

Schema 2. Au-Au- und Au-N-Abstände [Å] in **1** und im Kation von **2**: **2**
(vorliegende Arbeit): Au-Au 3.0100(3), 3.0355(3); Au-N 2.082(3); **2**
(Lit. [6a]): Au-Au 3.071(1); Au-N 2.115(9).

Mit $[\text{Au}(\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2)]_4$ wurde das erste Gold(i)-amid ohne die zusätzlich stabilisierende Wirkung einer Lewis-Base synthetisiert. Dieses Ergebnis könnte zur Erschließung von neuen Gebieten in der Gold(i)-Komplexchemie führen.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von 0.48 g (2.97 mmol) Hexamethyldisilazan $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 mL Diethylether wurden bei -78°C unter Argon 1.1 mL einer 2.68 M $n\text{BuLi}$ -Lösung in Hexan tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und zur Vervollständigung der Bildung des Lithiumamids 2 h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann erneut auf -78°C gekühlt und ebenfalls unter Inertgas mit 0.69 g (2.97 mmol) festem AuCl versetzt. Danach wurde die Lösung bei dieser Temperatur und unter Lichtausschluss 10 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand mit 10 mL Hexan extrahiert und das ausgefallene Lithiumchlorid abfiltriert. Farblose Kristalle von **1** wurden aus Hexan innerhalb von 5 d bei -40°C gezüchtet. Ausbeute: 0.20 g (18.9%); farblose Kristalle, die sich beim Erwärmen auf 110°C purpurfarben verfärbten; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.34$ (s, 72 H, 24CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.707$ (s, 24 CH_3); MS (EI, 70 eV, 400°C): m/z : 1429 [$\text{M}^+ + \text{H}^+$], 1413, 554, 699, 342, 130, 73; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Si}_8\text{Au}_4$: C 20.17, H 5.08, N 3.92; gef.: C 19.85, H 5.00, N 3.96.

Kristallstrukturparameter und Datensammlung: $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{N}_4\text{Si}_8\text{Au}_4$, $M_r = 1429.44 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.256 \times 0.160 \times 0.128 \text{ mm}$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 20.1768(8)$, $b = 13.6852(6)$, $c = 9.2556(4) \text{ \AA}$, $\beta = 116.1870(10)^\circ$; $V = 2293.37(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.070 \text{ g cm}^{-3}$, Siemens-SMART-CCD-Diffraktometer, $1.87 < \theta < 28.28^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 9-Scans, $T = 173(2) \text{ K}$; von 7267 gemessenen Reflexen waren 2827 symmetrieeinabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, $-25 < h < 26$, $-18 < k < 18$, $-9 < l < 12$; $R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0610$, GOF = 1.037 für 149 Parameter, max. Restelektronendichte 1.509 e \AA^{-3} . Die Struktur wurde durch Direkte Methoden (SHELXS-97) gelöst und durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix (SHELXL-97) verfeinert; Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Absorptionskorrektur mit SADABS, $\mu = 12.983 \text{ mm}^{-1}$, $T_{\min}/T_{\max} = 0.1358/0.2873$. Die Positionen der H-Atome an den C-Atomen C5 und C7 wurden nach einem Reitermodell mit unterschiedlichen thermischen Parametern verfeinert (HFIX-Routine in SHELXTL). Alle anderen Kohlenstoffatome waren fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-142594“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenfrei bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 31. März 2000 [Z14927]

- [1] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**.
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [3] a) W. Wojnowski, B. Becker, J. Saßmannshausen, E. M. Peter, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1417–1421; b) P. J. Bonasia, D. E. Gindelberger, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5126–5131.
- [4] a) J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 106–107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 95–96; b) E. Hartmann, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44*, 1–4.
- [5] H. Schmidbaur, *Gold: Chemistry, Biochemistry and Technology*, Wiley, New York, **1999**.
- [6] a) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 817–822; b) A. Shiotani, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7003–7004.
- [7] a) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21; b) P. Pyykö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597.
- [8] a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Chem. Commun.* **1996**, 1189–1190; b) P. Miele, J. D. Foulon, N. Hovnanian, J. Durand, L. Cot, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 573–583; c) für eine Verbindung mit aromatischen Brücken siehe: S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1087–1089.

