

- [8] S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350–352.  
 [9] A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788–2792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644–2647.  
 [10] T. Engel, G. Ertl, *Adv. Catal.* **1979**, *28*, 1–78.  
 [11] K. C. Taylor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1976**, *15*, 264–268.  
 [12] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.  
 [13] Die einzelnen Katalysatorelemente der Bibliothek wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie unter Verwendung eines Raster-Mikrodiffraktometers, GADDS von Bruker AXS, charakterisiert. Die Proben wurden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (2-kW-Generator,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) im Bereich  $10 < \theta < 72^\circ$  und einer Aufnahmezeit von 10 min pro Katalysator vermessen. Der Primärstrahl wurde mit gebogenen Göbel-Spiegeln und einem Kollimator auf einen Punkt mit 700  $\mu\text{m}$  Durchmesser fokussiert. Die Bibliothek wurde auf der beweglichen XYZ-Bühne des Diffraktometers montiert und zunächst mittels einer Laser-Videomikroskop-Vorrichtung ausgerichtet.  
 [14] W. H. Weinberg, E. W. McFarland, P. Cong, S. Guan (Symyx Technologies), WO-A 98/15969 A2, **1998**.  
 [15] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *14*, 1–107.  
 [16] J. Szanyi, D. W. Goodman, *J. Catal.* **1994**, *145*, 508–515.  
 [17] R. E. R. Colen, M. Kolodziejczyk, B. Delmon, J. H. Block, *Surf. Sci.* **1998**, *412*, 447–457.  
 [18] R. W. Vook, B. Oral, *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *60*, 681–687.  
 [19] W. F. Egelhoff, Jr. in *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol. 4* (Hrsg.: D. A. King, D. P. Woodruff), Elsevier, Amsterdam, **1982**, S. 397–426.  
 [20] K. C. Taylor, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1987**, *30*, 97–116.  
 [21] S. M. Vesecky, P. Chen, X. Xu, D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1995**, *13*, 1539–1543.

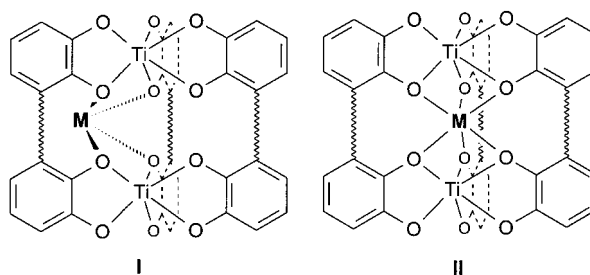
## Templatgesteuerte Selbsterkennung von alkyverbrückten Bis(brenzcatechin)-Liganden bei der Bildung helicartiger Metallkomplexe\*\*

Markus Albrecht,\* Matthias Schneider und Herbert Röttele

(Metallo-)supramolekulare Aggregate werden in spontanen Selbstorganisationsprozessen gebildet. Dabei beeinflusst häufig die sterische und elektronische Information, die in jedem molekularen Baustein enthalten ist, das System, einem bestimmten Organisationsprogramm zu folgen, welches zu definierten supramolekularen Spezies führt.<sup>[1–3]</sup> Die Selbsterkennung linearer Ligandenstränge während der Bildung zwei- oder dreisträngiger Helicate aus Gemischen verschiedener Liganden führt trotz vielfältiger Möglichkeiten zur Selbstorganisation weniger, strukturell wohldefinierter Koordinationsverbindungen. Es werden Komplexmischungen gebildet, die nur eine Sorte Ligand pro Komplex aufweisen.<sup>[4–6]</sup> „Hetero“-Erkennung führt dagegen zu Koordinationsverbindungen,

