

- prehensive Organic Synthesis, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, E. Winterfeldt), Pergamon, London, 1991, S. 873; d) T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* 1986, 86, 885; e) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 1979, 91, 625; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 563.
- [9] a) K. Takatori, M. Kajiwara, Y. Sakamoto, T. Shimayama, H. Yamada, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 5669; b) T. Takahashi, M. Nakazawa, Y. Sakamoto, K. N. Houk, *ibid.* 1993, 34, 4075; c) T. Takahashi, H. Tanaka, Y. Hirai, T. Doi, H. Yamada, T. Shiraki, Y. Sugiura, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1657; d) T. Takahashi, H. Yokoyama, T. Haino, H. Yamada, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 3521; e) T. Takahashi, K. Shimizu, T. Doi, J. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 2674.
- [10] G. Chang, W. C. Guida, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4379.
- [11] Die Rechnungen wurden mit dem Programm MacroModel (Version 3.5) durchgeführt, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. W. C. Still danken; F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 440.
- [12] 3-Bromchinolin **10** wurde von Tokyo Kasei bezogen; für seine Lithierung siehe: H. Gilman, S. M. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 446.
- [13] R. Yamaguchi, Y. Nakazono, M. Kawanishi, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 1801.
- [14] Ausgehend vom reinen Diastereomer **12** sollte bei dieser Eliminierung nur ein Isomer **6** entstehen. Die partielle  $E_1$ -Eliminierung über ein Benzyl-Anion führte jedoch zur Bildung eines Gemisches beider Diene.
- [15] Die auf MM2\*-Rechnungen basierende Konformationsanalyse von **6A** (siehe Schema 2) sagt für die Hauptkonformation von **6A** ( $>95\%$ ) eine verdrehte Dien-Einheit und eine axiale Anordnung der Alkinyl-Seitenkette an C(2) vorher. Der Angriff des Dienophils von der leicht zugänglichen konvexen Seite ( $\beta$ ) des Diens kann die leicht bevorzugte Bildung von **5** erklären. Diese Rechnungen deuten außerdem darauf hin, daß eine Steuerung der Diels-Alder-Reaktion von **6A** durch intermediäres Binden des Dienophils (Acetylendicarbonäure) an die Alkinylgruppe in **6A** dazu beitragen sollte, daß **5** als einziges Produkt erhalten wird.
- [16] Kristallstrukturdaten von **14**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 11.888(4)$ ,  $b = 27.454(8)$ ,  $c = 10.509(3)$  Å,  $\beta = 103.68(2)$ °,  $V = 3333(2)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.16$  g cm $^{-3}$ ; 4705 gemessene, 2525 davon mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$  als beobachtet eingestufte Reflexe. Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (Monte-Carlo, MULTAN),  $R = 0.073$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [17] T. Nishikawa, S. Shibuya, S. Hosokawa, M. Isobe, *Synlett* 1994, 485.
- [18] Unser erster Versuch zur  $\text{Pd}^0/\text{Cu}^{\text{I}}$ -katalysierten Kupplung des zu **5** analogen Bis(acetylen)derivates mit (*Z*)-Dichlorethen scheiterte. (Für Palladium-katalisierte Kupplungsreaktionen zur Synthese elfgliedriger Endiin-Ringsysteme siehe: D. Schinzer, J. Kabbara, *Synlett* 1992, 766.) Während unserer Arbeiten wurde von S. J. Danishevsky et al. eine effiziente  $\text{Pd}^0$ -Kupplungsreaktion veröffentlicht (siehe Lit. [6]).
- [19] T. N. Mitchell, A. Amamria, H. Killing, D. Rutschow, *J. Organomet. Chem.* 1986, 304, 257.