Ungewöhnliche C–H...Se=C-Wechselwirkungen in Aldolprodukten chiraler N-Acylselone, beobachtet durch gradientenselektierte ^1H - $^{77}\text{Se-HMQC-NMR}$ -Spektroskopie und Kristallstrukturanalyse**

Ryszard Michalczyk, Jürgen G. Schmidt, Eddie Moody, Zizhong Li, Ruilian Wu, R. Bruce Dunlap, Jerome D. Odom und Louis A. „Pete“ Silks III*

Während des letzten Jahrzehntes galt unser Interesse der Anwendung der Selenocarbonylgruppe als NMR-Sonde zur Untersuchung chiraler Zentren^[1] und der Verwendung chiraler Hilfsgruppen auf der Basis von Selonen zur Entwicklung neuer Methoden der asymmetrischen Synthese. Im Laufe der

[*] Dr. L. A. Silks III, Dr. R. Michalczyk, Dr. J. G. Schmidt, Dr. Z. Li, Dr. R. Wu

Bioscience Division, The Leo Szilard Resource
Los Alamos National Laboratory, MS E529
Los Alamos, NM, 87545 (USA)

Fax: (+1) 505-665-5052

E-mail: pete-silks@lanl.gov

Dr. E. Moody^[+]

NMT Division

Los Alamos National Laboratory, MS E546
Los Alamos, NM, 87545 (USA)

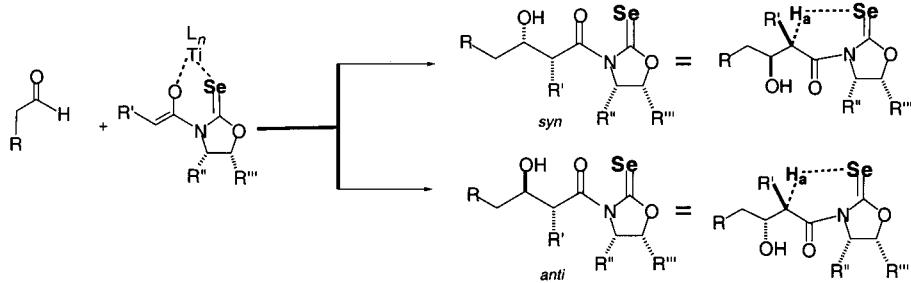
E-mail: emoody@lanl.gov

Prof. Dr. R. B. Dunlap, Prof. Dr. J. D. Odom

Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC, 29208 (USA)

[+] Molekülmechanik- und Ab-initio-Rechnungen

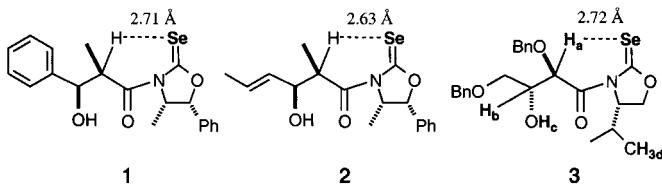
[**] Diese Arbeit wurde vom Los Alamos National Laboratory Directed Research and Development Fund (Grant XAB2) unterstützt. Wir danken Dr. Judith Gallucci (Department of Chemistry, Ohio State University) für die Kristallstrukturanalysen von **1** und **3** sowie Dr. Charles Campana (Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI) für die Kristallstrukturanalyse von **2**.



Schema 1. Stereoselektive Aldolreaktionen von chiralen N -Acylselenonen in Gegenwart von TiCl_4 . $\text{R} = \text{Alkyl, Alkenyl, Aryl, NHFmoc (Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl), OBN; R}' = \text{Me, OBN; R}'' = \text{Me, iPr, Bn; R}''' = \text{H, Ph.}$

Untersuchungen mit chiralen N -Acylselenoreagentien fanden wir einen neuen Typ von Aldolreaktionen (Schema 1), bei denen die Selenocarbonylfunktion eine entscheidende Rolle hinsichtlich der Stereoselektivität dieser Reaktionen spielt.^[2] Wir beobachteten in den NMR-Spektren der Aldolprodukte unerwartete Kopplungen zwischen Wasserstoff und dem Selenatom der chiralen Hilfsgruppe, was uns veranlasste, diese Strukturen durch gradientenselektierte $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ -HMQC-NMR-Spektroskopie, Kristallstrukturanalyse und Modellrechnungen systematisch zu untersuchen. Zunächst zielten unsere Strukturuntersuchungen darauf ab, einen Einblick in den Ablauf der Reaktion zu erlangen und die Ursache für die hohen Stereoselektivitäten zu ergründen, lieferten aber letztlich Belege für C–H \cdots Se-Wasserstoffbrückenbindungen in allen erhaltenen Aldolprodukten.