die sich aus unterschiedlichen Liganden zusammensetzen.<sup>[7, 8]</sup>

Lehn und Mitarbeiter beschrieben Beispiele, bei denen die Selbsterkennung der Liganden während der Bildung von Helicaten durch 1) die Zahl der Bindungsstellen des Liganden oder 2) die bevorzugte Koordinationsgeometrie der Metallionen im Zusammenspiel mit geeigneten Ligandenstrukturen beeinflusst wird.<sup>[4]</sup> Raymond et al. führten Studien durch, bei denen die Selbsterkennung während der Selbstorganisation dreisträngiger homoleptischer Helicate aus einem Ligandengemisch durch die Länge von starren Einheiten, die zwei Brenzcatechinamideinheiten verbrücken, gesteuert wurde.<sup>[5]</sup> Die Selbsterkennung kann außerdem durch die Chiralität der organischen Liganden kontrolliert werden.<sup>[6, 7]</sup> Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen zur Selbsterkennung der alkyverbrückten Bis(brenzcatechin)-Liganden **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>** bei der Bildung von Gemischen aus zweikernigen Titan(IV)-Komplexen. Hierbei spielt die Bindung der Gegenionen an die tetraanionischen Komplexe eine entscheidende Rolle zur selektiven Bildung spezifischer Koordinationsverbindungen (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Bindungsarten für Alkalimetallkationen **M**, bei denen helicartige zweikernige Komplexe stabilisiert werden: „Außen“-Koordination (**I**)<sup>[9]</sup> oder „Innen“-Koordination (**II**).<sup>[10]</sup>

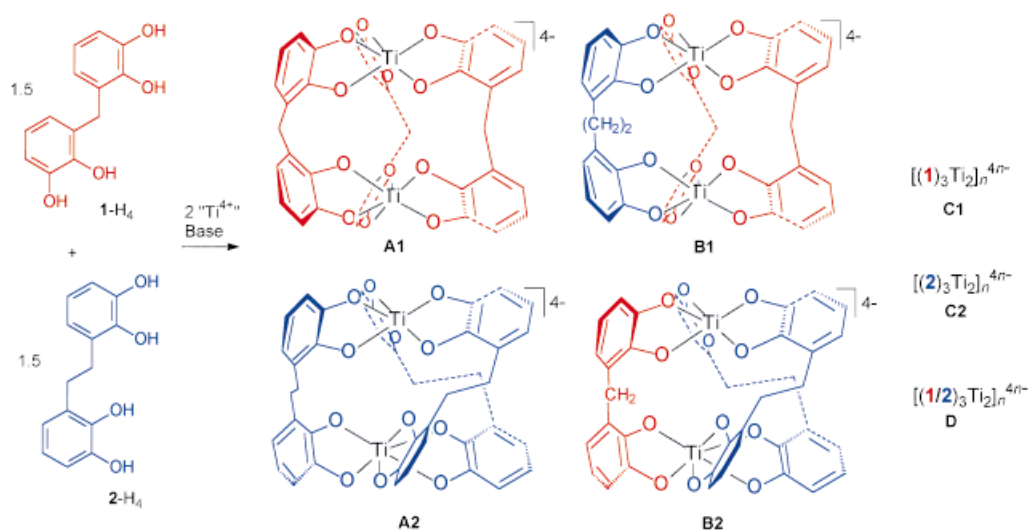
Im Prinzip kann die Reaktion eines 1:1-Gemisches aus **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>** (je 1.5 Äquiv.) mit zwei Äquivalenten Titan(IV)-Ionen ( $\text{Ti}(\text{OMe})_4$  oder  $(\text{acac})_2\text{TiO}$ ) in Gegenwart von Alkalimetallcarbonaten (2 Äquiv.) als Base zu den homoleptischen zweikernigen Komplexen **A1** und **A2**, den heteroleptischen zweikernigen Komplexen **B1** und **B2**, den homoleptischen oligomeren Komplexen **C1** und **C2** und/oder den heteroleptischen oligomeren Komplexen **D** führen (Schema 2). In früheren Studien konnten wir bereits sowohl das Lithium- als auch das Natriumsalz des *meso*-Helicats **A1** isolieren und charakterisieren. Im Unterschied dazu wurde in Gegenwart von Kaliumionen nur der oligomere (aber lösliche!) Komplex **C1** erhalten.<sup>[9]</sup> Das zweikernige Helicat **A2** bildet sich in Gegenwart von Lithium-, Natrium-, Kalium- und vielen anderen Kationen.<sup>[10]</sup>

