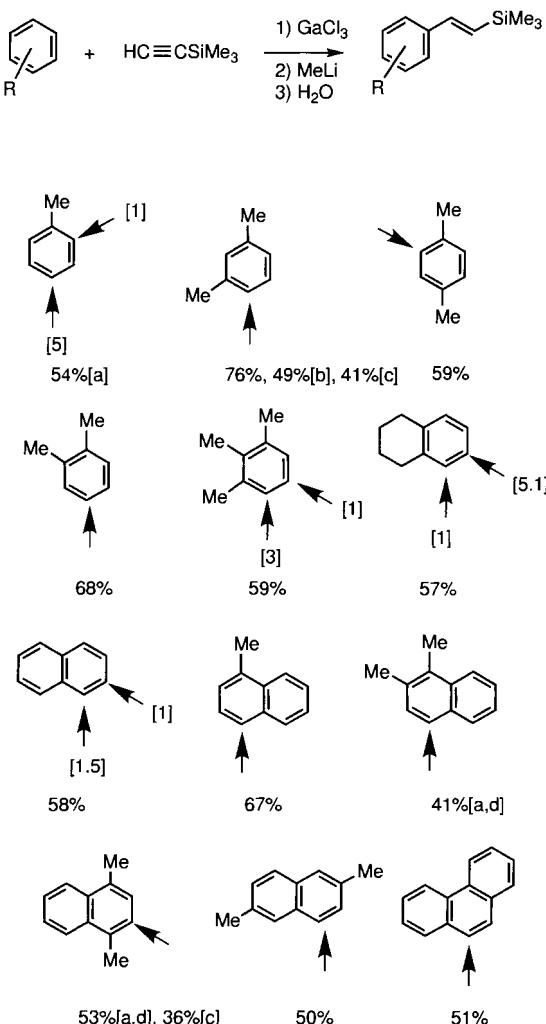
[\*] Prof. Dr. M. Yamaguchi, Y. Kido  
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University  
Aoba, Sendai 980-77 (Japan)  
Telefax: Int. + 22/217-6811

Dr. A. Hayashi, Prof. Dr. M. Hirama  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University, Sendai (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert (Grant-in-Aid-Nr. 07554065 und 08404050). Wir danken Shin-Etsu Chemicals Co. Ltd. für eine großzügige Spende an Siliciumreagentien.

ethane und andere Verbindungen, sogar wenn die Arene in großem Überschuß vorlagen.<sup>[1]</sup> Dies liegt daran, daß die vinylierten Produkte unter den Reaktionsbedingungen instabil sind. Sogar bei 2-Propenylierungen wurden die gewünschten Produkte nur in sehr niedrigen Ausbeuten erhalten, und es entstanden viele weitere Produkte.<sup>[2]</sup> Die niedrige Effizienz, mit der die elektrophile Spezies gebildet wird, könnte ein weiterer Grund dafür sein, daß elektrophile Vinylierungen fehlschlugen. Wir berichten hier über die GaCl<sub>3</sub>-vermittelte Friedel-Crafts-(E)- $\beta$ -Silylvinylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese Reaktion, eine direkte C<sub>2</sub>-Olefinierung von Arenen,<sup>[3]</sup> verläuft über neuartige Organogallium-Intermediate.

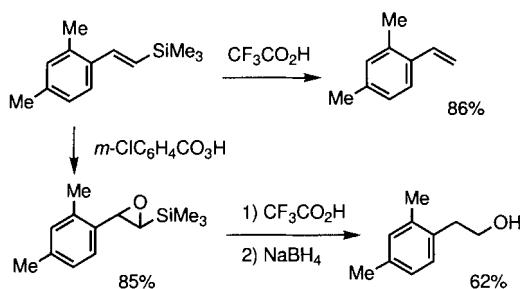
Ein aromatischer Kohlenwasserstoff (1 Moläquiv.) wurde in Gegenwart von GaCl<sub>3</sub> (3 Äquiv.) in einem Gemisch aus Dichlormethan und Methylcyclohexan bei –78 °C mit Trimethylsilylacetylen (3 Äquiv.) umgesetzt. Nach 30 Minuten wurde in Diethylether gelöstes Methylolithium (9 Äquiv.) zugegeben, worauf das (E)-[ $(\beta$ -Trimethylsilyl)vinyl]aren nach wässriger Aufarbeitung erhalten wurde (Schema 1). Die C-C-Bindung bildete sich am  $\beta$ -Kohlenstoffatom von Silylacetylen, das Produkt ist laut <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung (E)-konfiguriert. Mit nur je einem Äquivalent Silylacetylen und GaCl<sub>3</sub> war