## Die erstmalige Realisierung einer Per-Oniosubstitution im Benzolsystem: Rolle des Gegenions

Robert Weiß\*, Bernd Pomrehn, Frank Hampel und Walter Bauer

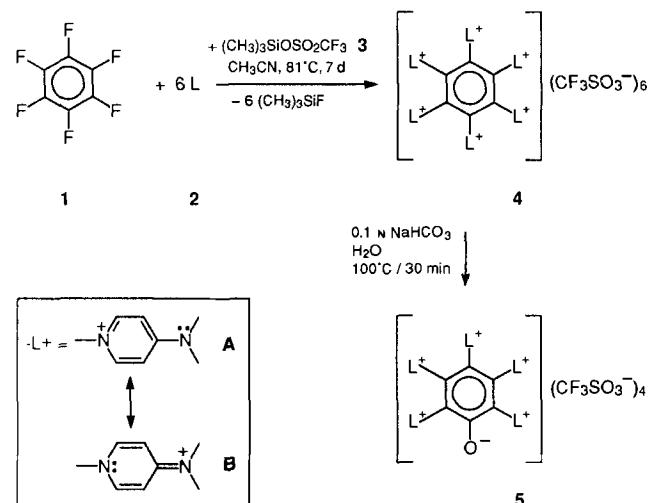
In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß die Überführung von neutralen in kationische Substituentensätzen durch Poly-Oniosubstitution (POS) bei Hauptgruppenelementderivaten und nichtaromatischen organischen  $\pi$ -Systemen generell zu einer markanten Steigerung von Lewis-Acidität und Elektronenaffinität führt<sup>[1–6]</sup>. Zugleich werden neuartige Reaktionsverläufe bei Redox- und Substitutionsreaktionen an und mit derartigen Reagentien beobachtet<sup>[5, 6]</sup>. Dies ist vor allem auf den elektrostatischen Feldeffekt (Poleffekt)<sup>[7]</sup> der kationischen Substituenten zurückzuführen. Da elektrostatische Effekte prinzipiell keinem Sättigungseffekt unterliegen, sondern sich additiv ver-

\* Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. B. Pomrehn, Dr. F. Hampel, Dr. W. Bauer  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-9132

halten, ist es von besonderem Interesse, die strukturbezogen maximale Zahl von Oniosubstituenten an einem Grundgerüst einzuführen. Wir haben uns dieser Problemstellung nun am Beispiel von aromatischen  $\pi$ -Systemen zugewandt und berichten hier über Synthese, Struktur und einige Eigenschaften des ersten hexakis-oniosubstituierten Benzolderivats<sup>[8]</sup>.

1993 berichteten Streitwieser et al. über einen erfolglosen Versuch, ein derartiges hexakationisch substituiertes Benzolderivat zu synthetisieren<sup>[9]</sup>. Bei der Umsetzung von Hexafluorbenzol **1** mit 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) **2** wurde in einer  $\text{S}_N\text{Ar}$ -Sequenz in 20 % Ausbeute das entsprechende 1,4-bis-oniosubstituierte Benzolderivat erhalten und strukturell charakterisiert. Der Versuch, ausgehend von **1** mit DMAP das entsprechende per-oniosubstituierte Salz zu synthetisieren, führte nach 3.5monatiger Reaktionszeit in sehr geringer Ausbeute zu einem höhersubstituierten Produkt, dem aufgrund spektroskopischer Daten die Struktur des entsprechenden pentakis-oniosubstituierten Benzols zugewiesen wurde. Dessen letzter Fluorosubstituent jedoch konnte selbst unter erhöhtem Druck nicht verdrängt werden.

Die Reaktionsträgheit dieses bis-oniosubstituierten und besonders des pentakis-oniosubstituierten Benzols steht im Widerspruch zu der Erwartung, daß die Elektrophilie von  $\pi$ -Systemen mit steigender Zahl von Oniosubstituenten zunehmen sollte. Zur Deutung der Ergebnisse von Streitwieser et al. nehmen wir an, daß sich zwischen den elektrophilen Gegenkationen und den freigesetzten Fluorid-Ionen Kontakte bilden, die der weiteren nucleophilen Substitution hemmend im Wege stehen. Bezuglich der Natur dieser Kontakte kann man mehrere Möglichkeiten diskutieren, z.B. die Bildung kinetisch stabiler Ionocluster oder gar (besonders wahrscheinlich bei hohem Oniosubstitutionsgrad) die Bildung stabiler Meisenheimer-Komplexe. Dann sollte der Austausch der Fluorid-Ionen gegen stark nucleofuge Anionen der Schlüssel zum Erfolg bei der Per-oniosubstitution im Benzolsystem sein. Dieser einfache Gedanke führte in der in Schema 1 formulierten, thermodynamisch besonders günstigen Variante der Poly-oniosubstitution zu einem vollen Erfolg.



