

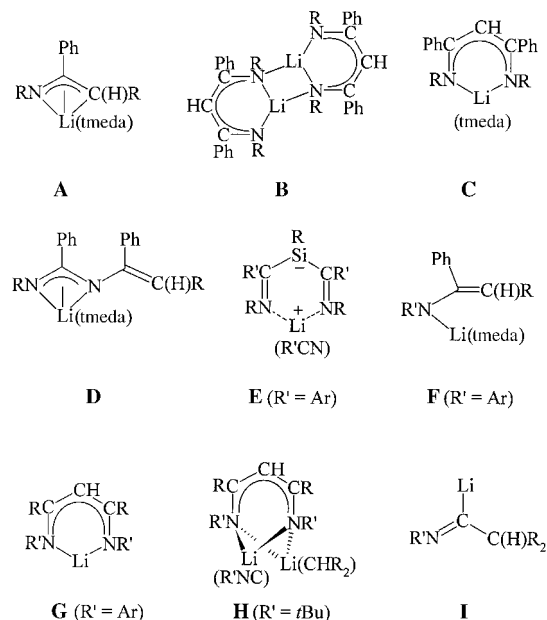
- [4] a) C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576–8582; b) H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2249–2253.  
 [5] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631–7633.  
 [6] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542–544.  
 [7] a) T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15445–15457; b) J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 557–562.  
 [8] G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, T. Senninger, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 545–547.  
 [9] A. Demonceau, A. W. Stumpf, E. Saive, A. F. Noels, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3127–3136.  
 [10] A. Hafner, A. Mühlebach, P. A. van der Schaaf, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2213–2216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2121–2124.  
 [11] a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446–452; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2056; c) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371–388; d) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413–4450, zit. Lit.  
 [12] a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 772–780; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.  
 [13] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063–3072.  
 [14] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 233–241.  
 [15] Y. Kotani, M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6979–6982.  
 [16] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.

## Ein 1-Aza-2-silacyclobut-3-en und ein Alkin aus $[\text{Li}(\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3)(\text{thf})_3]$ und dem Isocyanid $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}^{**}$

Peter B. Hitchcock, Michael F. Lappert\* und Marcus Layh

Aus einem Trimethylsilylmethylolithiumreagens  $\text{Li}[\text{CH}_3\text{-}_n\text{-(SiMe}_3)_n]$  ( $n=1-3$ ) und einem  $\alpha$ -H-freien Cyanid  $\text{R}'\text{CN}$  können in Abhängigkeit von  $n$ ,  $\text{R}'$ , der Stöchiometrie und der An- oder Abwesenheit eines neutralen Coliganden eine 1-Azaallyl-,  $\beta$ -Diketiminato- oder 1,3-Diazaallyllithiumverbindung entstehen. **A**,<sup>[1]</sup> **B**,<sup>[2]</sup> **C**<sup>[3]</sup> und **D**<sup>[1]</sup> sind Beispiele für diese Produkte ausgehend von  $\text{LiCHR}_2$  ( $\text{R}=\text{SiMe}_3$ ) und  $\text{PhCN}$ . Der erste Reaktionsschritt ist immer die Insertion von  $\text{PhCN}$  in die Li-C-Bindung von  $\text{LiCHR}_2$ ; ihm folgt eine 1,3- $\text{Me}_3\text{Si}$ -Verschiebung von C zu N. Im Fall von **B–D** schließen sich eine weitere Insertion eines  $\text{PhCN}$ -Moleküls in eine Li-N- oder Li-C-Bindung von **A** und eine 1,3- $\text{Me}_3\text{Si}$ -Verschiebung von N bzw. C zu N an. Analoge Umsetzungen gelangen

mit den Lithiumsilyl- (und -germyl-)Kongeneren von  $\text{LiCR}_3$ . So ergaben  $[\text{Li}(\text{SiR}_3)(\text{thf})_3]$  und  $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}$  ( $\text{ArCN}$ ) in einer Reaktionsfolge, die eine bis dahin unbekannte  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Verschiebung von Si zu N einschloß, den zwitterionischen 3-Sila- $\beta$ -diketiminatolithium-Komplex **E**.<sup>[4]</sup> Wir haben außerdem gezeigt, daß ausgehend von  $\text{LiCHR}_2$  und einem Isocyanid  $\text{R}'\text{NC}$  eine vergleichbare Vielfalt an Produkten (**F–H**)



zugänglich ist. Dabei entsteht zunächst das 1:1-Addukt und daraus das Lithioalimin **I**.<sup>[1]</sup> Dieses ergibt durch 1,2- $\text{Me}_3\text{Si}$ -Verschiebung **F**, das seinerseits in einer ähnlichen Reaktionsfolge zu **G** und **H** weiterreagiert.