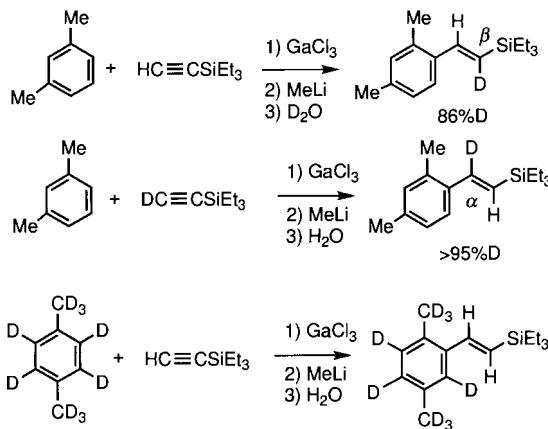
Schema 1. GaCl<sub>3</sub>-vermittelte  $\beta$ -Silylvinylierungen von Arenen. Die Reaktionsstellen der Ausgangsverbindungen sind durch Pfeile markiert; die relative Regioselektivität ist jeweils in eckigen Klammern angegeben. [a] Gaschromatographisch bestimmte Ausbeute. [b] Lösungsmittel Chlorbenzol. [c] Molares Verhältnis GaCl<sub>3</sub>:Acetylen:Arene = 1.0:1.0:1.0. [d] Molares Verhältnis GaCl<sub>3</sub>:Acetylen:Arene = 2.0:2.0:1.0.

die Ausbeute niedriger. Der Regioselektivität der aromatischen Substitution zufolge wird das Aren elektronophil angegriffen,<sup>[4]</sup> was mit der niedrigen Reaktivität von Chlorbenzol in Einklang ist, das als Lösungsmittel verwendet werden kann. Auch sterische Faktoren sind wichtig. So reagierte 2,6-Dimethylnaphthalin an C-4 statt an der reaktivsten Position (C-1), und aus Naphthalin wurden beträchtliche Mengen an der 2-vinylierten Verbindung erhalten. Die elektrophile Spezies bei dieser Reaktion scheint recht sperrig zu sein. Anders als bei bereits beschriebenen Friedel-Crafts-Vinylierungen und -Alkenylierungen<sup>[1, 2]</sup> muß bei dieser Reaktion das Aren nicht im Überschub verwendet werden, weshalb auch nichtflüchtige polycyclische Arene  $\beta$ -silylvinyliert werden können, ohne daß eine große Menge an nichtumgesetzter Ausgangsverbindung aufwendig abgetrennt werden muß. Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen bildeten sich divinylierte Produkte und Isomere nur in geringer Menge. Triethylsilyl- und *tert*-Butyldimethylsilylacetylen reagierten analog mit *m*-Xylol zu den entsprechenden Produkten in Ausbeuten von 54 bzw. 52 %. 1-Methylnaphthalin reagierte mit  $\text{GaCl}_3$  und Ethin bei  $-78^\circ\text{C}$  in 30 Minuten vollständig unter Bildung einer polymeren Verbindung. Die Silylgruppe verhindert also, daß die Olefingruppe der Produkte Nebenreaktionen eingeht.

Die ( $\beta$ -Silylvinyl)arene sind nützliche Zwischenstufen bei der Synthese vieler aromatischer Verbindungen (Schema 2). So konnte die Trimethylsilylgruppe mit Trifluoressigsäure unter Bildung des unsubstituierten Vinylarens entfernt werden, und die Epoxidierung mit saurer Aufarbeitung lieferte einen Aryl-acetaldehyd,<sup>[5]</sup> der zum Arylethanol reduziert werden konnte.