Schema 1. Synthese und Hydrolyse von **4**.

Das erwünschte Per-Oniosubstitutionsprodukt **4** war in 92 % Ausbeute das einzige Reaktionsprodukt und wurde als schwerlösliches Salz nahezu analysenrein erhalten. Diese Umsetzung wird offensichtlich durch die Kopplung der  $\text{S}_N\text{Ar}$ -Substitutionssequenz mit der Bildung der äußerst stabilen Si-F-Bindung ermöglicht. Wir schließen nicht aus, daß **3** bereits relativ früh auf

der Reaktionskoordinate der Substitution unterstützend eingreift. Die ausschließliche Bildung von **4** auch bei Umsetzung von **1** mit **2** und **3** im Molverhältnis 1:1:1 unterstreicht aufs deutlichste die Autoaktivierung der Elektrophilie von  $\pi$ -Systemen durch zunehmende Oniosubstitution und bestätigt unsere Deutung der Ergebnisse von Streitwieser et al.<sup>[19]</sup>.

Bemerkenswerterweise konnte **4** aus heißem Wasser unzersetzt umkristallisiert werden. Dabei wurden farblose Nadeln erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren<sup>[10]</sup>. Deren Ergebnis ist in Abbildung 1 wiedergegeben (dabei wurden zur besseren Übersicht vier Triflat-Ionen weggelassen, die in größerer Entfernung vom Hexakation angeordnet sind).

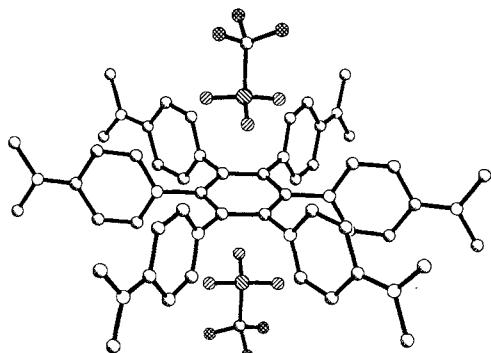


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall.

Folgende Strukturmerkmale verdienen Beachtung:

- Die Pyridinringe stehen mit Winkeln um  $80.0^\circ$  nahezu orthogonal zum Benzolring, während der entsprechende Winkel beim Hexaphenylbenzol nur ungefähr  $65^\circ$  beträgt<sup>[11]</sup>. MNDO-Rechnungen ergeben für das Kation in **4** einen mittleren Verdrillungswinkel um  $83^\circ$ . Die Bindungslängen in den Oniosubstituenten dokumentieren ein beträchtliches Gewicht der Grenzstruktur **B** (Schema 1) – ein ladungsstabilisierender Effekt, der generell in von **2** abgeleiteten Oniosystemen gefunden wird<sup>[11, 4, 9, 12]</sup>.
- Während vier der sechs Triflat-Ionen relativ zum Polykation eine periphere Position (im äußeren Bereich der Pyridiniosubstituenten) einnehmen, sind die restlichen zwei Triflat-Ionen direkt ober- bzw. unterhalb des Benzol- $\pi$ -Systems fixiert. Dabei sind die beiden Ebenen durch die Triflatsauerstoffatome nahezu parallel zum Benzolring. Offenbar sättigt sich das Hexakation – sozusagen in erster Sphäre – mit zwei elektrostatisch stark gebundenen Gegenionen ab, während die restlichen vier Gegenionen eine deutlich schwächer gebundene zweite Anionensphäre bilden. Der dabei resultierende zentrale Tripeldecker-Ionocluster ist ein völlig neuartiges Strukturelement. Unseres Wissens ist die in ihm verwirklichte Plazierung von Anionen relativ zu einem aromatischen  $\pi$ -System bislang nicht beobachtet worden. Der interplanare Abstand von  $3.2 \text{ \AA}$  deutet hierbei auf rein ionische Verhältnisse. Ferner sind schwache bindende Kontakte der Sauerstoffzentren zu den  $\alpha$ -Wasserstoffatomen der Pyridiniosubstituenten erkennbar (durchschnittlicher O–H-Abstand  $2.2$ – $2.5 \text{ \AA}$ ).