Trotz immer noch kontroverser Diskussion wird allgemein angenommen, dass es sich bei C–H \cdots O,N-Wasserstoffbrückenbindungen um schwache Wechselwirkungen handelt.^[3] Die analogen C–H \cdots S,Se-Wechselwirkungen^[4] wurden weit-



aus seltener beobachtet, und über C–H \cdots Se=C-Wechselwirkungen wird unseres Wissens hier erstmals berichtet. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der drei Aldolprodukte **1–3** ergab C–H \cdots Se-Abstände von 2.71, 2.63 und 2.72 Å (Abbildung 1); diese Werte sind alle kleiner als die Summe der entsprechenden van-der-Waals-Radien. Die chemischen Verschiebungen der Aldol-H_a-Protonen von $\delta = 5.2\text{--}6.9$ deuten auf eine beträchtliche Entschirmung hin. Bei allen bislang untersuchten Aldolprodukten treten $J_{\text{H}-^{77}\text{Se}}$ -Kopplungen auf. Die protonengekoppelten (H_a) $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der *syn*-Aldolprodukte zeigen jeweils ein Dublett ($J_{\text{H}-^{77}\text{Se}} = 5\text{--}6\text{ Hz}$); dies weist, entgegen unserer ursprünglichen Erwartung, darauf hin, dass die β -Hydroxygruppe nicht per Wasserstoffbrückenbindung an das Selenatom gebunden ist. Alle Protonensignale wurden eindeutig zugeordnet und die J_{H} -Kopplungen wurden

anhand von $^1\text{H}-^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektren sowohl für *anti*-**3** als auch für *syn*-**4** ermittelt. Die gradientenselektierten $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ -HMQC-NMR-Spektren von *anti*-**3** und *syn*-**4** sind in Abbildung 2 gezeigt.^[5] Insgesamt drei Protonenspinsysteme in *syn*-**4** koppeln mit dem Selenatom. Die stärkste Wechselwirkung besteht zu H_a, weitere, schwächere, bestehen zur Methylgruppe des Oxazolinringes und zu den α -Methylgruppen. Die proto-

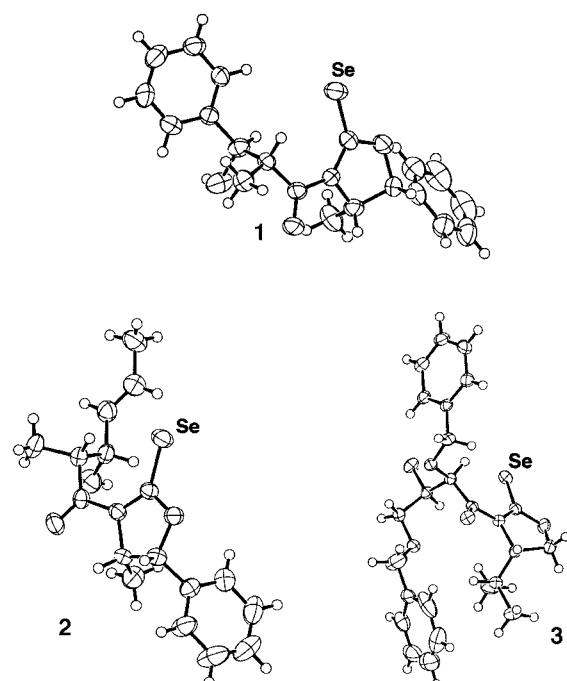


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung von **1–3**.^[11]