Wir berichten nun, daß durch Behandlung von  $[\text{Li}(\text{SiR}_3)(\text{thf})_3]$ <sup>[5]</sup> mit dem Isocyanid  $\text{ArNC}$  das neuartige, kristalline 4-Aryl(lithio)amino-1-aza-2-silacyclobut-3-en **1** zugänglich wurde (Schema 1, Schritt a), das durch Quenchen mit Trimethylsilyltriflat in **2** umgewandelt wurde (Schritt b), während sein Erhitzen in Benzol unter Rückfluß zum kristallinen Alkinderivat **3** führte (Schritt c), einer insofern bemerkenswerten Verbindung als das  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Fragment in ihr aus zwei  $\text{ArNC}$ -Einheiten gebildet wurde. Darüber hinaus präsentieren wir die kristallstrukturanalytisch bestimmten Molekülstrukturen der Lithiumamide **1** und **3**.

Die Bildung von **1** erwies sich als unabhängig vom Lösungsmittel (Pentan oder Diethylether) und von der Verwendung von einem oder zwei Äquivalenten  $\text{ArNC}$ . Die Umwandlung von **1** in **3** wurde zunächst NMR-spektroskopisch an einer Lösung von **1** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  im abgeschmolzenen Röhrchen verfolgt; sie war nach 14 h bei  $80^\circ\text{C}$  quantitativ, wenn  $\text{tmeda}$  (0.5 Moläquiv.) zugegeben worden war. Die besten Ergebnisse im präparativen Maßstab wurden erhalten, wenn **1** in Benzol ca. 2 h auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt wurde.

Von **1–3** wurden zufriedenstellende  $\text{C}_n\text{H}_n\text{N}$ -Analysen und NMR-Spektren sowie von **1** und **2** auch Massenspektren erhalten (siehe *Experimentelles*). Darüber hinaus wurde der molekulare Aufbau der Verbindungen **1** und **3** röntgenstrukturanalytisch bestimmt (siehe Abbildung 1). Daß die unge-

[\*] Prof. M. F. Lappert, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. M. Layh  
 School of Chemistry, Physics and Environmental Science  
 University of Sussex  
 Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)  
 Fax: (+44) 1273-677196  
 E-mail: m.f.lappert@sussex.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC durch ein Stipendium für M.L. und Sachmittel gefördert.