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an **4** ergaben eine quasireversible Elektroneneinlagerung bei  $-0.80 \text{ V}$  und eine zweite, irreversible Elektroneneinlagerung bei  $-1.14 \text{ V}$ <sup>[13]</sup>. Dies bedeutet eine Erhöhung des Redoxpotentials gegenüber dem von Benzol<sup>[14]</sup> um  $2.55 \text{ V}$ , was wegen der weitgehenden Verdrillung der Pyridiniosubstituenten im wesentlichen elektrostatisch bedingt sein muß. Die von uns analog zu **4** synthetisierten poly-oniosub-

stituierten Salze 1,3,5-Tris(4-dimethylamino-1-pyridinio)benzol-tris(trifluormethansulfonat) **6** und 1,2,3,4,5-Pentakis(4-dimethylamino-1-pyridinio)benzol-pentakis(trifluormethansulfonat) **7** weisen (irreversible)  $E_{1/2}$ -Werte von  $-1.34$  bzw.  $-0.88 \text{ V}$  auf<sup>[13]</sup>. In Abbildung 2 sind die Redoxpotentiale der untersuchten Verbindungen gegen die Zahl der Pyridiniosubstituenten aufgetragen.

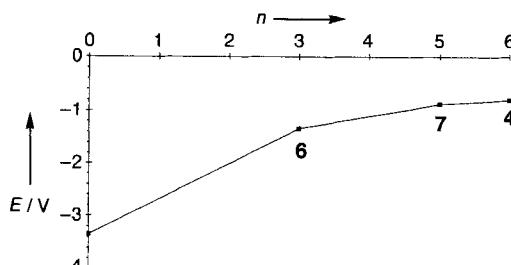


Abb. 2. Abhängigkeit des Redoxpotentials substituierter Benzole von der Zahl  $n$  der 4-Dimethylaminopyridinio-Substituenten.

Man erkennt, daß die ersten drei Oniosubstituenten bei alternierender Anordnung die Elektronenaffinität des Benzolsystems sehr viel effizienter erhöhen als die folgenden. Diese Abweichung von der Additivität der Substituenteneffekte dürfte eine Folge des  $-M$ -Effekts der Pyridiniosubstituenten sein, der wegen der konformativ bedingten Konjugationssperre in **4** und **7** nur in **6** zum Tragen kommen kann. Daß das Redoxpotential von **4** nur geringfügig über dem von **7** liegt, ist auf die zunehmend nicht-lineare Beteiligung der Dimethylaminogruppen zurückzuführen: Die Bedeutung der Imminiumstruktur **B** (Schema 1) nimmt bei steigender Elektrophilie des Templaats zu, so daß die positive Ladung zunehmend in die Peripherie des Moleküls verlagert wird. Gestützt wird diese These durch die Beobachtung, daß dieser Effekt nur bei Dimethylaminopyridinio-Substituenten, nicht aber bei Pyridiniosubstituenten zu beobachten ist<sup>[15, 16]</sup>.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Lösungsspektrum von **4** ( $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CF}_3\text{COOD}$ ) zeigt erwartungsgemäß nur ein Signal für den Benzolring und einen Signalsatz für die Oniosubstituenten. Dies läßt auf eine (gemittelte)  $D_{6h}$ -Symmetrie des Poly-Oniosystems in Lösung schließen. Dagegen liegt **4** im Kristall mit niedrigerer Symmetrie vor. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem „halben“ Molekül **4**, d. h. aus drei Kohlenstoffatomen des Benzolrings, drei Oniosubstituenten und drei Gegenionen. Dementsprechend enthält das  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektrum<sup>[17]</sup> drei Signalsätze für das Kation in **4**. Die kleinsten Unterschiede in den  $\delta$ -Werten zeigen dabei die Signale von C2/C6 der Substituenten ( $\Delta\delta \approx 0.6$ ). Bei den Kohlenstoffatomen des Benzolrings und den Kohlenstoffatomen 3/5 der Substituenten sind die Unterschiede größer ( $\Delta\delta \approx 2.7$  bzw.  $2.5$ ).