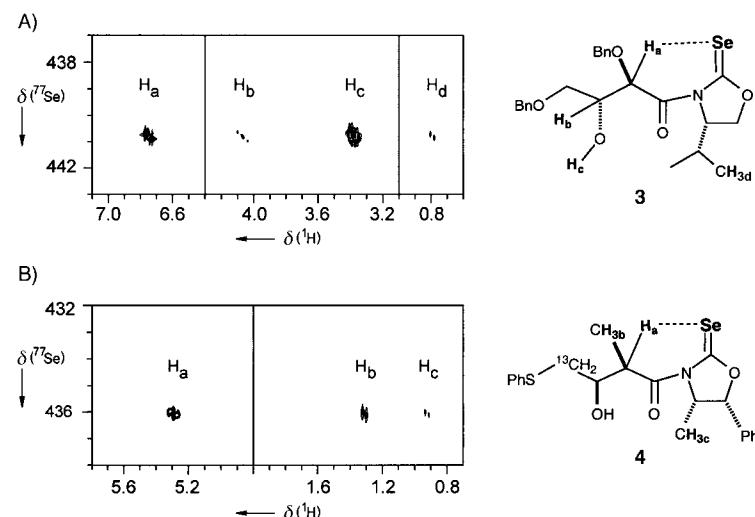


Abbildung 2. Gradientenselektierte $^1\text{H}-^{77}\text{Se}$ -HMQC-NMR-Spektren von **3** (A; der rechte Bereich ist um den Faktor 50 verstärkt) und **4** (B; der rechte Bereich ist um den Faktor 40 verstärkt) in CDCl_3 .

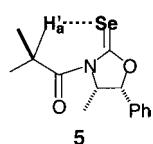
nen gekoppelten 1D-⁷⁷Se-NMR-Spektren der *anti*-Aldolprodukte zeigen, dass mehr als nur ein Spinsystem mit Selen wechselwirkt. Dem gradientenselektierten ¹H-⁷⁷Se-HMQC-NMR-Spektrum von *anti*-3 zufolge bestehen Kopplungen zwischen insgesamt vier unterschiedlichen Protonenspinsystemen und dem Selenatom. An den stärksten H···Se-Wechselwirkungen sind das α -Methin- (H_a) und das β -Hydroxyproton (H_c) beteiligt, an schwächeren, aber noch gut detektierbaren, das β -Methinproton (H_b) und die Protonen einer der Methylgruppen (H_d) des Isopropylrestes am chiralen Auxiliar.

Um einen genaueren Einblick in die Stärke und die Art der beobachteten C–H···Se=C-Wechselwirkungen zu erhalten,

haben wir Molekülmechanik- und Ab-initio-Rechnungen am Modellsystem **5** durchgeführt.^[6] Die Kristallstrukturdaten von **2** lieferten die Ausgangskoordinaten und die lange Seitenkette von **2** ($-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$) wurde in den Modellrechnungen zwecks Verkürzung der Rechenzeit durch die Methylgruppe in **5** ersetzt. Die MM+-Strukturoptimierung wurde ausschließlich zur Relaxierung der drei Protonen der neu eingeführten Methylgruppe durchgeführt; alle weiteren Einzelpunkt-Optimierungen erfolgten auf dem RHF- oder dem ROHF-Niveau mit einem SBKJC-Basisatz unter Verwendung des GAMESS-Programmpakets.^[7] Diese Modellrechnungen ergaben eine Energie von $-1.488 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Se··· H'_a -Wechselwirkung. Diese zusätzliche Stabilisierung könnte prinzipiell auch von einer Wechselwirkung zwischen H'_a und dem Carbonylsauerstoffatom stammen; der Abstand zwischen diesen beiden Atomen von mehr als 4 Å und das Fehlen jeglicher elektronischer Überlappung zwischen dem „ α -Kohlenstoffradikal“ und dem Carbonylsauerstoffatom machen dies jedoch unwahrscheinlich. Dagegen beträgt der Abstand zwischen H'_a und dem Se-Atom nur 2.63 Å; angesichts einer Se- H'_a -Überlappung von 0.0212 Elektronen darf als sicher gelten, dass die Stabilisierung das Resultat einer C– H'_a ···Se=C-Wasserstoffbrückenbindung ist.

Es gibt zahlreiche Hinweise auf C–H···O-Wechselwirkungen sowohl in der metallorganischen und der organischen Strukturchemie als auch in biologischen Systemen wie oligomeren Nucleinsäuren und Proteinen.^[8] Die Bedeutung dieser schwachen Wechselwirkungen als strukturell wichtige Elemente in makromolekularen Systemen und als entscheidende Faktoren bei der Steuerung der Stereoselektivität chemischer Reaktionen wird zunehmend deutlich. Es gibt allerdings nur wenige Berichte über C–H···S-Wechselwirkungen,^[4a] und nur in drei Fällen wurde über eine C–H···Se-Wechselwirkung berichtet. Tomoda und Mitarbeiter^[4b] beschrieben den kürzesten C–H···Se-Abstand von 2.94 Å und Vij und Mitarbeiter^[4b] fanden in ihren Sapphyrinen C–H···Se-Abstände von 2.98 und 3.26 Å.