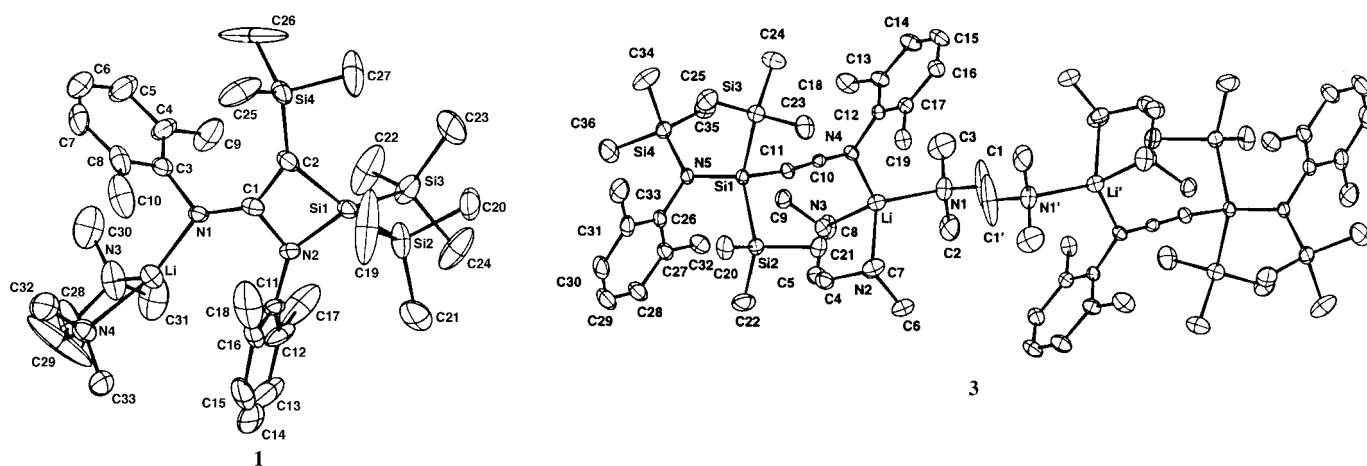
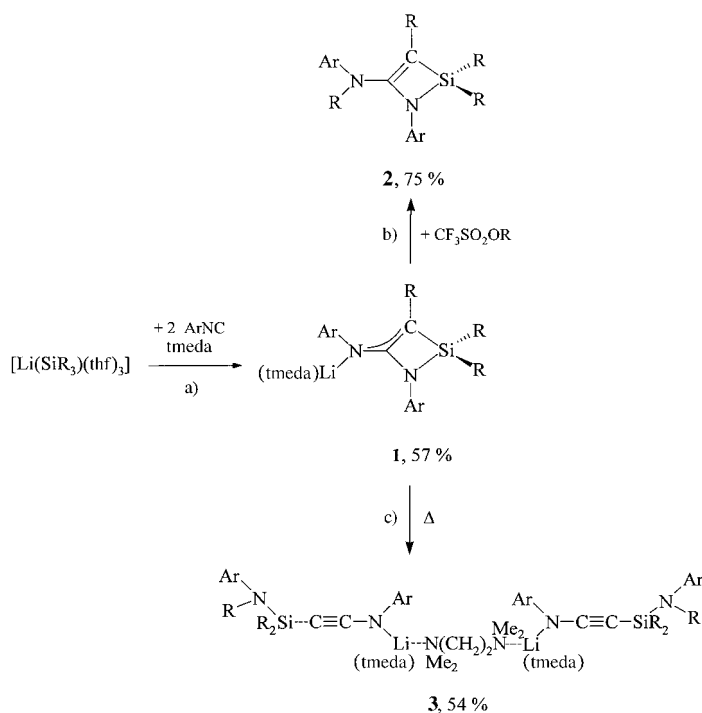


Abbildung 1. Strukturen von **1** und **3** mit Atomnumerierungsschemata. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1**: Li-N1 1.958(11), Li-N3 2.119(12), Li-N4 2.162(11), Si1-N2 1.785(5), Si1-C2 1.831(7), Si1-Si3 2.346(3), Si1-Si2 2.353(3), N1-C1 1.331(7), N2-C1 1.421(7), C1-C2 1.411(8); N2-Si1-C2 76.9(3), C1-N2-Si1 89.7(3), C1-C2-Si1 88.1(4), C2-C1-Si1 105.2(5), C1-N1-Li 134.1(5). **3**: Li-N1 2.241(6), Li-N2 2.175(6), Li-N3 2.210(6), Li-N4 2.029(6), N4-C10 1.317(4), C10-C11 1.221(4), Si1-C11 1.796(3), Si1-N5 1.769(3); C11-C10-N4 175.3(3), C10-C11-Si1 171.5(3).

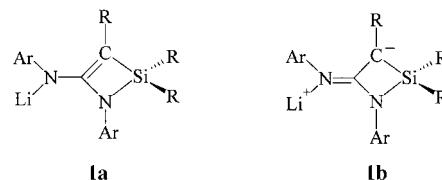


Schema 1. Synthese der Verbindungen **1–3**; Ar = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, R = SiMe<sub>3</sub>, tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin. Für Einzelheiten siehe Text.

wöhnliche Struktur von **1** auch in Lösung erhalten bleibt, konnte durch eine Reihe von NOE-Differenz-NMR-Experimenten gezeigt werden.