Die elektrostatische Aktivierung von **4** zeigt sich auch bei dessen Hydrolyse. Während Hexafluorbenzol bei Normaldruck gegen wäßrige Natronlauge beständig ist<sup>[18]</sup>, hydrolysiert **4** schon nach 30 min Kochen in 0.1 N  $\text{NaHCO}_3$  nahezu quantitativ zum entsprechenden pentakis-oniosubstituierten Phenolat **5**. Unter vergleichbar milden Bedingungen läßt sich auch in Hexacyanobenzol eine Hydroxygruppe einführen<sup>[19]</sup>. Offenbar ist die nahezu rein elektrostatische Aktivierung dieser Reaktion durch den kationischen Ligandsatz in **4** ähnlich wirksam wie die  $-M$ -Aktivierung durch die Cyanogruppen in Hexacyanobenzol.

Die Umsetzungen von **4** mit Reduktionsmitteln und nucleophilen Agentien sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

## Experimentelles

**4:** Zu einer Lösung von 0.20 mL **1** (1.73 mmol) in 30 mL wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN gibt man unter N<sub>2</sub> 2.50 mL **3** (13.8 mmol) und 2.00 g **2** (16.4 mmol) und röhrt die Lösung unter Rückfluß. Nach 7 d wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, zuerst mit 2 × 5 mL CH<sub>3</sub>CN, dann mit 3 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2.71 g (92.1%). Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen von **2** und **3** wurden auch bei längeren Reaktionszeiten nur deutlich niedrigere Ausbeuten erzielt. Einkristalle von **4** wurden durch kurzes Aufkochen in Wasser und anschließendes langsame Abkühlen erhalten. – Korrekte C,H,N-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (399.65 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD, 20 °C, TMS): δ = 8.21 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 12H; H-2/H-6), 7.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.0 Hz, 12H; H-3/H-5), 3.31 (s, 36H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.4 MHz, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>COOD, 20 °C, TMS): δ = 157.79 (s; C4, DMAP), 141.12 (s; C2/C6, DMAP), 140.99 (s; Benzol), 121.48 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -317.0 Hz; CF<sub>3</sub>), 111.07 (s; C3/C5, DMAP), 41.66 (s; CH<sub>3</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (470.4 MHz, D<sub>2</sub>O/HCl, 20 °C, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>): δ = -79.6 (s; CF<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3060w, 3050w, 1650s, 1600m, 1480w, 1440m, 1410w, 1350vw, 1330vw, 1260vs, 1230s, 1150s, 1060vw, 1030s, 810m, 790w, 750vw, 630s.

**5:** Man suspendiert 1.00 g **4** (0.59 mmol) in 30 mL einer 0.1 n wäßrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und erhitzt 30 min zum Rückfluß. Danach kühlt man die Lösung auf 5 °C ab, filtriert den entstandenen hellgelben Niederschlag ab, wäscht zuerst mit 1 × 5 mL kaltem Wasser, dann mit 2 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und trocknet 12 h im Hochvakuum. Ausbeute: 0.72 g (94.2%). – Korrekte C,H,N,S-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (400.05 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 8.25 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 2H; H-2/H-6), 8.19 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.33 Hz, 4H; H-2/H-6), 8.03 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 4H; H-2/H-6), 6.87 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.78 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.33 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.57 Hz, 2H; H-3/H-5), 3.17 s (12H; CH<sub>3</sub>), 3.13 s (12H; CH<sub>3</sub>), 3.12 s (6H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 164.56 (s; C1, Phenol), 157.51 (s; C4, DMAP), 157.34 (s; C4, DMAP), 157.25 (s; C4, p-DMAP), 144.23 (s; C2/C6, p-DMAP), 143.86 (s; C2/C6, DMAP), 141.96 (s; C2/C6, DMAP), 137.50 (s; C3/C5, Phenol), 132.31 (s; C2/C6, Phenol), 121.93 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -321.4 Hz; CF<sub>3</sub>), 113.70 (s; C4, Phenol), 109.51 (s; C3/C5, DMAP), 109.48 (s; C3/C5, p-DMAP), 108.95 (s; C3/C5, DMAP), 41.09 (s; CH<sub>3</sub>), 41.04 (s; p-CH<sub>3</sub>), 40.87 (s; CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3050w, 1650vs, 1580m, 1540m, 1440w, 1405m, 1270s, 1150s, 1030s, 820w, 750vw, 720vw, 630s. **5** läßt sich mit Trifluormethansulfonsäure in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zum Pentakis(4-dimethylamino-1-pyridinio)phenol-pentakis(trifluormethansulfonat) protonieren.

