

Elementaranalyse für  $\text{Hg}(\text{ptp})_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{ca.} 5 \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ : ber.: C 29.6, H 1.8, N 9.0, Cl 41.8; gef.: C 29.2, H 1.5, N 9.2, Cl 41.0. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschmolzen. Kristalldaten von **4**:  $M = 2031.25$ , kubisch, Raumgruppe  $\text{P}a\bar{3}$  (Nr. 205),  $a = 19.460(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 7369(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , Kristalldimensionen  $0.29 \times 0.23 \times 0.14 \text{ mm}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.830$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.85(1) \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 3976$ , 5382 gemessene Reflexe, davon 3580 unabhängig,  $2\theta_{\text{max.}} = 60^\circ$ . Die Intensitätsdaten wurden bei  $295(1) \text{ K}$  mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) auf einem Enraf-Nonius-CAD-4MachS-Diffraktometer nach der  $\omega/2\theta$ -Abtastung gesammelt. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 30.1 \text{ cm}^{-1}$ , min./max. Transmission = 0.5505/0.6878. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86). Die Verfeinerung wurde mit voller Matrix nach dem Kleinstfehlerquadrate-Verfahren (SHELXS-76) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome durchgeführt; die Pyridin-H-Atome wurden auf berechneten Positionen eingefügt und mit gewöhnlichen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Tetrachlorethan-H-Atome wurden weder beobachtet noch bei der Verfeinerung berücksichtigt; um den H-C-C-H-Torsionswinkel zu bestimmen, wurden ihre Positionen aber berechnet. Bei Konvergenz betragen  $R = 0.0442$ ,  $R_w = 0.0395$  für die 1149 beobachteten Reflexe mit  $|F| \geq 3\sigma(F)$  und mit 146 Parametern. Maximale Restelektronendichte =  $0.91 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 8. Oktober 1994 [Z 7383]

**Stichworte:** Komplexe mit Stickstoffliganden · Netze · Quecksilberverbindungen · Triazine

- [1] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677.
- [2] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu in *Supramolecular Architecture* (Hrsg.: T. Bein), ACS, Washington, DC, **1992**, S. 261.
- [3] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, 369, 727.
- [4] B. F. Abrahams, M. J. Hardie, B. F. Hoskins, R. Robson, E. E. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1049.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.
- [6] H. Biedermann, K. Wichmann, *Z. Naturforsch. B* **1974**, 29, 360.
- [7] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1714.
- [8] J. Konnert, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1193.
- [9] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 445.
- [10] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.
- [11] B. F. Hoskins, R. Robson, N. V. Y. Scarlett, unveröffentlicht.
- [12] R. J. Doedens, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4847.
- [13] J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4906.
- [14] R. Akesson, M. Sandstrom, C. Stalhandske, I. Persson, *Acta Chem. Scand.* **1991**, 45, 16.

## Die Chemie von Silylenoiden: Synthese und Reaktivität von (Alkoxy)silyllithiumverbindungen\*\*

Kohei Tamao\* und Atsushi Kawachi

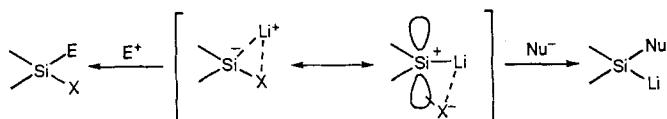
In den letzten Jahrzehnten wurde eine beträchtliche Zahl von Untersuchungen auf dem Gebiet der Carbenoide durchgeführt<sup>[1]</sup>, das sind am  $\alpha$ -C-Atom Heteroatom-substituierte Organometallverbindungen, die sowohl nucleophile als auch elektrophile Eigenschaften haben. Dagegen wurden die silicium-

[\*] Prof. Dr. K. Tamao, A. Kawachi  
Institute for Chemical Research, Kyoto University  
Uji, Kyoto 611 (Japan)  
Telefax: Int. + 774/33-7688