Aus entropischen Gründen sollte die Bildung der zweikernigen Komplexe **A** und **B** gegenüber der der oligomeren Komplexe **C** und **D** bevorzugt sein.<sup>[5]</sup> Die Bindung der Gegenionen führt jedoch dazu, daß die zweikernigen Komplexe entweder stabilisiert oder destabilisiert werden. Im letzten Fall führt dies zu einer Bevorzugung der oligomeren Spezies **C** und **D**.<sup>[9, 11]</sup>

Führt man die Reaktion eines 1:1-Gemisches von **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>** mit  $\text{Ti}(\text{OMe})_4$  (Methanol, Rückfluß oder  $(\text{acac})_2\text{TiO}$ , Methanol, RT) in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Albrecht, M. Schneider, Dr. H. Röttele  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe  
 Fax: (+49) 721-698529  
 E-mail: albrecht@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



Schema 2. Mögliche homoleptische (**A1**, **A2**) und heteroleptische (**B1**, **B2**) zweikernige und oligomere (**C1**, **C2**, **D**) Komplexe, die durch Umsetzung der Liganden **1-H<sub>4</sub>** (1.5 Äquiv.) und **2-H<sub>4</sub>** (1.5 Äquiv.) im Verhältnis 1:1 mit Titan(IV)-Ionen (2 Äquiv.) in Gegenwart von Alkalimetallcarbonaten (2 Äquiv.) als Base erhalten werden können.

durch, so erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels einen roten löslichen Feststoff. Sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>4</sub>]Methanol) erkennt man nur Signale des homoleptischen Helicats **A2** (Positiv-Ionen-FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol(3-NBA)-Matrix): *m/z*: 940 {K<sub>3</sub>H[(**2**)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>]}<sup>+</sup>). Signale eines Titankomplexes des Liganden **1** können nicht beobachtet werden. Dies ist auf die Bildung der oligomeren Spezies **C1** zurückzuführen, die, wie bereits früher beschrieben, im NMR-Spektrum nur zu sehr breiten Signalen führt.<sup>[9]</sup> Die Anwesenheit von Komplexen des Liganden **1** konnte jedoch durch saure Hydrolyse (2N HCl) des roten Feststoffs nachgewiesen werden. Nach Extraktion der dabei erhaltenen wässrigen Phase mit Diethylether erhält man wieder ein 1:1-Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR) aus den freien Liganden **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>**. Dies zeigt, daß während der Bildung der Titankomplexe ein „Sortieren“ der Liganden stattfindet und in einem Selbsterkennungsprozeß ein Gemisch der zwei thermodynamisch bevorzugten Komplexe **A2** und **C1** gebildet wird. Jeder dieser Komplexentypen weist nur je eine Sorte des Liganden auf. Die Bildung des Oligomers **C1** ist dabei gegenüber der Bildung von **A1** bevorzugt, da Kaliumionen an innere Sauerstoffatome des Liganden **1** binden und den zweikernigen Titancomplex aufgrund ihrer Größe destabilisieren.

Mit Natrium- statt Kaliumcarbonat erhält man ein anderes Ergebnis. In diesem Fall entsteht eine Mischung aus den homoleptischen zweikernigen Komplexen **A1** und **A2** (Positiv-Ionen-FAB-MS (3-NBA-Matrix): *m/z*: 873 {Na<sub>4</sub>H[(**1**)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>]}<sup>+</sup> bzw. 892 {Na<sub>3</sub>H[(**2**)<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>]}<sup>+</sup>). Im Unterschied zum Kaliumion kann das Natriumion den zweikernigen Komplex **A1** stabilisieren,<sup>[9]</sup> so daß kein Oligomer **C1** gebildet wird. In Gegenwart von Na<sup>+</sup> führt somit der templatgesteuerte Selbsterkennungsprozeß zum homoleptischen *meso*-Helicat **A1** sowie zum Helicat **A2**.