Die kristalline Verbindung **1** ist ein Monomer mit einem zum exocyclischen Stickstoffatom N1 nahezu coplanaren viergliedrigen Heterocyclen und annähernd planarer Umgebung von N1 und den Ringatomen N2, C1 und C2 (Abbildung 1, links). Von den endocyclischen Winkeln ist nur der C2-C1-Si1-Winkel mit 105.2(5)° stumpf, und von den übrigen weicht nur derjenige an Si1 [76.9(3)°] deutlich von 90° ab. Das Li-Atom ist direkt nur an N1 und die beiden tmeda-N-Atome

gebunden, zu C1 und C2 hat es keine kurzen Kontakte, obwohl die N1-C1- [1.331(7) Å] und C1-C2-Abstände [1.411(8) Å] auf eine beträchtliche Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte zwischen diesen drei Atomen hinweisen. Ein Vergleich mit [Li{N(R)C(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)=CR<sub>2</sub>}(thf)], einer Verbindung vom Typ **F**,<sup>[6]</sup> ist hier interessant: Die N-C- [1.35(1) Å] und C-C-Bindungslängen [1.40(2) Å] sind zwar denen in **1** ähnlich, doch anders als bei **1** existieren relativ kurze Li...C-Kontakte von 2.23(2) und 2.32(2) Å.<sup>[6]</sup> Wir schließen daraus, daß **1** am besten als ein Resonanzhybrid

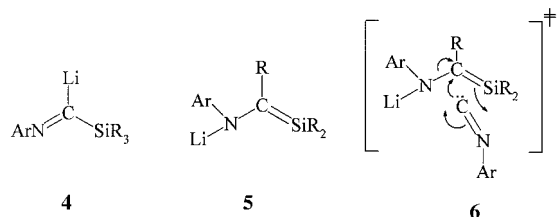


zwischen der Lithiumenamid- **1a** und der dipolaren Formulierung **1b** zu beschreiben ist. So weit uns bekannt ist, sind bisher nur zwei weitere SiNCC-Vierringe kristallographisch untersucht worden. Bei beiden handelt es sich um 1-Aza-2-silacyclobutane; ihre C-C-Bindungslängen betragen 1.541(5) Å (2,2-Di-*tert*-butyl-1-bis(*tert*-butyl)phenylsilyl-4-ethoxy-Derivat<sup>[7]</sup>) und 1.569(5) Å (2,2-Bis(phenyl)-1-dimethylphenylsilyl-3-isopropyl-4-phenyl-Derivat<sup>[8]</sup>). Die C=C-Bindungslängen in 1-Silacyclobut-2-enen liegen anders als in **1** mit 1.34 bis 1.37 Å (z. B. 1.338(4) Å im 1-(2,4,6-*i*-Pr<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)-1-Me-3-Ph-4-SiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub>-4-Ad-Derivat<sup>[9]</sup>) im für C-C-Doppelbindungen üblichen Bereich.<sup>[9, 10]</sup> Die stark unterschiedlichen elektronischen Umgebungen der Atome C1 und C2 in **1** werden auch an den  $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten von 168.4 bzw. 48.6 deutlich (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).

Das kristalline Lithiumalkin **3** ist ein Dimer (Abbildung 1, rechts), in dem die monomeren Einheiten durch ein tmeda-Molekül verbrückt sind (diese Art der Koordination ist für tmeda verhältnismäßig selten<sup>[11]</sup>). Für ein Alkin typische Strukturmerkmale sind die kurze C10-C11-Bindung von

1.221(4) Å und die annähernd lineare Anordnung der Substituenten um die Kohlenstoffatome C10 [175.3(3)°] und C11 [171.5(3)°]. Die sp-C-Si-Bindung ist mit 1.796(3) Å (C11-Si1) etwas kürzer als in Trimethylsilylalkinen (1.84 Å<sup>[12]</sup>), während der C-N-Abstand mit 1.317(4) Å (C10-N4) dem im Aminoalkin C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N-C≡C-NC<sub>12</sub>H<sub>8</sub> [1.344(3) Å<sup>[13]</sup>] ähnelt. Der Li-N4-Abstand ist im vierfach koordinierten Lithiumkomplex **3** mit 2.029(6) Å, wie zu erwarten, länger als im dreifach koordinierten Komplex **1**.