[\*\*] Wir danken Prof. Y. Ito, Kyoto Universität, für nützliche Diskussionen und die Förderung dieser Arbeit, Prof. P. von R. Schleyer für fruchtbare Diskussionen sowie Shin-etsu Chemical Co. und Nitto Kasei Co. für die Spende von Chlorphenylsilanen bzw. Dichlordimethylstannan. A. K. dankt der Japan Society for the Promotion of Science für ein Stipendium (Fellowship for Japanese Junior Scientists).

analogen Silylenoide<sup>[2]</sup> bisher sehr viel weniger umfassend untersucht. Nur eine theoretische Studie über  $\text{SiH}_2\text{LiF}$  ist bekannt<sup>[3]</sup>. Sie ergab, daß die Si-F-Bindung geschwächt wird, wenn das Lithiumatom an das Siliciumatom bindet. Dies führt zu einer positiven Ladung am Silicium. Einige experimentelle Befunde sprechen für Silylenoide  $\text{R}_2\text{Si}(\text{X})\text{M}$  als Intermediate bei der Reduktion von Dihalogensilanen  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  mit Alkalimetallen M, besonders bei der Synthese von Polysilanen<sup>[4]</sup>. Die Reaktivität von Silylenoiden wurde jedoch noch nie untersucht. Eine solche Untersuchung könnte neues Licht auf den Mechanismus der Polysilansynthese werfen.

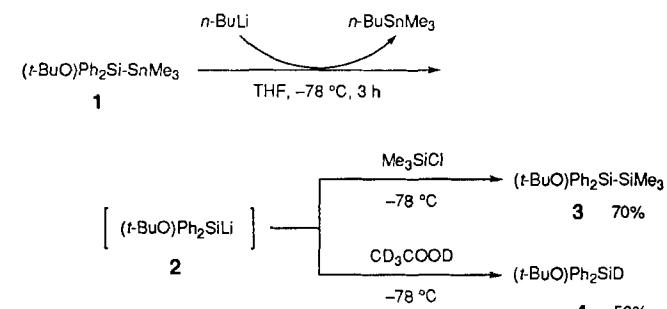
Wir berichten nun über die ersten experimentellen Aspekte der Silylenoidchemie (Schema 1) am Beispiel von (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen<sup>[5]</sup>. Die bereits früher beschriebenen



Schema 1. Nucleophiles und elektrophiles Verhalten von Silylenoiden.

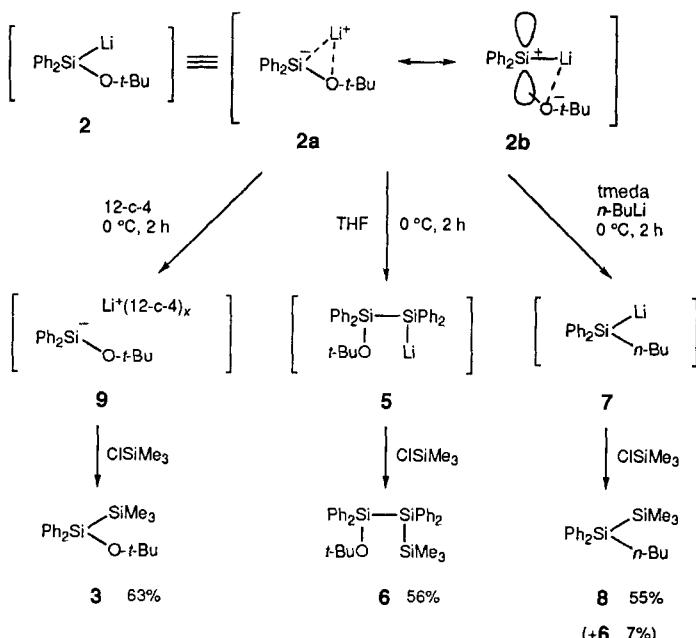
(Aminosilyl)lithiumverbindungen waren stabile funktionalisierte Silyl-Anionen<sup>[6]</sup> und wiesen keinen Silylenoid-Charakter auf<sup>[7]</sup>. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Stabilität und kinetischen Labilität von Substituenten lassen (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen<sup>[8]</sup> ein Silylenoid-Verhalten erwarten. Unsere besondere Aufmerksamkeit richtete sich auf die nach der Theorie zu erwartenden elektrophilen Eigenschaften der (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen als größten diagnostischen Hinweis auf deren Silylenoid-Charakter. Die hier beschriebenen Resultate können als die Siliciumversion der Chemie von Lithium(alkoxy)carbenoiden, über die Wittig et al. 1957<sup>[1g]</sup> berichteten, betrachtet werden.