**6:** Zu einer Lösung von 0.30 mL 1,3,5-Trifluorbenzol (2.90 mmol) in 20 mL wasserfreiem Chlorbenzol gibt man unter N<sub>2</sub> 2.00 mL **3** (11.1 mmol) und 1.60 g **2** (13.1 mmol) und röhrt die Lösung unter Rückfluß. Nach 9 d wird der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert, mit 3 × 5 mL Et<sub>2</sub>O gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.06 g (41.1%, nicht optimiert). – Korrekte C,H,N-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (400.05 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 8.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.93 Hz, 6H; H-2/H-6), 8.01 (s, 3H; C-H, Benzol), 7.10 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.93 Hz, 6H; H-3/H-5), 3.30 (s, 18H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 157.93 (s; C4, DMAP), 144.74 (s; C1/C3/C5, Benzol), 141.85 (s; C2/C6, DMAP), 122.05 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -319.5 Hz; CF<sub>3</sub>), 121.17 (s; C2/C4/C6, Benzol), 109.18 (s; C3/C5, DMAP), 41.22 (s; CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3060w, 1650vs, 1640vs, 1605s, 1570s, 1530w, 1450m, 1400m, 1350w, 1260s, 1160s, 1090w, 1030s, 830m, 820m, 730w, 630s.

**7:** Zu einer Lösung von 0.10 mL Pentafluorbenzol (0.91 mmol) in 20 mL wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN gibt man unter N<sub>2</sub> 0.95 mL **3** (5.26 mmol) und 0.800 g **2** (6.55 mmol) und röhrt die Lösung unter Rückfluß. Nach 8 d wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der entstandene weiße Feststoff in 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert, abfiltriert, mit 3 × 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und 12 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.808 g (62.1%, nicht optimiert). – Korrekte C,H,N-Analyse: <sup>1</sup>H-NMR (400.05 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 8.65 (s, 1H; Benzol), 8.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.94 Hz, 4H; H-2/H-6), 8.07 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.67 Hz, 2H; H-2/H-6), 8.02 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.06 Hz, 4H; H-2/H-6), 7.01 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.94 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.06 Hz, 4H; H-3/H-5), 6.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.67 Hz, 2H; H-3/H-5), 3.25 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), 3.21 (s, 12H; CH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 6H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100.50 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C, TMS): δ = 158.00 (s; C4, DMAP), 157.67 (s; C4, DMAP), 157.63 (s; C4, DMAP), 142.40 (s; C1/C5, Benzol), 141.43 (s; C2/C6, DMAP), 140.97 (s; C2/C6, DMAP), 138.31 (s; C3, Benzol), 137.96 (s; C2/C4, Benzol), 132.88 (s; C6, Benzol), 121.83 (q, <sup>1</sup>J(C,F) = -319.8 Hz; CF<sub>3</sub>), 110.65 (s; C3/C5, DMAP), 110.55 (s; C3/C5, DMAP), 109.81 (s; C3/C5, DMAP), 41.44 (s; CH<sub>3</sub>), 41.37 (s; CH<sub>3</sub>); IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3100s, 2980w, 1660s, 1580s, 1510s, 1450s, 1350m, 1270vs, 1170s, 1060m, 1030s, 940m, 830s, 790m, 750m, 740w, 730w, 710w, 630s.