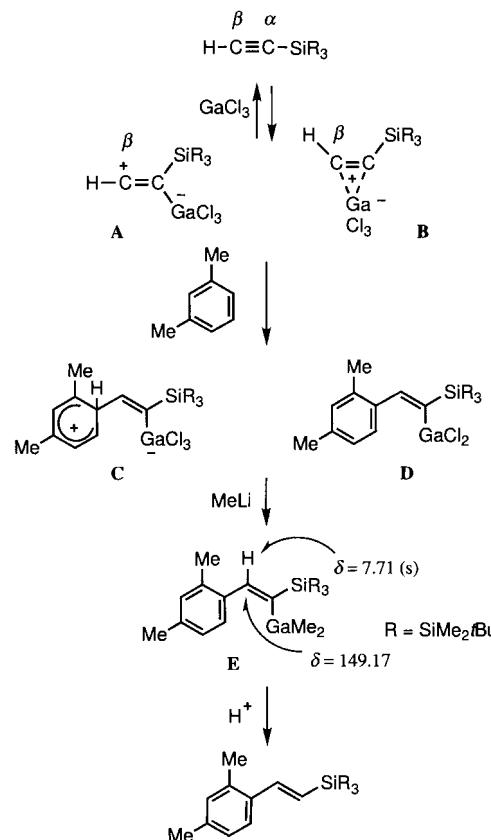
Die Verwendung von  $\text{GaCl}_3$ <sup>[6]</sup> ist bei diesen  $\beta$ -Silylvinylierungen entscheidend: Andere Lewis-Säuren ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ), Protonensäuren ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HCl}$ ) sowie feste (heterogene) Säuren (Na-Montmorillonit, Sn-Montmorillonit, Montmorillonit K10) waren nicht wirksam. Dichlormethan und Chlorbenzol sind die besten Lösungsmittel, da sie Arene bei niedrigen Temperaturen lösen. Das vor dem Abbruch durch Wasser zugegebene Methylolithium kann durch Methylmagnesiumbromid oder Diethylzink ersetzt werden. Die Ausbeuten hängen aber stark von den Aufarbeitungsbedingungen ab, wenn man auf die Zugabe der Organometallverbindung vor der Aufarbeitung verzichtet. Wurde nach Methylolithium  $\text{D}_2\text{O}$  zugegeben, wurde das ( $\beta$ -Silylvinyl)aren am  $\beta$ -C-Atom der Olefingruppe deuteriert (Schema 3). Derartige Deuterierungen fanden nicht statt, wenn das Olefin mit Methylolithium und anschließend mit  $\text{D}_2\text{O}$  in Gegenwart von oder ohne  $\text{GaCl}_3$  umgesetzt wurde. Dies kann mit der Bildung eines ( $\beta$ -Gallio- $\beta$ -silylvinyl)arens erklärt werden. Methylolithium reagiert wahrscheinlich mit der  $\text{GaCl}_3$ -Gruppe zu einer  $\text{GaMe}_2$ -Gruppe, die die Protonierung des Organogalliumintermediats erleichtert. Verwendete man ein deuteriertes Silylacetylen, wurde das  $\alpha$ -C-Atom deute-



Schema 3.  $\text{GaCl}_3$ -vermittelte  $\beta$ -Silylvinylierungen von Arenen mit deuterierten Ausgangsverbindungen oder Reagentien.

riert. Die Olefingruppe wurde mit  $[\text{D}_{10}]p$ -Xylol als Substrat nicht deuteriert.

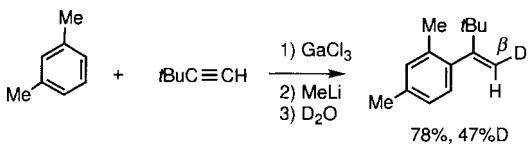
Das elektrophile Vinylierungsreagens ist äußerst reaktiv, wie an der schnellen Reaktion bei niedrigen Temperaturen deutlich wird, ohne daß das Aren im Überschub verwendet werden muß. Vermutlich entsteht ein Komplex aus  $\text{GaCl}_3$  und dem Silylacetylen. Mit der Bildung eines Vinylkations durch Protonierung des Silylacetylen mit  $\text{HGaCl}_4$  können die Ergebnisse der Deuterierungsexperimente nicht erklärt werden. Durch Zugabe von 2,6-Di(*tert*-butyl)-4-methylpyridin (0.3 Äquiv.) wird die Reaktion nicht unterdrückt. Der Mechanismus kann daher wie folgt formuliert werden (Schema 4): Das aktivierte Silylacetylen – wahr-



Schema 4. Vorschlag für den Mechanismus der  $\text{GaCl}_3$ -vermittelten  $\beta$ -Silylvinylie rung von *m*-Xylol.