Unsere Ergebnisse mit den untersuchten Aldolprodukten deuten auf einen fundamental neuen Typ nicht-opportunistischer Wasserstoffbrückenbindung hin.^[9] Die Eigenschaft von chiralen Selenonen, insbesondere bei Fehlen kommunikationsförderlicher Konjugation über aromatische oder vinyliche Gruppen, mit weit entfernten chiralen Zentren zu



wechselwirken, was ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch detektiert werden kann, war uns lange Zeit ein Rätsel.^[10] Eine Erklärung dieser bemerkenswerten Fähigkeit, den Status von chiralen Zentren in einer Entfernung von bis zu acht Bindungen vom beobachteten Selenatom widerzuspiegeln,^[9] besteht wohl in der Möglichkeit zur Bildung von C–H···Se-Wechselwirkungen.^[10] Diese fixieren nicht nur die Amidbindung konformativ, sondern bieten darüber hinaus einen kürzeren Weg zur Kommunikation zwischen dem „Beobachter“-Selenatom und dem chiralen Zentrum.

Eingegangen am 28. Februar 2000 [Z14772]

- [1] L. A. Silks, R. B. Dunlap, J. D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4979; L. A. Silks, J. Peng, R. B. Dunlap, J. D. Odom, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6733; J. Peng, J. D. Odom, R. B. Dunlap, L. A. Silks, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1627; J. Peng, M. E. Barr, D. A. Ashburn, J. D. Odom, R. B. Dunlap, L. A. Silks, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4977; B. A. Salvatore, A. B. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1329; J. Peng, D. A. Ashburn, M. E. Barr, L. Lebioda, R. A. Martinez, A. R. Garber, J. D. Odom, R. B. Dunlap, L. A. Silks, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5540; R. Wu, J. D. Odom, R. B. Dunlap, L. A. Silks, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 833; R. Wu, L. A. Silks, J. D. Odom, R. B. Dunlap, Spectroscopy **1996**, *11*, 37; R. Wu, G. Hernández, J. D. Odom, R. B. Dunlap, L. A. Silks, *Chem. Commun.* **1996**, *10*, 1125; R. Wu, J. D. Odom, R. B. Dunlap, L. A. Silks, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 1465; A. B. Smith, G. K. Friestad, J. Barbosa, E. Bertounesque, J. J. W. Duan, K. G. Hull, M. Iwashima, Y. P. Qiu, P. G. Spoors, B. A. Salvatore, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10478.
- [2] Z. Li, R. Wu, R. Michalczyc, R. B. Dunlap, J. D. Odom, L. A. Silks, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 386; R. Wu, M. E. Barr, G. Hernandez, L. A. Silks, *Recent Res. Dev. Org. Bioorg. Chem.* **1998**, *2*, 29; R. Wu, G. Hernandez, R. B. Dunlap, J. D. Odom, R. A. Martinez, L. A. Silks, *Trends Org. Chem.* **1998**, *7*, 105.
- [3] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441; K. N. Houk, S. Menzer, S. P. Newton, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1479, zit. Lit.; siehe auch F. A. Cotton, L. M. Daniels, G. T. Jordan, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1997**, 1673.
- [4] a) Für C–H···S-Wechselwirkungen siehe: M. J. Potrzebowski, M. Michalska, A. E. Koziol, S. Kazmierski, T. Lis, J. Pluskowski, W. Ciesielski, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4209, zit. Lit.; b) für C–H···Se-Wechselwirkungen siehe: M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4463; S. J. Narayanan, B. Sridevi, T. K. Chandrashekhar, A. Vij, R. Roy, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3394. Die offenbar erste Entdeckung eines Beispiels für C–H···Se-Wechselwirkungen: T. Fäcke, R. Wagner, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5475.
- [5] Die 2D-¹H-⁷⁷Se-Korrelation wurde unter Verwendung einer bekannten Pulssequenz^[12] (siehe Abbildung 3) bei Raumtemperatur auf einem Bruker-DPX-300-NMR-Spektrometer gemessen. Der Transmitter-Offset wurde zu 4.0 ppm in der ¹H-Dimension (f2) und zu 435 ppm in der ⁷⁷Se-Dimension (f1) gewählt. Das Spektrum wurde