Ein eingegangen am 23. September 1994,  
veränderte Fassung am 14. März 1995 [Z 7346]

**Stichworte:** Arene · Nucleophile aromatische Substitution · Polykationen

- [5] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 891.
- [6] R. Weiß, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1952.
- [7] R. W. Taft, R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1987**, *16*, 6.
- [8] Über das erste hexakationisch substituierte Benzolderivat berichteten R. Breslow et al. (R. Breslow, G. A. Crispino, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 601). Das von ihnen beschriebene sechsfach alkylierte Hexakis(4-pyridyl)benzol enthält die Oniozentren in der Peripherie der Liganden und kann deshalb nicht, wie in unserem Fall, durch eine Substitutionssequenz am zentralen Benzolring, sondern nur durch eine mehrstufige Synthese erzeugt werden. Reduktionspotentiale für diese Verbindung wurden bislang nicht publiziert.
- [9] A. S. Koch, A. S. Feng, T. A. Hopkins, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1409.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **4**: C<sub>54</sub>H<sub>60</sub>F<sub>18</sub>N<sub>12</sub>O<sub>18</sub>S<sub>6</sub>, M = 1699.50, monoklin, im Kristall hat **4** Zentrosymmetrie, Raumgruppe P2(1)/c, a = 12.749(8), b = 22.03(2), c = 13.513(8) Å, β = 107.42(5)°, V = 3621(4) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.559 Mg m<sup>-3</sup>, F(000) = 1740, T = 298(2) K. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3mV mit graphitmonochromatisierter Mo<sub>2</sub>-Strahlung (λ = 0.71073 Å) im Bereich 4.00° ≤ 2θ ≤ 50.0° (7293 Reflexe gemessen, davon 6467 unabhängig). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL Plus V4.11), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F<sup>2</sup> nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL93: G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Einheiten wurden zur Auflösung von Fehlordnungspositionen mit Abstands-Restraints verfeinert, wobei nur die Fehlordnungspositionen der Sauerstoffatome mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. 70:30 ausgelöst werden konnten. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und als Reitermodell isotrop verfeinert. 6467 Daten wurden zur Verfeinerung von 479 Patienten und 13 Restraints verwendet. R-Werte für 2157 Reflexe mit I > 2σ(I): R1 = 0.1104, wR2 = 0.3560 (alle Daten, R1 = ∑|F<sub>o</sub>| - |F<sub>c</sub>| / ∑|F<sub>o</sub>|, wR2 = [∑w(F<sub>o</sub><sup>2</sup> - F<sub>c</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup> / ∑w(F<sub>o</sub><sup>2</sup>)]<sup>1/2</sup>); Restelektronendichte 0.78 e Å<sup>-3</sup>; GOF = 0.847. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1277.
- [12] H. Bock, S. Nick, J. W. Bats, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5941.
- [13] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur und unter N<sub>2</sub> mit Ferrocen als internem Standard in einer 0.1 n NEt<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN-Leitsalzlösung gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Elektrode, welche in eine 0.1 n NEt<sub>4</sub>Cl/CH<sub>3</sub>CN-Lösung tauchte, durchgeführt. Hilfs- und Arbeitselektrode bestanden aus Platin.
- [14] K. Meerholz, J. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2325.
- [15] R. König, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**.
- [16] B. Pomrehn, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**.
- [17] C. Fyfe, *Solid State NMR for Chemists*. C.F.C. Press, Guelph, Ontario, Kanada, **1983**.
- [18] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1959**, 13.
- [19] K. Friedrich, S. Oeckl, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2361.

## Bis(hypersilyl)zinn und Bis(hypersilyl)blei, zwei elektronenreiche Carben-Homologe\*\*

Karl Wilhelm Klinkhammer\* und Wolfgang Schwarz

Professor Peter I. Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Molekulär aufgebaute Verbindungen von zweiwertigem Zinn und Blei (Stannylen bzw. Plumbylen) neigen, insbesondere wenn sie ausschließlich elektropositive, σ-gebundene Substituenten tragen, zu Oligomerisierung bzw. Disproportionierung. Durch Einführung sterisch anspruchsvoller Reste oder durch zusätzliche koordinative Absättigung des Zentralatoms gelang jedoch in den letzten Jahren die Stabilisierung derartiger Verbin-

[\*] Dr. K. W. Klinkhammer, Dr. W. Schwarz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart  
Telefax: Int. +711/685-4241  
E-mail: karl.klinkhammer@rus.uni-stuttgart.de

[\*\*] Herrn Prof. Dr. G. Becker danken wir für seine großzügige Unterstützung.  
– Zur Bezeichnung Hypersilyl siehe Zitat 5 in Lit. [10].