Auch mit Lithiumcarbonat als Base erhält man in quantitativer Ausbeute einen roten, löslichen Feststoff. Die NMR-Spektren zeigen bei Raumtemperatur Signale der beiden homoleptischen Koordinationsverbindungen **A1** und **A2** sowie zusätzlich Signale eines weiteren Komplexes (Abbil-

dung 1). Diese Verbindung weist Signale für die diastereotopen Methylenprotonen von koordinierten Liganden **1** als Dubletts bei  $\delta = 2.91$ , 3.11, 4.09 und 4.62 auf (Verhältnis 1:1:1:1). Das Auftreten von vier Signalen für die Alkylprotonen deutet bereits darauf hin, daß hier neben den homo-

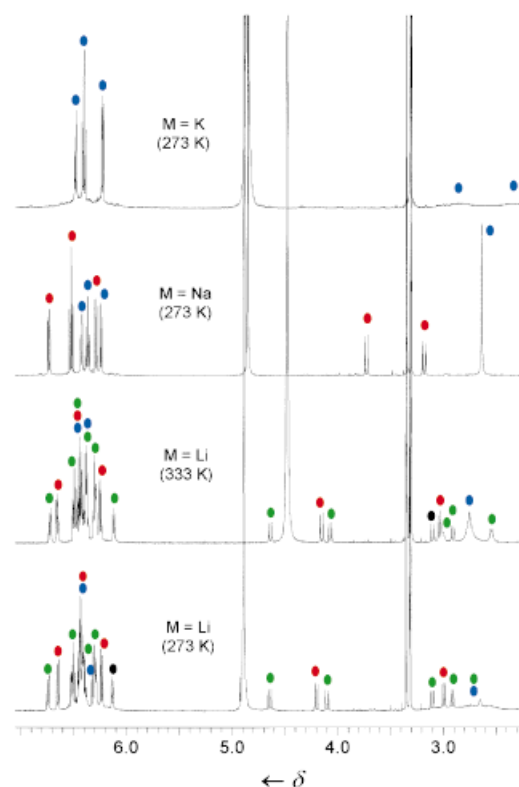
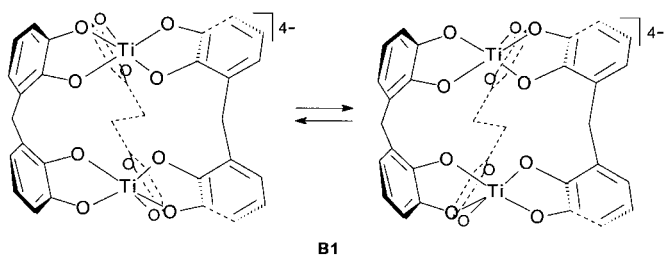


Abbildung 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ([D<sub>4</sub>]Methanol, 500 MHz) der Komplexe, die aus 1:1-Gemischen von **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>** und Titan(IV)-Ionen in Gegenwart von M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (M = K, Na, Li) gebildet werden. Blau: Signale von **A2**; rot: Signale von **A1**; grün: Signale von **B1**. Für die gleichen Titankomplexe werden infolge der Bindung unterschiedlicher Kationen an die Tetraanionen unterschiedliche NMR-Verschiebungen und Linienbreiten beobachtet. Die Signale der Lithiumsalze wurden anhand von NOESY- und COSY-NMR-Spektren zugeordnet.

leptischen zweikernigen Komplexen **A** der heteroleptische Komplex **B1** gebildet wird. Man kann bei Raumtemperatur jedoch keine definierten Signale des Liganden **2** beobachten. Bei 333 K erkennt man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sehr deutlich die Signale der Protonen der Alkylbrücken. Neben den Signalen von **A1** ( $\delta = 4.15, 3.04, 2d$ ) und **A2** ( $\delta = 2.75, s$ ) detektiert man die von **B1** bei  $\delta = 4.64, 4.07, 3.10, 3.02, 2.91$  und  $2.54$  ( $6d$ , Verhältnis 1:1:2:1:2). Die Signale bei  $\delta = 3.02$  und  $2.54$  ( $J = 8.5$  Hz) gehören hierbei zu den Spacer-Protonen des Ligandenstranges **2**. Infolge der schnellen Inversion von **2** (Schema 3) können bei hohen Temperaturen



Schema 3. Das dynamische Verhalten von **B1**: Der flexible Ligand **2** kann zwei unterschiedliche Orientierungen einnehmen, während die beiden starren Liganden **1** in ihrer Position fixiert sind.

nur zwei Signale beobachtet werden. Die beiden Liganden **1** hingegen sind starr und die Verschiebung der Signale wird durch die Temperaturänderung kaum beeinflusst.

Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum (3-NBA-Matrix) zeigt zusätzlich zu den Signalen der Komplexsalze vom Typ **A** bei  $m/z$ : 851 ( $\{Li_4H[(2)_3Ti_2]\}^+$ ) und 815 ( $\{Li_5[(1)_3Ti_2]\}^+$ ) einen Peak bei  $m/z$ : 823, der dem heteroleptischen Komplex  $\{Li_4H[(1)_2(2)Ti_2]\}^+$  (**B1** + 4Li + H) zugeordnet wird. **B1** bildet sich auch, wenn man die beiden Salze  $Li_4[(1)_3Ti_2]$  und  $Li_4[(2)_3Ti_2]$  (1:1) in  $[D_4]$ Methanol löst und einige Tage erhitzt. Dabei wird jedoch ein anderes Verhältnis der Komplexe als bei der direkten Komplexierung des Ligandengemisches erhalten.

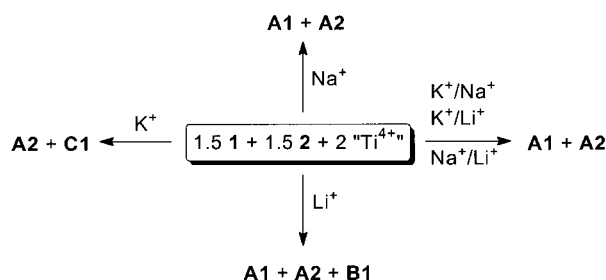
Die Bildung des zweikernigen Titankomplexes **B1**, der zwei Liganden **1** und einen Liganden **2** enthält, lässt sich durch die Fähigkeit von  $Li^+$  erklären, an das Rechteck aus vier inneren Sauerstoffatomen zweier Liganden **1** binden zu können, das bei der Koordination an Titan gebildet wird. Hierdurch wird **B1** stabilisiert.<sup>[9]</sup> Im Fall von **B2** ist eine analoge Bindungsstelle für das Lithiumkation nicht vorhanden.

Neben den Untersuchungen mit reinen Alkalimetallcarbonaten als Base wurden auch solche mit 1:1-Gemischen zweier Carbonate durchgeführt. Ein Gemisch aus Natrium- und Kaliumcarbonat führt dabei mit **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>** und Titan(IV)-Ionen zu einem roten Feststoff, der **A1** und **A2** enthält. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Verschiebungen der Methylenprotonen von **A1** entsprechen denen, die für das reine Salz  $Na_4[(1)_3Ti_2]$  beobachtet werden. Dies weist darauf hin, daß hier die *meso*-Helicatstruktur durch Bindung der Natriumionen an die Tetraanionen stabilisiert wird. Die Protonensignale von **A2** entsprechen denen von  $K_4[(2)_3Ti_2]$  in Gegenwart von Natriumsalzen.<sup>[10]</sup>

Ähnlich, wie für das Natrium/Kalium-Gemisch beschrieben, verhält es sich, wenn man eine Mischung aus Lithium- und Kaliumcarbonat als Base verwendet. Nur Signale der

zweikernigen Komplexe **A1** und **A2** können durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Im Unterschied zu den Reaktionen in Gegenwart von reinem Kaliumcarbonat als Base (Bildung von **A2** und **C1**) sind in den beiden zuletzt beschriebenen Experimenten neben  $K^+$  weitere Ionen ( $Li^+, Na^+$ ) anwesend, die als Template **A1** stabilisieren und dessen Bildung favorisieren. Oligomeres Material **C1** tritt hier nicht auf. Um ein vollständiges Bild zu erhalten, wurde die Komplexierung der Ligandenmischung auch in Gegenwart eines Gemisches aus Lithium- und Natriumionen durchgeführt. Es wurden wieder nur die beiden Titankomplexe **A1** und **A2** beobachtet.

