

Brenzkatechin und Kieselsäure gespalten. Eine Suspension von sehr feinteiligem amorphem  $\text{SiO}_2$  („Aerosil 380“) wird jedoch in einer siedenden methanolischen Lösung von **2b** (ca. 0.04 M) und Natriumacetat im Überschuß in einer Woche vollständig in das zu **3** analoge Natriumsalz umgewandelt. Bei dieser Reaktion muß NaF als Katalysator zugesetzt werden. Das Produkt wurde spektroskopisch und röntgenographisch identifiziert.

Mit  $\text{GeCl}_4$  bildet **2b** das Salz **4**. Es löst sich wie **3** mäßig in DMSO und geringfügig in Acetonitril und kristallisiert aus Acetonitril beim langsamen Verdunsten in kleinen, stark lichtbrechenden Würfeln. Die IR-Spektren von **3** und **4** sind bis auf leichte Bandenverschiebungen weitgehend gleich. **4** zeigt zwischen  $600\text{--}670\text{ cm}^{-1}$  Absorptionen, die den Ge–O-Valenzschwingungen entsprechen. Sie sind gegenüber den analogen Banden von **3** charakteristisch zu tieferen Wellenzahlen verschoben (Abb. 2).

Weißberg-Aufnahmen belegen, daß die Germanium- und Siliciumverbindungen isotyp sind<sup>[7]</sup>. Die Gitterkonstante von **4** ist nur 6.0 pm größer ( $a = 1841.5(22)\text{ pm}$ ) als die von **3**. Dies ist mit dem Ersatz des Si- durch das etwas größere Ge-Atom in Einklang. Im übrigen entspricht die Struktur von **4** (Abb. 3) dem Modell von Abbildung 1, wie eine Kristallstrukturverfeinerung belegt<sup>[7]</sup>. Die Ge–O-Bindungslängen betragen 187.2(6) und 188.0(6) pm. Die Bindungswinkel im zentralen  $\text{GeO}_6$ -Oktaeder weichen etwas von den Werten für einen regulären Oktaeder ab. Aus der Isotypie der Strukturen von **3** und **4** folgt, daß die Anionen den gleichen Bau aufweisen<sup>[8]</sup>.

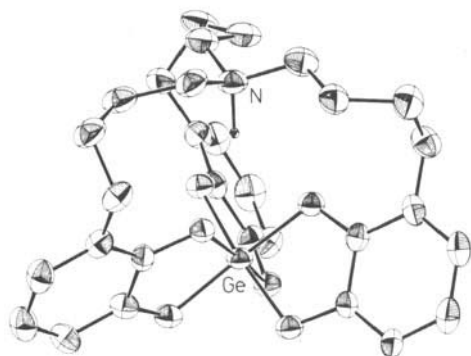


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions von **4**.

Bei einem größeren Zentralatom (z.B. Sn) tendiert der Ligand **2b** zur Bildung röntgenamorpher Oligomere oder Polymere. Solche Verbindungen entstehen auch mit Si oder Ge als Zentralatom, wenn als Ligand **2a** an Stelle von **2b** eingesetzt wird. Die intramolekulare Komplexbildung führt hier wegen der kürzeren Verkettungsketten anscheinend zu ungünstigen Konformationen und damit zu Ringspannungen.

#### Experimentelles

Herstellung von **3**: Unter  $\text{N}_2$  werden 2 g (3.6 mmol) **2b**, 0.81 mL (3.6 mmol) Tetraethoxysilan und 1.5 mL (10.9 mmol) Triethylamin in 50 mL siedendem Methanol gelöst. Nach 12 h Kochen wird vom Niederschlag abgesaugt, der Niederschlag mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 2.17 g (93%) farbloses Pulver. Zum Umkristallisieren erhitzt man das Produkt in ca. 200 mL Acetonitril zum Sieden (1 h), filtriert vom Ungelösten ab und läßt die klare Lösung langsam an Luft verdunsten. Dabei wachsen kleine würfelförmige Kristalle. Mit dem ungelösten Rückstand kann ebenso verfahren werden. Korrekte Elementaranalyse. Langsame Dunkelfärbung ab ca.  $230^\circ\text{C}$ , Zersetzung bei  $300^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3055 (m-s), 2940 (m), 1592 (vs), 1481 (vs), 1465 (vs), 1272 (vs), 1257 (vs), 1230 (s), 1219 (s), 1060 (vs), 847 (s), 740 (s), 670 (m), 573 (m), 562 (m), 533 (m-s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.17$  (t,  $^3J = 7.20\text{ Hz}$ , 9H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.78 (m, br., nicht