scheinlich das offene Vinylkation **A** oder das verbrückte Kation **B** – wird von *m*-Xylol am  $\beta$ -C-Atom angegriffen. Das resultierende Organogalliumintermediat, das  $\beta$ -Gallio-( $\beta$ -silylvinyl)-arenium-Ion **C** oder das ( $\beta$ -Gallio- $\beta$ -silylvinyl)aren **D**, wird unter Bildung von **E** methyliert, aus dem durch Protonierung das ( $\beta$ -Silylvinyl)aren entsteht. Das Intermediat **E** wurde NMRspektroskopisch nachgewiesen ( $[D_8]$ THF): Das Olefinproton liefert ein Singulett bei  $\delta = 7.71$ , das bei Zugabe von Wasser verschwindet. Die (*Z*)-Konfiguration wurde durch NOE-NMR-Messungen bestimmt.

$\text{GaCl}_3$  vermittelt sowohl die Alkenylierung als auch die  $\beta$ -Silylvinylierung. Aus *tert*-Butylacetylen und *m*-Xylol erhielt man in Gegenwart von  $\text{GaCl}_3$  nach Aufarbeitung mit Methylolithium und  $\text{D}_2\text{O}$   $\beta$ -deuteriertes  $\alpha$ -(*tert*-Butyl)styrol (Schema 5). Da die



Schema 5.  $\text{GaCl}_3$ -vermittelte Alkenylierung vom *m*-Xylol mit *tert*-Butylacetylen.

Reaktion mit  $[D_{10}]p$ -Xylol nicht zur Deuterierung der Olefingruppe führte, muß der Mechanismus der Alkenylierung der  $\beta$ -Silylvinylierung ähneln. Die Regioselektivität kann eher auf das Vermögen der Substituenten zurückgeführt werden, die intermediären elektrophilen Kationen stabilisieren zu können, als auf sterische Gründe. Die Stabilisierung des  $\beta$ -Kations durch die Silylgruppe<sup>[7]</sup> ist in den Intermediaten **A** und **B** sehr ausgeprägt, während die *tert*-Butylgruppe das  $\alpha$ -Kation stabilisiert. Bemerkenswert ist, daß *tert*-Butylacetylen eine *trans*- und Silylacetylen eine *cis*-Addition eingehen; der Ursprung dieser Stereoselektivität ist derzeit allerdings unklar. Durch  $\beta$ -Silylgruppen stabilisierte Vinylkationen sind seit einigen Jahren von großem Interesse;<sup>[8]</sup> die Reaktivität, besonders die Bildung der C-C-Bindung, wurde aber wegen der raschen Desilylierung zu Acetylenen kaum untersucht. Die elektrophile Aktivierung von Silylacetylenen führt im allgemeinen zur Substitution.<sup>[7]</sup> Daher ist es bemerkenswert, daß die C-C-Bindungsbildung am  $\beta$ -siliciumstabilisierten Vinylkation unter Bildung von Additionsprodukten abläuft. Die Chemie dieses elektrophilen, extrem reaktiven Vinylierungsreagens verspricht somit sehr interessant zu sein.

$\text{GaCl}_3$  vermittelt die  $\text{C}_2$ -Olefinierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Silylacetylen über neuartige Organogalliumintermediate. Organogalliumverbindungen haben in der organischen Synthese viel weniger Aufmerksamkeit erfahren als Organoaluminiumverbindungen,<sup>[9]</sup> obwohl beide Verbindungsklassen ein Element der Gruppe 13 aufweisen. Die starke Aktivierung von  $\pi$ -Elektronen-Verbindungen durch  $\text{GaCl}_3$  ist ein neuartiger vielversprechender Ansatz in der Organogalliumchemie.

## Experimentelles

Unter Argon wurden 3.0 mL einer 1.0 M Lösung von  $\text{GaCl}_3$  in Methylcyclohexan bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 107 mg (1.0 mmol) *m*-Xylol in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Nach Zugabe von 295 mg (3.0 mmol) in 1.0 mL Methylcyclohexan gelöstem Trimethylsilylacetylen wurde die Mischung 30 min gerührt. Man fügte 6.5 mL einer 1.4 M Lösung von Methylolithium in Diethylether zu und rührte weitere 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$ . Nach gewöhnlicher, wäßriger Aufarbeitung wurden 155 mg (76%) (*E*)-1-[*(2*-Trimethylsilyl)ethenyl]-2,4-dimethylbenzol erhalten.