Eine Zinn-Lithium-Austauschreaktion<sup>[6, 9]</sup> bei tiefen Temperaturen ist der Schlüsselschritt in der Synthese von [(tert-Butoxy)diphenylsilyl]lithium **2** (Schema 2)<sup>[10]</sup>: Das (tert-Butoxysilyl)stannan **1**<sup>[11]</sup> wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2 Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  zu



Schema 2. Synthese von **2**.

einer gelben Lösung von **2** umgesetzt. Dieses wurde mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als korrespondierendes Disilan **3** in 70% Ausbeute und mit  $[\text{D}_4]\text{Essigsäure}$  als deuteriertes Silan **4** in 56% Ausbeute abgefangen. Nach 6 h bei  $-78^\circ\text{C}$  lieferte **2** immer noch das Abfangprodukt **3** in 66% Ausbeute, dagegen reagiert es bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb von 2 h fast vollständig in einer Selbstkondensation ab (siehe Schema 3). Dieser Befund steht in auffallendem Gegensatz zu der hohen Stabilität der (Aminosilyl)lithiumverbindungen, die bei  $0^\circ\text{C}$  mehrere Tage haltbar sind<sup>[6]</sup>.

Schema 3. Reaktionen von **2**. **12-c-4** = [12]Krone-4.

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von **2** liegt bei  $\delta = 11.3$  ( $-80^{\circ}\text{C}$ , THF) und ist im Vergleich zu dem Signal des entsprechenden Chlorsilans  $(t\text{BuO})\text{Ph}_2\text{SiCl}$  ( $\delta = -23.3$ ) sehr stark tiefeldverschoben ( $\Delta\delta = +34.6$ ). Dies ist ein bemerkenswerter Gegensatz zur Hochfeldverschiebung der Signale, die gewöhnliche Triorganosilyllithiumverbindungen gegenüber den Ausgangs-Chlorsilanen zeigen, z.B.  $\delta(\text{Ph}_2\text{MeSiLi}) = -20.5$  und  $\delta(\text{Ph}_2\text{MeSiCl}) = 10.0$  ( $\Delta\delta = -30.5$ )<sup>[12]</sup>. Die große Tiefeldverschiebung bei **2** erinnert an das Verhalten von Carbenoiden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>[1d, e, h]</sup>.

Die ambiphile Reaktivität von **2** wurde mit den in Schema 3 zusammengefaßten Umsetzungen belegt. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  geht **2** glatt eine bimolekulare Selbstkondensation ein, bei der die *tert*-Butoxygruppe eines Moleküls nucleophil durch die Silyleinheit eines anderen Moleküls substituiert wird. Dabei bildet sich das Disilanyl **5**, das mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in 56 % Ausbeute als **6** abgefangen werden kann. Bei dieser Selbstkondensation fungiert ein Molekül **2** als Nucleophil und das andere als Elektrophil. Die Bildung von **5** wurde durch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum bei  $0^{\circ}\text{C}$  bestätigt, das zwei Signale bei  $\delta = -43.7$  (Li-Si) und  $-2.3$  (O-Si) zeigt<sup>[13]</sup>.

Die nucleophile Butylierung von **2** mit im Überschuß vorhandenem  $n\text{BuLi}$  (5 Äquiv. bezogen auf **1**) in Gegenwart von **tmeda** (7 Äquiv. bezogen auf **1**) liefert Butyldiphenylsilyllithium **7**, das mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als Disilan **8** abgefangen werden kann. Daneben entsteht bei dieser Reaktion auch **6**, das Selbstkondensationsprodukt von **2**<sup>[14]</sup>. Das Verhältnis **8/6** betrug 89/11 (62 % Gesamtausbeute)<sup>[15]</sup>. In Gegenwart von **tmeda**, aber ohne Zusatz von  $n\text{BuLi}$ , geht **2** bei  $0^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 2 h hauptsächlich Selbstkondensation zu **6** (51 %) ein; daneben entsteht eine kleine Menge an **3** (7 %). Dies zeigt die Erhaltung des ambiphilen Charakters von **2** in Gegenwart von **tmeda**.