aufgelöst, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.08 (q,  $^3J = 7.20\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.97 (m, br., nicht aufgelöst, dem vorherigen Signal unterlagert, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.74 (m, br., nicht aufgelöst, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 6.01–6.34 (m, ArylH, 9H), 8.14 (s, br., 1H, NH), 8.90 (s, br., 1H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.48$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.53 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 45.76 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 49.38 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.57 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 105.99, 110.24, 115.46, 141.00, 144.82, 152.88 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ). Das  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum wurde in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  aufgenommen. – Herstellung von **4**: 1 g (1.8 mmol) **2b** werden in 25 mL wasserfreiem Methanol gelöst. Unter  $\text{N}_2$  tropft man eine Lösung von 0.19 mL (1.6 mmol)  $\text{GeCl}_4$  und 3 mL (21.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 25 mL wasserfreiem Methanol in die siedende Lösung von **2b**. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch ca. 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird abgesaugt, mit warmem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.94 g (94%) farbloses Pulver. Aus dem Pulver können wie bei **3** Kristalle gewonnen werden. Korrekte Elementaranalyse. Langsame Dunkelfärbung ab ca.  $230^\circ\text{C}$ , Zersetzung bei  $325^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3085 (s), 2935 (m), 1583 (s), 1460 (vs), 1272 (vs), 1256 (vs), 1230 (s), 1218 (s), 1055 (vs), 839 (s), 719 (vs), 653 (m), 639 (m), 606 (m), 412 (m), 344 (s).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.14$  (t,  $^3J = 7.26\text{ Hz}$ , 9H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.79 (m, br., nicht aufgelöst, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.08 (q,  $^3J = 7.26\text{ Hz}$ , 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), ca. 3.0 (m, br., nicht aufgelöst, dem vorherigen Signal unterlagert, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.72 (t, br., nicht aufgelöst, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.07–6.37 (m, 9H, ArylH), 7.68 (s, br., 1H, NH), 8.86 (s, br., 1H, NH).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 8.58$  ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.85 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 45.74 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 49.61 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 70.88 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 107.13, 110.38, 115.16, 142.38, 144.69, 152.33 ( $\text{C}_{\text{Aryl}}$ ).

Eingegangen am 7. Mai,

veränderte Fassung am 20. November 1985 [Z 1294]

- [1] A. Rosenheim, O. Sorge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53 (1920) 132.
- [2] Armin Weiss, G. Reiff, Alarich Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 311 (1961) 312.
- [3] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5756.
- [4] Armin Weiss, G. Hofmann, G. Reiff, *Beitr. Silikose-Forsch., Sonderband 3* (1960) 21.
- [5] J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 13.
- [6] E. Funck in H. Volkmann (Hrsg.): *Handbuch der Infrarotspektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 240.
- [7] **3**:  $P_63$ ,  $a = 1835.5(2)\text{ pm}$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.37\text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.38\text{ g/cm}^3$ . – **4**:  $P_63$ ,  $a = 1841.5(22)\text{ pm}$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.44\text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.46\text{ g/cm}^3$ . Einkristalldiffraktometer R3M der Fa. Nicolet,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. 1134 Reflexe mit  $|F| \geq 3\sigma|F|$  von 1245 symmetrieunabhängigen Reflexen. Numerische Absorptionskorrektur ( $\mu = 17.28\text{ cm}^{-1}$ ).  $R = R_w = 0.084$ . Wir danken Herrn Dr. H. Lotter, Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München, für die Vermessung des Kristalls. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Dies wird auch durch eine Röntgen-Strukturuntersuchung von Herrn Dr. U. Nagel, München, bestätigt, dem wir hierfür herzlich danken.