Die ersten zwei Schritte der Bildung von **1** aus [Li(SiR<sub>3</sub>)(thf)<sub>3</sub>] und ArNC ähneln wahrscheinlich denen im korrespondierenden LiCHR<sub>2</sub>-ArNC-System. Zunächst entsteht das Lithioaldimin **4** (vgl. **1**<sup>[4]</sup>), danach folgt eine 1,2-Me<sub>3</sub>Si-Verschiebung von Si zu C, die den Komplex **4** in die isomere Verbindung **5** umwandelt (vgl. **1**<sup>[4]</sup>), und schließlich ergibt die electrocyclic Cycloaddition von ArNC an **5**



(siehe **6**) die Verbindung **1**. Die Umwandlung von **1** in **3** erfordert eine 1,3-Me<sub>3</sub>Si-Verschiebung von C2 zu N2 (die durch den partiellen Carbanioncharakter von C2 (siehe **1b**) erleichtert wird) und die Ringöffnung zwischen N2 und C1.

Für die beschriebene Kopf-Kopf-Verknüpfung von zwei Isocyanidmolekülen zu einem Alkin gibt es bereits ein Beispiel: die Umwandlung des Isocyanids R'NC in das Alkin PhMe<sub>2</sub>Si(R')NC≡CN(R')SiMe<sub>2</sub>R'' **1** durch Umsetzung mit LiSiMe<sub>2</sub>Ph und R''Me<sub>2</sub>SiCl (R' = *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, *s*Bu, *i*Pr; R'' = Me, Ph).<sup>[14]</sup> Allerdings sprechen unsere hier vorgestellten Ergebnisse dafür, daß für **1**, bei dem die Summenformel und das Vorliegen eines Alkinfragments zweifelsfrei feststehen, möglicherweise die isomere Aminosilyl(silylamino)alkin-Struktur in Betracht gezogen werden sollte.

Die Verbindungen **1** und **3** könnten sich als Liganden-transfer-Reagentien eignen, und **2** enthält ein bisher unbekanntes 1-Aza-2-silacyclobut-3-en-Ringsystem. Gegenwärtig untersuchen wir die analogen Umsetzungen von Isocyaniden mit (Trimethylsilyl)germyl- und -stannylverbindungen sowie mit isoelektronischen Analoga von Elementen der Gruppe 15.

## Experimentelles

Die Meßfrequenzen bei den angegebenen NMR-Spektren betrugen 300.1 (<sup>1</sup>H), 116.6 (<sup>7</sup>Li), 75.5 (<sup>13</sup>C) bzw. 99.4 (<sup>29</sup>Si).

**1:** Zu einer Lösung von [Li{Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}(thf)<sub>3</sub>] (0.67 g, 1.53 mmol) in Pentan (50 mL) und tmeda (0.23 mL, 1.55 mmol) wurde bei -80 °C festes 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NC (0.40 g, 3.01 mmol) gegeben. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h gerührt. Nach Abdestillieren der im Vakuum flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand mit Pentan (40 mL) extrahiert und anschließend filtriert. Einengen des Filtrats und Kaltstellen ergaben innerhalb eines Tages farblose Kristalle von **1** (0.55 g, 57 %). Schmp. 124 °C (Zers.); C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>35</sub>H<sub>61</sub>LiN<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>: C 62.6, H 9.71, N 8.84; gef.: C 62.6, H 9.57, N 8.53; MS: *m/z* (%): 523 (10) [*M*]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.15 (s, CSiMe<sub>3</sub>), 0.43 (s, SiSiMe<sub>3</sub>), 1.09 (s, NCH<sub>2</sub>), 1.33 (s, NMe), 2.54 (s, Me,

(LiNAr)), 2.59 (s, Me, (NAr-Ring)), 6.71 (t, Ph, 1 H, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.83 (d, Ph, *J* = 7.4, 2H) (beide NAr-Ring), 6.94 (t, Ph, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.11 (d, Ph, *J* = 7.5 Hz, 2H) (beide LiNAr); <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.59; <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -21.2 (s, CSiMe<sub>3</sub> (C)), -20.0 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 8.0 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.5 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.9 (s, CSiMe<sub>3</sub>), 20.8, 20.9 (s, Me), 45.1 (s, NMe), 48.6 (s, CSiMe<sub>3</sub>), 56.5 (s, NCH<sub>2</sub>), 121.7, 122.8 (s, *p*-Ph), 128.5, 128.8 (s, *m*-Ph), 134.1, 137.0, 144.2, 150.9 (s, *ipso*-C), 168.4 (s, CN<sub>2</sub>).