Die ambiphile Reaktivität von **2** verschwindet bei Zugabe eines Kronenethers, der die Bildung eines Solvents-getrennten Ionenpaares **9** erwarten läßt, vollständig<sup>[1f]</sup> (Schema 3): **9** ist in Gegenwart von 2 Äquivalenten [12]Krone-4<sup>[16]</sup> sogar bei  $0^{\circ}\text{C}$  2 h haltbar, liefert das Abfangprodukt **3** in 63 % Ausbeute und geht weder Selbstkondensation noch Butylierung ein<sup>[17]</sup>.

Die ambiphile Reaktivität von **2** kann in Analogie zur Carbenoidchemie<sup>[11]</sup> anhand zweier extremen elektronischen Strukturen erklärt werden, einer nucleophilen Silylenoidstruktur **2a** und einer elektrophilen Silylenoidstruktur **2b**<sup>[3]</sup> (Schema 3). In **2b** wird die Silicium-Sauerstoff-Bindung durch das elektropositive Lithiumatom aktiviert<sup>[18]</sup> und das Siliciumzentrum somit leichter nucleophil angreifbar als in den gewöhnlichen neutralen Alkoxy silanen. Die Tieffeldverschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals von **2** stützt den Beitrag der elektrophilen Struktur **2b**.

Einige Kontrollexperimente lieferten weitere Belege für die Aktivierung der Silicium-Sauerstoff-Bindung in **2**. Ein Gegenmodell,  $(t\text{BuO})\text{Ph}_2\text{SiMe}$ , das eine neutrale Methylgruppe anstatt des kationischen Lithiumatoms enthält<sup>[19]</sup>, ließ sich kaum mit  $n\text{BuLi}$  (5 Äquiv.) zu  $n\text{BuPh}_2\text{SiMe}$  butylieren (4 % Ausbeute nach 10 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  in THF in Gegenwart von **tmeda** (5 Äquiv.)). Unter denselben Bedingungen lieferte **2** in 24 % Ausbeute **8** und in 9 % **6**. Weiterhin reagierte  $(t\text{BuO})\text{Ph}_2\text{SiMe}$  kaum mit **2** (1 Äquiv.) oder mit  $\text{PhMe}_2\text{SiLi}$  (10 Äquiv.) bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 2 h zu einem silylierten Produkt  $(t\text{BuO})\text{Ph}_2\text{SiSiMePh}_2$  bzw.  $\text{PhMe}_2\text{SiSiMePh}_2$ , während **2** unter diesen Bedingungen ausschließlich unter Selbstkondensation reagierte. Die *t*BuO-Si-Bindung in **2** ist somit sehr viel reaktiver gegenüber Nucleophilen als die in der Modellverbindung.

Unter den gegebenen Bedingungen scheinen keine freien Silylene generiert zu werden, denn in Gegenwart von Abfangreagenten wie Diethylmethyldisilan, Diphenylacetylen und 2,3-Dimethylbutadien wurden keine Silylenabfangprodukte erhalten<sup>[18, 20]</sup>.

Zwei weitere Punkte verdienen eine Erläuterung: Erstens, die Ambiphilie des Silylenoids ermöglicht die schrittweise Verknüpfung einer Silyleneinheit mit einem Nucleophil und einem Elektrophil<sup>[21]</sup>. Von Interesse ist dabei vor allem, daß das Nucleophil als erstes und, wegen der hohen Elektrophilie des Silylenoids, sehr leicht eingeführt wird. Dies ist ein markanter Unterschied zu den konventionellen Umwandlungen über einfache Silyl-Anionen, in denen nur ein Elektrophil eingeführt wird. Dieses neue Reaktionsmuster legt attraktive Anwendungen von Silylenoiden in der Synthese nahe.