Die Selbstorganisation zweikerniger Helicate und *meso*-Helicate aus den Liganden **1-H<sub>4</sub>** und **2-H<sub>4</sub>** läuft unter Selbsterkennung der Liganden ab. Dabei hängt die Bildung zweikerniger homoleptischer Komplexe (**A**) jedoch vom Gegenion ab, das als Templat wirkt (Schema 4). Mit Natriumionen



Schema 4. Übersicht über die mit unterschiedlichen Kationen und Kationengemischen erhaltenen zweikernigen und oligomeren Komplexe.

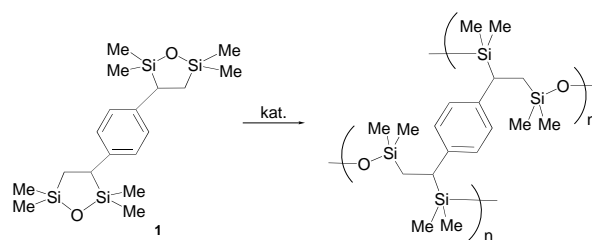
oder mit Gemischen aus Kationen ( $Na/K, Na/Li, Li/K$ ) werden ausschließlich die zweikernigen homoleptischen Komplexe **A1** und **A2** erhalten. Bei Einsatz von Lithiumionen wird neben den Komplexen **A** der heteroleptische Komplex **B1** gebildet. In Gegenwart von Kaliumionen findet ebenfalls eine Liganden-Selbsterkennung statt, wobei jedoch der zweikernige Komplex **A2** und das Oligomer **C1** entstehen. Die Ergebnisse, die wir hier präsentiert haben, sind ein völlig neues Beispiel für einen Kontrollmechanismus in der Selbsterkennung linearer Liganden bei der Bildung von helicatartigen Komplexen. In Zukunft könnten Prinzipien, wie wir sie hier beschrieben haben, eventuell zum Aufbau komplexer supramolekularer Aggregate aus einfachen Bausteinen genutzt werden, wobei durch unterschiedlichste Einflüsse der supramolekulare Konstruktionsplan gesteuert wird.

Eingegangen am 23. September 1998 [Z12445]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 557–559

**Stichwörter:** Alkalimetalle • Helicale Strukturen • Supramolekulare Chemie • Titan

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005.
- [3] M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 281, zit. Lit.
- [4] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394; b) R. Stiller, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 977.
- [5] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440.
- [6] M. A. Masood, E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 928.

- [7] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49.  
 [8] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397.  
 [9] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309; b) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1466.  
 [10] a) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208; b) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 615.  
 [11] Zum Einfluß von Kationen auf die Bildung von Helicaten: a) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345; b) M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 48.



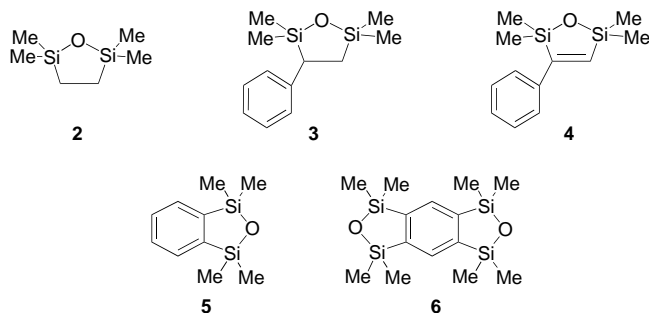
Schema 1. Ringöffnungspolymerisation von **1** zum korrespondierenden Polymer.

## Phenylen-verbrückte, cyclische Siloxane als Vorstufen nicht schrumpfender Sol-Gel-Systeme und deren Nutzung als Kapselmaterial