**2:** Zu einer Lösung von **1** (0.55 g, 0.87 mmol) in Pentan (30 mL) wurde bei -40 °C langsam CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub> (0.1 mL, 0.87 mmol) in Pentan (10 mL) getropft. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde 6 h gerührt. Abdestillieren der im Vakuum flüchtigen Bestandteile, Extrahieren des Rückstandes mit Pentan (20 mL) und Einengen des Filtrats ergaben nach dem Kaltstellen der Lösung farblose Kristalle von **2** (0.38 g, 75 %). Schmp. 205 °C (Zers.); C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>: C 61.8, H 9.33, N 4.80; gef.: C 61.5, H 9.33, N 4.84; MS: *m/z* (%): 582 (57) [*M*]<sup>+</sup>, 567 (42) [*M* - Me]<sup>+</sup>, 509 (100) [*M* - SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.20 und -0.22 (s, SiMe<sub>3</sub>, 9H), 0.22 (s, SiMe<sub>3</sub>, 18H), 2.39, 2.60 (s, Me), 6.85 (s, Ph, 3H), 6.91 (s, Ph, 3H); <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -19.2 (s, CSiMe<sub>3</sub>), -17.9 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.3 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13.8 (s, NSiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.5 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.7, 2.8 (s, SiMe<sub>3</sub>), 20.5, 21.0 (s, Me), 76.7 (s, CSiMe<sub>3</sub>), 123.8, 129.6 (s, *p*-Ph), 129.5, 129.8 (s, *m*-Ph), 134.4, 138.5, 143.7, 143.9 (s, *ipso*-C), 162.8 (s, CN<sub>2</sub>).

**3:** Eine Lösung von **1** (0.64 g, 1.01 mmol) in Benzol (5–10 mL) wurde 2.5 h auf 80 °C erwärmt. Danach wurden alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile abdestilliert, der Rückstand mit Pentan (60 mL) extrahiert und das Extrakt filtriert, um in geringer Menge gebildeten Niederschlag zu entfernen. **3** wurde nach Einengen und Kaltstellen des Filtrats in Form farbloser Kristalle erhalten (0.4 g, 54 %). C,H,N-Analyse: ber. für C<sub>72</sub>H<sub>138</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>10</sub>Si<sub>8</sub>: C 62.6, H 10.06, N 10.13; gef.: C 62.4, H 9.76, N 9.99; das Massenspektrum von **3** zeigte nur Signale, die von der Fragmentierung der Liganden herrührten; IR (Nujol)  $\tilde{\nu}$  = 2032 cm<sup>-1</sup> (C≡C); <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.29 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.37 (s, NSiMe<sub>3</sub>), 1.60 (s, NCH<sub>2</sub>), 1.78 (s, NMe), 2.54, 2.61 (s, Me), 6.88 (m, Ph), 7.01 (d, Ph), 7.13 (d, Ph); <sup>7</sup>Li-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.93; <sup>29</sup>Si-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 4.5 (NSiMe<sub>3</sub>), -19.1 (Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), -42.2 (Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.5 (s, Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.5 (s, NSiMe<sub>3</sub>), 20.4, 21.7 (s, Me), 44.9 (s, NMe), 47.9 (s, C≡C), 56.1 (s, NCH<sub>2</sub>), 119.6, 123.8 (s, *p*-Ph), 128.5, 128.6 (s, *m*-Ph), 130.8, 137.7, 149.6, 150.9 (s, *ipso*-C).