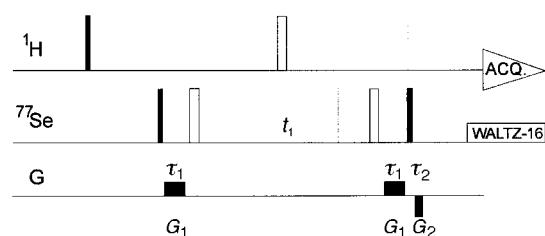


Abbildung 3. Pulssequenz für die ¹H-⁷⁷Se-HMQC-NMR-Experimente. Die 90°- und 180°-Pulse sind mit schwarzen bzw. leeren Rechtecken dargestellt, die Gradientenpulse in der unteren Zeile mit unterschiedlich großen schwarzen Rechtecken. ACQ. = Datensammlung; mit WALTZ-16 wurde ¹H-⁷⁷Se-entkoppelt.

erhalten mit 4096 Datenpunkten in f2, 128 Inkrementen in f1 und 32 Scans pro t_1 -Inkrement mit einer Spektrenbreite von 9.0 ppm in f1 und von 8.0 ppm in f2. Die Wiederholungsverzögerung war 3.76 s und die Δ -Verzögerung wurde zu 70 ms gewählt, entsprechend einem $J_{\text{H-Se}}$ -Wert von ca. 7 Hz. Mit WALTZ-16^[12] wurde während der Messung ^{77}Se entkoppelt. Durch Verwendung von Rechteckpulsen entlang der z-Achse mit einer Feldstärke von $G_1 = 24 \text{ G cm}^{-1}$ und $G_2 = -24.4 \text{ G cm}^{-1}$ und einer Dauer von $\tau_1 = 525 \mu\text{s}$ bzw. $\tau_2 = 196 \mu\text{s}$ wurde die Bedingung (1) eingehalten (γ_{H} und γ_{Se} sind hierin die gyromagnetischen Koeffizienten von ^1H bzw. ^{77}Se). Das Spektrum wurde mit

$$\frac{2 G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} = \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{Se}}} = 5.245 \quad (1)$$

der Bruker-XWIN-NMR-Software bearbeitet. Das Datenfeld wurde mit Nullen zu einer 4096×512 -Matrix aufgefüllt, eine exponentielle Liniebreite von 1 Hz in f2 und von 2 Hz in f1 wurde vor der Fourier-Transformation eingeführt.

- [6] Alle Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem GAMESS-Programm unter Benutzung des SBKJC-Basisatzes erhalten. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, N. M. Matsunaga, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, S. T. Elbert, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. Die Molekülmechanik-Rechnungen für die Methylprotonen wurden mit dem Programm HyperChem 5.01 unter Benutzung des MM+-Kraftfelds erhalten.
- [7] Die Parameter in den GAMESS-Rechnungen waren wie folgt. Die Analyse basiert auf zwei Born-Haber-Kreisprozessen. Die berechneten Einzelpunktentenergien des Systems wurden zu -136.282 und -136.653 Hartree nach homogener Abspaltung von H_a bestimmt. Unter Verwendung einer berechneten C-H_a-Bindungsstärke von $-81.035 \text{ kcal mol}^{-1}$ und der durchschnittlichen C-H-Bindungenergie von $80.841 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt sich für das Proton H_a eine Stabilisierungsenergie von $-0.194 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Anteile von kovalenten und von elektrostatischen Beiträgen zur Stabilität einer Wasserstoffbrückebindung werden noch immer heftig diskutiert (siehe z. B. J. J. Dannenberg, L. Haskamp, A. Masunov, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7083, zit. Lit.), sie hängen vom jeweiligen betrachteten System ab. Die berechneten Mulliken-Partialladungen betragen $+0.077$ für H_a und -0.13 für Se, was auf eine anziehende Wechselwirkung hindeutet. Die Differenz zwischen dem Durchschnittswert der Bindungsordnung einer C-H-Bindung (0.904; dieser Wert ist etwas niedriger als erwartet, da das Oxazolin-Ringsystems zur Destabilisierung der C-H-Bindung beiträgt) und der C-H_a-Bindung (0.888) liefert direkt die Stabilisierung von 0.016 Bindungsäquivalenten, woraus folgt, dass die C-H_a-Bindung gegenüber einer durchschnittlichen C-H-Bindung ($80.841 \text{ kcal mol}^{-1}$) um $1.293 \text{ kcal mol}^{-1}$ destabilisiert ist.^[6] Die Energie der Se...H_a-Wechselwirkung ergibt sich damit als Differenz zwischen der Gesamtstabilisierung des Systems ($-0.194 \text{ kcal mol}^{-1}$) und der Destabilisierung der C-H_a-Bindung ($1.293 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu $1.487 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [8] A. Ghosh, M. Bansal, *J. Mol. Biol.* **1999**, *294*, 1149; R. A. Musah, G. M. Jensen, R. J. Rosenfeld, D. E. McRee, D. B. Goodin, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9083, zit. Lit.
- [9] H. Senn und Mitarbeiter haben mit 2D- ^1H - ^{77}Se -HSQC-NMR-Experimenten, die für relativ kleine Kopplungskonstanten optimiert waren, Hinweise für eine derartige Wechselwirkung in einem Protein mit einem Se-Cys-Rest erhalten. H. Senn, persönliche Mitteilung.
- [10] L. A. Silks, J. Peng, J. D. Odom, R. B. Dunlap, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. I* **1991**, 2495.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-140580–140582 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] A. L. Davis, J. Keeler, E. D. Laue, D. Moskau, *J. Magn. Reson.* **1992**, *98*, 207.