Zweitens, die Reaktivität des Silylenoids kann bei der Aufklärung des Mechanismus der Siliciumkettenverlängerung durch reduktive Kupplung von Dihalogensilanen  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  mit Alkalimetallen **M** in der Polysilansynthese helfen<sup>[14, 22]</sup>. Unsere Befunde stützen die Möglichkeit, daß die anfänglich gebildeten Silylenoide  $\text{R}_2\text{Si}(\text{X})\text{M}$  durch Selbstkondensation in  $\beta$ -Halogen-disilanylmetall-Spezies  $\text{XR}_2\text{SiR}_2\text{M}$  übergehen: Dieser Schritt wurde noch nie als Teil des Mechanismus der Polysilansynthese vorgeschlagen<sup>[4, 22, 23]</sup>.

Derzeit arbeiten wir an der Synthese weiterer Silylenoide, z.B. von (Halogensilyl)lithiumverbindungen, und an der vollständigen Aufklärung des Mechanismus der Polysilansynthese<sup>[24]</sup>.

#### Experimentelles

2: Zu einer Lösung von **1** (312 mg, 0.74 mmol) in THF (3.0 mL) wurde innerhalb 1 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von  $n\text{BuLi}$  in Hexan (1.64 M, 0.91 mL, 1.5 mmol) getropft. Nach 3 h Röhren erhielt man eine gelbe Lösung von **2**.

3: Zur Lösung von **2** in THF wurde Chlortrimethylsilan (0.21 mL, 1.6 mmol) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gegeben. Nach 30 min Röhren wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, direkt durch GLC analysiert und die Ausbeute an **3** durch Verwendung von *n*-Docosan als internem Standard abgeschätzt (70 %). Eine reine Probe von **3** wurde als farbloses Öl durch präparative GLC erhalten. –  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 7.20$ ):  $\delta = 0.28$  (s, 9 H), 1.26 (s, 9 H), 7.24–7.28 (m, 6 H), 7.76–7.81 (m, 4 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -1.21$ , 32.3, 73.3, 128.3, 129.5, 135.3, 139.2; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 328 (1) [ $M^+$ ], 313 (1) [ $M^+ - \text{Me}$ ], 255 (7) [ $M^+ - \text{SiMe}_3$ ], 199 (100); Elementaranalyse: ber. (für  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Si}_2$ ): C 69.45, H 8.59; gef. C 69.55, H 8.59.

6: Eine Lösung von **2**, hergestellt aus **1** (0.800 mmol) und  $n\text{BuLi}$  (1.6 mmol) in THF (2.0 mL), wurde auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 2 h gerührt. Danach wurde Chlortrimethyl-

silan (0.22 mL, 1.76 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 2 h bei 0 °C gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Eine 5proz. wäßrige Lösung von NH<sub>4</sub>Cl (5 mL) wurde in die Mischung gegossen und diese mit Et<sub>2</sub>O (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O (10 mL) und gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Einengen der Lösung erhielt man das Rohprodukt **6**. Die Ausbeute an **6** wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch abgeschätzt (56%). Mesitylen wurde als interner Standard verwendet. Reines **6** wurde als farbloses Öl durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 10/1, *R*<sub>f</sub> = 0.46) erhalten. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, δ(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) = 7.20): δ = 0.24 (s, 9 H), 1.28 (s, 9 H), 7.14–7.20 (m, 12 H), 7.76–7.83 (m, 8 H); <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = –0.51, 32.24, 75.39, 128.00, 128.12, 128.77, 129.78, 135.90, 136.97, 138.54; MS (70 eV): *m/z* (%): 510 (1) [M<sup>+</sup>], 453 (37) [M<sup>+</sup> – tBu], 437 (1) [M<sup>+</sup> – SiMe<sub>3</sub>], 255 (8), 240 (9), 199 (100); Elementaranalyse: ber. (für C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>Si<sub>3</sub>): C 72.88, H 7.50; gef. C 72.63, H 7.48.