Kristalldaten: **1:** C<sub>35</sub>H<sub>61</sub>LiN<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>, *M* = 633.2, monoklin, Raumgruppe *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* (Nr. 14), *a* = 13.196(1), *b* = 18.965(2), *c* = 17.006(2) Å, β = 110.10(1)°, *V* = 3996.7(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.05 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 1384, λ(MoK<sub>α</sub>) = 0.71073 Å, μ = 0.17 mm<sup>-1</sup>. **3:** C<sub>72</sub>H<sub>138</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>10</sub>Si<sub>8</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>), *M* = 1454.7, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$  (Nr. 2), *a* = 10.519(2), *b* = 13.944(2), *c* = 18.074(3) Å, α = 108.36(1)°, β = 90.58(1)°, γ = 111.69(1)°, *V* = 2313.8(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 1, ρ<sub>ber.</sub> = 1.04 Mg m<sup>-3</sup>, *F*(000) = 800, λ(MoK<sub>α</sub>) = 0.71073 Å, μ = 0.16 mm<sup>-1</sup>. Die Datensammlungen erfolgten bei 173(2) K an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im ω-2θ-Modus über einen Bereich von 2 < θ < 22° (**1**) bzw. 2 < θ < 25° (**3**). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS 86) gelöst und mit vollständiger Matrix gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert (SHELXL 93). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Positionen der Wasserstoffatome im Riding-Modell mit *U*<sub>iso</sub>(H) = 1.2 *U*<sub>eq</sub>(C) oder 1.5 *U*<sub>eq</sub> berücksichtigt. Die *ortho*-Methylgruppen der Benzolringe in **1** wurden auf idealen Positionen fixiert und nur die Torsionswinkel für die Wasserstoffatome freigegeben und verfeinert. Die abschließenden *R*-Werte für **1** (**3**) ergaben sich für 4876 (8144) unabhängige Reflexe zu *R*<sub>1</sub> = 0.137 (0.097), *wR*<sub>2</sub> = 0.200 (0.164) und für die 3131 (5584) Reflexe mit *I* > 2σ(*I*) zu *R*<sub>1</sub> = 0.085 (0.059), *wR*<sub>2</sub> = 0.166 (0.139), GOF = 1.021 (1.034); die Gesamtzahl der verfeinerten Parameter betrug 383 (447); die maximale Restelektronendichte ergab sich zu 0.55 (0.70) e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102645 (**1**), CCDC-102646 (**3**)“ 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).

Eingegangen am 6. August 1998 [Z12263]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 501–504

**Stichwörter:** Heterocyclen • Insertionen • Lithium • Silicium

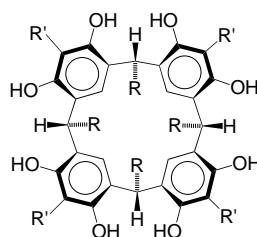
- [1] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Chem. Commun.* **1998**, 201.  
 [2] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1699.  
 [3] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. Tian, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [4] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Chem. Commun.* **1998**, 2179.  
 [5] a) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2694; b) H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 1.  
 [6] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. Layh, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4745.  
 [7] J. Niesmann, U. Klingebiel, S. Rudolph, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 515, 43.  
 [8] K. Tamao, Y. Nagakawa, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 218.  
 [9] P. Lassacher, A. G. Brook, A. J. Lough, *Organometallics* **1995**, 14, 4359.  
 [10] M. Ishikawa, T. Horio, Y. Yuzuriha, A. Kunai, T. Tsukihara, H. Naitou, *Organometallics* **1992**, 11, 597; M. Ishikawa, S. Matsuzawa, K. Hirotsu, S. Kamitori, T. Higuchi, *Organometallics* **1984**, 3, 1930; A. G. Brook, A. Baumegger, A. J. Lough, *Organometallics* **1992**, 11, 3088; M. Ishikawa, H. Sugisawa, H. Akitomo, K. Matsusaki, S. Kamitori, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Organometallics* **1986**, 5, 2447; M. J. Fink, D. B. Puranik, M. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1315.  
 [11] B. Teclé, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1982**, 1, 875; S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 339, 7; M. P. Bernstein, F. E. Romesberg, D. J. Fuller, A. T. Harrison, D. B. Collum, Q.-Y. Liu, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5100; M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1568; D. Hoffmann, A. Dorigo, P. von R. Schleyer, H. Reif, D. Stalke, G. M. Sheldrick, E. Weiss, M. Geissler, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 262; H. Braunschweig, B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1922.  
 [12] Siehe beispielsweise H. Sakurai, Y. Nakadaira, A. Hosomi, Y. Eriyama, C. Kabuto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3359; R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2693.  
 [13] J. J. Mayerle, M. A. Flandera, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, 34, 1374.  
 [14] Y. Ito, T. Matsuura, S. Nishimura, M. Ishikawa, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3261.