Douglas A. Loy,\* Kamyar Rahimian und Michael Samara

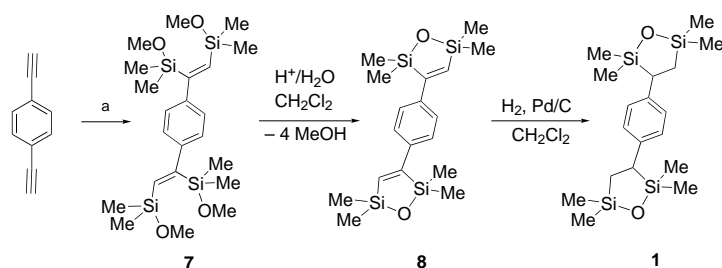
Sol-Gel-Polymerisationen ist im Zusammenhang mit dem Design und der Herstellung hochvernetzter Polysiloxan-Gele ein hohes Maß an Aufmerksamkeit zuteil geworden.<sup>[1,2]</sup> Die Verwendbarkeit dieser Sol-Gel-Systeme ist jedoch aus zwei Gründen eingeschränkt: zum einen wegen der Schrumpfung, die mit der Entfernung des für die Monomer/Wasser-Mischbarkeit benötigten Lösungsmittels einhergeht, zum anderen wegen der während der Polymerisation als Nebenprodukte anfallenden Kondensationsprodukte. Eine elegante Methode, die Schrumpfung zu reduzieren, ist die vollständige Eliminierung von Solvens<sup>[3]</sup> und Kondensationsnebenprodukten, indem die in der Sol-Gel-Prozessierung von Alkoxysilanen übliche Stufenwachstumspolymerisation durch eine Kettenwachstumsreaktion wie die Ringöffnungspolymerisation (ROP) ersetzt wird. Für lineare Kohlenwasserstoffpolymere konnte gezeigt werden, daß mit der ROP die Schrumpfung effektiv reduziert oder wie im Fall der Polymerisation von Spiroorthocarbonaten sogar gänzlich unterbunden werden kann.<sup>[4]</sup> Wir stellen nun die Synthese einer neuen Klasse von Sol-Gel-verarbeiteten, gemischt organisch-anorganischen Materialien vor (Schema 1). Diese basieren auf der ROP der Monomere **1–3**, die eine oder mehrere 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-disilaoxacyclopentan-Einheiten tragen.

Während für die Sol-Gel-Prozessierung von Alkoxysilanen stöchiometrische Mengen Wasser erforderlich sind, werden für die ROP von Disilaoxacyclopentan-Einheiten nur katalytische Mengen einer anionischen Base wie Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) benötigt. Wie bereits früher gezeigt werden konnte, zeichnet sich die solvensfreie ROP des



Monomere **2** durch eine Schrumpfung von weniger als 5% aus.<sup>[5]</sup> Auch die ROP von **3** verläuft mit einem ähnlich geringen Volumenverlust. Trotz der strukturellen Ähnlichkeit von **3** und **4** gelingt bei **4** ebenso wie bei den Disilaindolen **5** und **6**<sup>[6]</sup> keine ROP, obwohl eine Vielzahl anionischer Katalysatoren und unterschiedlicher Reaktionsbedingungen getestet wurde.

Um das für Sol-Gel-Systeme notwendige verzweigte Netzwerk bilden zu können, muß das Monomer zwei oder mehrere Disilaoxacyclopentan-Einheiten tragen. **1**, das über eine dreistufige Synthese ausgehend von 1,4-Diethynylbenzol leicht zugänglich ist (Schema 2), enthält zwei dieser gespannten



Schema 2. Synthese von **1**. a)  $\text{Me}_4\text{Si}_2(\text{OMe})_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $110^\circ\text{C}$ .

Ringe, verknüpft durch eine *para*-Phenylen-Einheit. Die geringere Reaktivität der Disilaoxacyclopentan-Einheit (siehe oben) erleichterte die Synthese von **1**, da der Ringschluß von **7** zur Vorstufe **8** durchgeführt werden konnte, ohne die Polymerisation der beiden ungesättigten fünfgliedrigen Ringe von **8** befürchten zu müssen. Die palladiumkatalysierte Hydrierung von **8** lieferte quantitativ das Monomer **1**.

**1** ist sowohl in THF als auch gelöst in **2** (als Solvens/Comonomer) leicht polymerisierbar und lieferte transparente, gelb getönte Gele, die während der Polymerisation keine sichtbare Schrumpfung aufwiesen. Die Gele des Homo-

[\*] Dr. D. A. Loy, K. Rahimian, M. Samara  
 Sandia National Laboratories, Encapsulants and Foams Department  
 P.O. Box 5800, MS 1407, Albuquerque, NM 87185 (USA)  
 Fax: (+1) 505-844-9624  
 E-mail: daloy@sandia.gov

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