Eingegangen am 24. September,  
veränderte Fassung am 5. Dezember 1994 [Z 7352]

## Stichworte:

Siliciumverbindungen · Silylenoide

- [1] Wichtige Übersichtsartikel: a) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557–569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 473–485; b) H. Nozaki, *Synlett* **1990**, 441–444; c) A. Maercker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1072–1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1023–1025. Einige wesentliche Arbeiten: <sup>13</sup>C-NMR: d) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845–847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 784–786; e) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053. Theoretische Studie: f) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondon, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475. Alkoxycarbenoide: g) G. Wittig, E. Stahnhecker, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *605*, 69–93; h) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1873–1885. Stereochemie: i) M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronska, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555. Präparative Anwendungen: j) T. Harada, Y. Kotani, T. Katsuhira, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1573–1576.
- [2] In Analogie zu den Konventionen bei Carbenoiden werden wir die Bezeichnung „Silylenoid“ für eine Verbindung verwenden, in der ein Metallatom und eine Abgangsgruppe an das gleiche Siliciumatom gebunden sind. Der Ausdruck „Silylenoid-Charakter“ dagegen wird mehr im mechanistischen Sinne bei einer Spezies verwendet, die elektrophil reagiert.
- [3] T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 347–353.
- [4] a) R. West, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 327–346; b) C. L. Smith, R. Gooden, *ibid.* **1974**, *81*, 33–40; c) P. Boudjouk, U. Samaraweer, R. Sooriyakumaran, J. Chruscil, K. R. Anderson, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1355–1356; d) T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *ibid.* **1991**, *103*, 916–944 bzw. **1991**, *30*, 902–930; e) R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, F. Soulairol, N. Auner, R. Probst, R. Conlin, C. J. Tan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 55–68.
- [5] Einige Silylen-Übergangsmetall-Komplexe wurden erfolgreich von Tilley et al. aus Metall-SiR<sub>2</sub>(OTf)-Systemen hergestellt. Siehe beispielsweise a) D. A. Straus, C. Zhang, G. E. Quimbita, S. D. Grumbine, R. H. Heyn, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2673–2681; b) S. D. Grumbine, T. D. Tilley, *ibid.* **1993**, *115*, 7884–7885; c) Übersichtsartikel: P. D. Lickiss, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 272–279.
- [6] K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989–3990.
- [7] G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledit, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887–1894.
- [8] Frühere Arbeiten über instabile Alkoxy-silyl-Anionen: a) H. Watanabe, K. Higuchi, M. Kobayashi, M. Hara, Y. Koike, T. Kitahara, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 534–535; b) H. Watanabe, K. Higuchi, T. Goto, T. Muraoka, J. Inose, M. Kageyama, Y. Iizuka, M. Nozaki, Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 27–39.
- [9] B. H. Lipshutz, D. C. Reuter, E. L. Ellsworth, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4975–4977.
- [10] Reaktionen vom Wurtz-Typ zwischen (*tert*-Butoxy)diphenylsilylchlorid und Lithium in THF bei 0 °C lieferten keine detektierbaren Mengen an **2**.
- [11] **1** wurde durch Reaktion von (*t*BuO)<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>SiCl mit Me<sub>3</sub>SnLi hergestellt und nach Vakuumdestillation in 79 % Ausbeute isoliert.
- [12] G. A. Olah, R. J. Hunadi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6989.
- [13] Für das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum einer Disilanyl-lithiumverbindung siehe K. E. Ruehl, M. E. Davis, K. Matyjaszewski, *Organometallics* **1992**, *11*, 788.
- [14] Die leichtere Substituierbarkeit einer negativen Abgangsgruppe in Gegenwart einer Alkyl-lithiumverbindung ist als typischstes Indiz für einen Carbenoid-Charakter bekannt [1].
- [15] Das Verhältnis **8/6** betrug ohne den Zusatz von tmeda 13/87 (54% Gesamtausbeute). Der Effekt von tmeda ist jedoch noch nicht klar.
- [16] Zum Einschluß eines Lithium-Ions durch [12]Krone-4 siehe A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 121–123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 113–115.