## Selektive Vesikelbildung aus Calixarenen durch Selbstaggregation\*\*

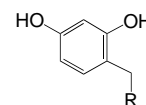
Yasutaka Tanaka,\* Masami Miyachi und Yoshiaki Kobuke

Alle lebenden Organismen sind in Kompartimente untergliedert, die aus Vesikeln aufgebaut sind. Diese wiederum enthalten verschiedene Membranproteine, z. B. Kanalproteine, was spezifische biologische Funktionen ermöglicht. Die

Charakterisierung der Gestalt, Größe und der Eigenschaften der aus natürlichen oder synthetischen Amphiphilen gebildeten Vesikel ist nicht nur für das Studium der Struktur und Funktion von Modellmembranen wichtig,<sup>[1]</sup> sondern auch für den Einsatz solcher Membransysteme bei neuen Technologien, z. B. als Sensoren, Wirkstoffdepots und bei der photochemischen Umwandlung von Solarenergie.<sup>[2]</sup> Wir haben bereits darüber berichtet, daß ein amphiphiler Polyhydroxymakrocyclus, das Calix[4]resorcaren **1**, sich wie ein künstlicher Kaliumkanal verhält, sobald es in planare Doppelschichten aus Sojabohnen-Lecithin eingebaut wird.<sup>[3]</sup> Der im wesentlichen aus vier Benzolringen und vier Alkylketten bestehende



- 1** R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>, R' = H  
**2** R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>, R' = OH



**3** R = CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>

zylindrische Makrocyclus bildet die Kanalpore für den Ionentransport durch die Lipiddoppelschicht.<sup>[3]</sup> Man erwartet, daß Amphiphile wie **1** oder das Calix[4]pyrogallolare **2** in Wasser aggregieren und somit eine spezifische, selbstassoziierte Struktur bilden. Hier berichten wir über die selektive Bildung von Vesikeln aus Polyhydroxymakrocyclen, den Amphiphilen **1** und **2**.<sup>[4]</sup>

Injiziert man eine Lösung aus **1** oder **2** (6.7 mM) in Tetrahydrofuran (0.4–2.0 mL) bei 60 °C in eine Pufferlösung (5 mM HEPES/Tris, 4 mL, pH 7.0), entsteht sofort eine schwach weiße Suspension der Amphiphile (HEPES = 2-[4-(Hydroxyethyl)piperazin-1-yl]ethansulfonsäure, Tris = Tris-(hydroxymethyl)aminomethan).<sup>[5]</sup> Die Suspension blieb über einige Monate hinweg in dieser Form und weist mehrere für ein selbstaggregiertes System typische Merkmale auf:

- 1) Negativ kontrastierte (1.5 % Wolfrumphosphorsäure, pH 7) und Gefrierbruch-elektronenmikroskopische Aufnahmen lassen die Bildung sphärischer und elliptischer Partikel erkennen. Der Durchmesser der Partikel beträgt für **1** und **2** zwischen 50 und 200 nm (Abbildung 1).<sup>[6]</sup>
- 2) Kraftmikroskopie (AFM)-Aufnahmen zeigen, daß die auf einer Glimmerplatte verteilte Dispersion Partikel enthält, die einen Durchmesser zwischen 40 und 250 nm aufweisen (Abbildung 2).<sup>[7, 8]</sup>
- 3) Dieselben Partikelgrößen wurden auch mit dynamischen Lichtstreuungsmessungen mit einem Otsuka-SELS-800Y-Gerät ermittelt.

Die Größenverteilung liegt zwischen 30 und 240 nm (4.0 × 10<sup>-4</sup> M), wobei das Maximum der Verteilung bei 53 nm ist. Demnach bestehen die Dispersion aus sphärischen und elliptischen Vesikeln mit einheitlichem Durchmesser. Jedes dieser Vesikel ist damit aus nichtkovalent verknüpften, selbstaggregierten makrocyclischen Amphiphilen aufgebaut.

[\*] Prof. Dr. Y. Tanaka  
 PRESTO Japan Science and Technology Corporation und  
 Department of Materials Science  
 Shizuoka University, Hamamatsu, Shizuoka 432-8561 (Japan)  
 Fax: (+81) 53-478-1199  
 E-mail: tcytana@ipch.shizuoka.ac.jp

M. Miyachi, Prof. Y. Kobuke  
 Shizuoka University (Japan)

[\*\*] Wir danken Dr. K. Nakazato (PRESTO, JST) für die TEM-Analysen und hilfreiche Diskussionen. Wir danken ferner Dr. M. Mehta, Prof. T. Fujinami, W. Tomoda, Prof. S. Kaneko und Prof. H. Suzuki (Shizuoka University) für hilfreiche Diskussionen.