Ungewöhnlich stabile Vinylkationen**

Thomas Müller,* Rita Meyer, Dirk Lennartz und Hans-Ullrich Siehl

*Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die aktuellen Fortschritte auf dem Gebiet der Silyliumionen^[1] eröffnen einen neuen Zugang zur Synthese von Carbokationen, welche in aromatischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur stabil sind. So liefert die Addition eines Triethylsilylium-Arenkomplexes an die C=C-Bindung von 1,1-Diphenylethen ein bei Raumtemperatur stabiles β -silyl-substituiertes Carbeniumion.^[2, 3] In ähnlicher Weise haben wir uns bei der Synthese des 2-Silanorbornyl-Kations der intramolekularen Addition eines Silyliumions an eine C=C-Bindung bedient.^[4] Vinylkationen^[5] – zweifach koordinierte Carbokationen, in welchen sich die positive Ladung an einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom einer Doppelbindung befindet – sind als Zwischenstufen in zahlreichen Umsetzungen, z. B. in der Solvolyse von aktivierten Alkenylhalogeniden^[6] und von Alkenen mit Superabgangsgruppen wie Triflat und Nonaflat^[7] und in der Protonierung von Alkinen und Allenen,^[8] nachgewiesen worden. In den letzten zehn Jahren konnten einige beständige Vinylkationen durch Protonierung von Alkinen^[9] und Allenen^[10] bei Temperaturen unter -100°C in superaciden Medien erhalten werden. Diese Kationen wurden durch NMR-Spektroskopie, unterstützt durch quantenmechanische Rechnungen, charakterisiert. Im Folgenden berichten wir über die erstmalige Synthese von ungewöhnlich stabilen Vinylkationen durch intramolekulare Addition von kurzlebigen Silyliumionen an C=C-Bindungen.

Es ist zu erwarten, dass bei der Hydridtransferreaktion^[11] zwischen 1-Alkyl- oder Aryl-substituiertem 3,7-Disila-3,3,7-trimethyloctin-1 **1** und dem Tritylkation als erstes Intermediat das Silyliumion **2** auftritt. Dieses kann in einer intermolekularen Reaktion mit dem Lösungsmittel Benzol (Schema 1, Weg A) das silylierte Areniumion **3**^[12] bilden, oder es kann sich durch intramolekulare Addition an die C=C-Bindung (Schema 1, Weg B) unter Bildung des β -Disilacyclohexenyliid-substituierten Vinylkations **4** stabilisieren. Dichtefunktionalrechnungen^[13] auf dem Hybrid-B3LYP/6-31G(d)^[14] + ZPVE-Niveau ergaben, dass die Reaktionen zwischen den

[*] Dr. T. Müller, R. Meyer, D. Lennartz

Institut für Anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)

Fax: (+49) 69-7982-9188

E-mail: h0443afs@rz.hu-berlin.de

Prof. Dr. H.-U. Siehl

Abteilung für Organische Chemie I der Universität
89069 Ulm (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Norbert Auner, Universität Frankfurt, für seine Unterstützung und Herrn Thomas Nau, Rechenzentrum der Universität Ulm, für die Anpassung des Gaussian-Programmpakets.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.