- [17] Der Versuch, **9** im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum zu beobachten, war nicht erfolgreich, da sich ein weißer Niederschlag bildete, der sogar bei 0 °C unlöslich war.
- [18] In der Carbenoidchemie wird eine Ionisierung dieses Typs, die – laut Walborsky et al. [11] – eine deutliche Heteroatom-Metall-Wechselwirkung beinhaltet, manchmal „Metall-unterstützte Ionisierung“ genannt.
- [19] Die Methylgruppe in dieser Modellverbindung ist nicht notwendigerweise größer als das Lithiumatom in **2**, da das Lithiumatom solvatisiert vorliegt.
- [20] G. Raabe, J. Michl in *the Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015–1142.
- [21] Für eine analoge Umsetzung von Carbenoiden in der organischen Synthese siehe P. Knochel, N. Jeong, M. J. Rozema, M. C. P. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6474–6476.
- [22] a) D. J. Worsfold in *Inorganic and Organometallic Polymers* (ACS Symp. Ser. **1988**, 360), Kap. 8; b) R. D. Miller, J. Michl, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1359–1410; c) R. D. Miller, D. Thompson, R. Sooriyakumaran, G. N. Fickes, *J. Polym. Sci. Part A* **1991**, *29*, 813–824; d) R. D. Miller, E. J. Ginsburg, D. Thompson, *Polym. J.* **1993**, *25*, 807–823; e) R. G. Jones, R. E. Benfield, R. H. Cragg, A. C. Swain, S. J. Webb, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4878–4887, zit. Lit.
- [23] Unser Vorschlag basiert auf der plausiblen Annahme, daß der Silylenoid-Charakter von Lithium(alkoxy)silylenoiden dem von Metall(halogen)silylenoiden ähnelt.
- [24] Die Sila-Wittig-Umlagerung von (Alkoxy-silyl)lithiumverbindungen, d. h. die Wanderung einer organischen Gruppe vom Sauerstoff zum Silicium, die analog zur Wittig-Umlagerung ist, wurde ebenfalls beobachtet. Darüber wird getrennt berichtet werden.

## Selbstdiffusion von geladenen polycyclischen Arenen und ihren Stammverbindungen: eine PGSE-NMR-Studie\*\*

Yoram Cohen\* und Ari Ayalon

Polycyclische Anionen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen wurden in den letzten Jahrzehnten gründlich als Modellverbindungen für die Hückel-Theorie<sup>[1]</sup> untersucht, und sie wurden auch zur Erforschung von Ionenpaarbildungsphänomenen eingesetzt<sup>[2]</sup>. Die polycyclischen Dianionen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem, deren Ladung über ein relativ großes organisches Grundgerüst delokalisiert ist, wurden in den meisten Studien als isolierte Spezies behandelt, metallorganische Verbindungen dagegen sollten, wie Rechnungen ergaben, aggregieren. Dies wurde auch experimentell nachgewiesen<sup>[3]</sup>. Streitwieser zeigte, daß die Lithiumsalze konjugierter Kohlenwasserstoff-Dianionen als „Ionentriplets“ existieren können, in denen die Lithium-Kationen an gegenüberliegenden Seiten der Dianionen lokalisiert sind<sup>[4]</sup>. Es ist daher wichtig, genauer zu untersuchen, welche Systeme nach der Reduktion der Polycyclen durch Metalle in Lösung tatsächlich vorliegen.

Diffusionsmessungen mit der Pulsgradient-Spin-echo(PGSE)-NMR-Methode<sup>[5]</sup> wurden häufig zur Untersuchung chemischer und biologischer Systeme eingesetzt<sup>[6–8]</sup>. Kürzlich wurde die PGSE-NMR-Technik zur Untersuchung der Aggregation von Nucleotiden<sup>[9a]</sup> und der Komplexierung von Makrocyclen<sup>[9b]</sup> und der Hydratation von Makromolekülen<sup>[10]</sup> angewendet.

[\*] Dr. Y. Cohen  
School of Chemistry, The Sackler Faculty of Exact Sciences,  
Tel Aviv University  
Ramat Aviv, Tel Aviv 69978 (Israel)  
Telefax: Int. + 972/640-9293

Dr. A. Ayalon  
Department of Organic Chemistry  
The Hebrew University of Jerusalem (Israel)

[\*\*] Diffusion in der Physikalischen Organischen Chemie, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde partiell durch den Wolfson Research Award, verwaltet von The Israel Academy of Science and Humanities, gefördert. Prof. M. Rabinovitz, Hebrew University Israel, und Prof. L. T. Scott, Boston College (USA), danken wir für Proben von Corannulen. – 1. Mitteilung: [9b].