Eingegangen am 11. November 1996,  
veränderte Fassung am 17. Februar 1997 [Z 9752]

**Stichworte:** Friedel-Crafts-Reaktionen · Gallium · Silicium

- [1] R. Anschütz, *Ann. Chem.* **1886**, 235, 150, 299; O. W. Cook, V. J. Chambers, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 334; J. S. Reichert, J. A. Nieuwland, *ibid.* **1923**, 45, 3090; J. A. Reilly, J. A. Nieuwland, *ibid.* **1928**, 50, 2564; I. P. Tsukervanik, K. Y. Yuldashev, *J. Gen. Chem. USSR* **1961**, 31, 790.
- [2] I. P. Tsukervanik, K. Y. Yuldashev, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 3429; A. G. Martinez, R. M. Alvarez, A. G. Fraile, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1255.
- [3] Wir berichteten kürzlich über die direkte Vinylierung von Phenolen: M. Yamaguchi, A. Hayashi, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1151.
- [4] Siehe z. B.: C. C. Price, *Org. React.* **1946**, 3, 1; E. Berliner, *ibid.* **1949**, 5, 229; J. B. Kim, C. Chen, J. K. Krieger, K. R. Judd, C. C. Simpson, E. Berliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 910.
- [5] G. Stork, E. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2080.
- [6]  $\text{GaCl}_3$  ist bereits in Friedel-Crafts-Alkylierungen verwendet worden: F. P. Dehaan, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4844; F. P. Dehaan, H. C. Brown, J. C. Hill, *ibid.* **1969**, 91, 4850.
- [7] Siehe z. B.: „Activating and directive effects of silicon“: A. R. Bassindale, P. G. Taylor in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), **1989**, Wiley, Kap. 14, S. 893.
- [8] H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apelöig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1479; G. K. S. Prakash, V. P. Reddy, G. Rasul, J. Casanova, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3076; C. Dallaire, M. A. Brook, *Organometallics* **1993**, 12, 2332; V. Gabelica, A. J. Kresse, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3838, zit. Lit.
- [9] J. J. Eisch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3830.

## Flüssigkristalltemplate für nanostrukturierte Metalle\*\*

George S. Attard,\* Christine G. Göltner,\*  
Judith M. Corker, Susanne Henke und  
Richard H. Templer

Die Übertragung der Struktur von Tensidaggregaten auf anorganische Feststoffe hat sich zu einem neuen Trend in den Materialwissenschaften entwickelt.<sup>[1–3]</sup> Tenside bilden in Gegenwart geeigneter Lösungsmittel (meistens Wasser) micellare Aggregate und bei höherer Konzentration lyotrope Flüssigkristallphasen. Trotz ihrer Schönheit konnten lyotrope Mesophasen bislang nicht als Strukturmaterialien, sondern nur als Funktionsmaterialien eingesetzt werden (z. B. in Shampoos), da sie sich aufgrund dynamischer Austauschprozesse leicht ineinander umwandeln.

Die Struktur solcher Amphiphilaggregate kann jedoch durch Templatprozesse in anorganischen Feststoffen fixiert werden. Bei der Synthese dieser mesoporösen Molekularsiebe dienen ionische Tenside als strukturgebende Zusätze in einem Fällungsprozeß.<sup>[4]</sup> In einem aktuelleren Verfahren werden lyotrop-flüssigkristalline Bulkphasen als Medien zur Herstellung nanostrukturierter, anorganischer Verbindungen verwendet.<sup>[5]</sup> Hier wird die Sol-Gel-Synthese von keramischen Oxiden (z. B. Silicate) auf die wäßrigen Domänen des mikrophasenseparierten Mediums beschränkt, wodurch ein Abdruck der Flüssigkristall-

[\*] Dr. G. S. Attard, Dr. J. M. Corker  
Department of Chemistry  
University of Southampton  
GB-Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1703/593781  
E-mail: gza@soton.ac.uk  
Dr. C. G. Göltner, Dipl.-Chem. S. Henke  
Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen  
Kantralstraße 55, D-14513 Teltow  
Telefax: Int. +3328/46204  
E-mail: goeltner@mpikg-teltow.mpg.de  
Dr. R. H. Templer, Department of Chemistry, Imperial College, London

[\*\*] Die Autoren danken dem Direktor des Daresbury Laboratoriums für den Zugang zu den Einrichtungen und Dr. E. Schaaf für die TGA-Messungen. Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council, England, unterstützt.