## Vicinale Dilithioalkene durch Addition von Lithium an einfache cyclische und acyclische Alkine\*\*

Von Adalbert Maercker\*, Thomas Graule und Ulrich Girreser

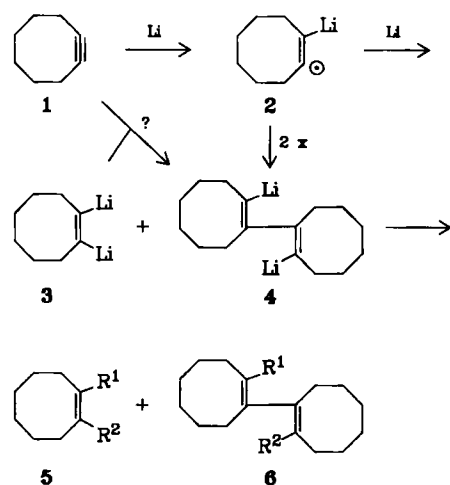
Professor Hans Jürgen Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Addition von Lithium an Diphenylacetylen entsteht je nach den Bedingungen entweder das instabile *cis*-Dilithiostilben<sup>[2]</sup> oder das dimere 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadien<sup>[3]</sup>, wobei nur das zweite als difunktionelle lithiumorganische Verbindung in die Synthesechemie Eingang gefunden hat<sup>[4]</sup>. Wir haben nun versucht, diese Reaktion auf Dialkylacetylene zu übertragen, um endlich einen Weg zu den präparativ noch nicht zugänglichen aliphatischen vicinalen Dilithioalkenen zu finden<sup>[5]</sup>.

[\*] Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. T. Graule, U. Girreser Institut für Organische Chemie der Universität Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[\*\*] Polyolithiumorganische Verbindungen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 4. Mitteilung: [1].

Um Lithiumhydrid-Abspaltungen, die wichtigsten Folgereaktionen bei der Darstellung polyolithiumorganischer Verbindungen<sup>[6]</sup>, von vornherein auszuschließen, wählten wir zunächst Di-*tert*-butylacetylen als Ausgangsmaterial – jedoch ohne Erfolg. Selbst achtstündiges Erhitzen mit Lithiumpulver in Diethylether, Tetrahydrofuran (THF) oder Cyclopentan ergab keine Reaktion.



**a:**  $R^1 = R^2 = H$ ; **b:**  $R^1 = R^2 = D$   
**c:**  $R^1 = H$ ;  $R^2 = CH_3$ ; **d:**  $R^1 = R^2 = CH_3$

Erfolgreich verlief dagegen die Umsetzung mit Cyclooctin 1<sup>[7]</sup>: Dieses gespannte Cycloalkin reagiert in Diethylether bei  $-35^\circ C$  unter Argon mit Lithiumpulver im Überschuß im Verlaufe von 2 h zu einer gelben Lösung von *cis*-1,2-Dilithiocycloocten 3, das bei  $-40^\circ C$  einige Stunden haltbar ist, während es sich bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von etwa 1 h zersetzt. Nach Filtration vom überschüssigen Lithium wurde mit  $CH_3OD$  umgesetzt. Man erhielt laut GC/MS-Analyse (innerer Standard: Decalin) 64% *cis*-1,2-Dideuteriocycloocten 5b (96%  $D_2$ , 4%  $D_1$ )<sup>[8]</sup> und 19% 2,2'-Dideuterio-1,1'-bicyclooctenyl 6b (85%  $D_2$ ; 10%  $D_1$ )<sup>[9]</sup>, das Deuteriolyseprodukt der durch dimerisierende Addition entstandenen Dilithioverbindung 4. Daneben waren gaschromatographisch nur noch Spuren unbekannter Verbindungen (insgesamt <1%) nachweisbar; der Rest (16%) bestand aus schwerflüchtigen Reaktionsprodukten.

Ein weiterer Ansatz wurde mit Dimethylsulfat derivatisiert: Man erhielt ganz entsprechend 65% *cis*-1,2-Dimethylcycloocten 5d<sup>[10]</sup> und 9% 2,2'-Dimethyl-1,1'-bicyclooctenyl 6d<sup>[11]</sup>, daneben die monomethylierten Verbindungen 5c<sup>[12]</sup> und 6c<sup>[13]</sup> sowie die Hydrolyseprodukte 5a<sup>[14]</sup> und 6a<sup>[15]</sup> (Tabelle I).

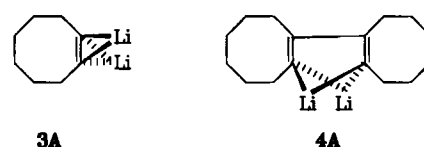
Tabelle I. Solvensabhängige Ausbeuten an monomeren und dimeren Produkten bei der Addition von Lithium an Cyclooctin und anschließenden Umsetzung mit Dimethylsulfat. Siehe auch [7].

	Et <sub>2</sub> O ( $-35^\circ C$ ) [%]	THF ( $-30^\circ C$ ) [%]	Cyclopentan ( $-10^\circ C$ ) [%]
1	—	—	5
5a	2	12	2
5c	3	10	—
5d	65	15	13
6a	4	15	4
6c	4	6	7
6d	9	30	50
? [a]	13	12	19

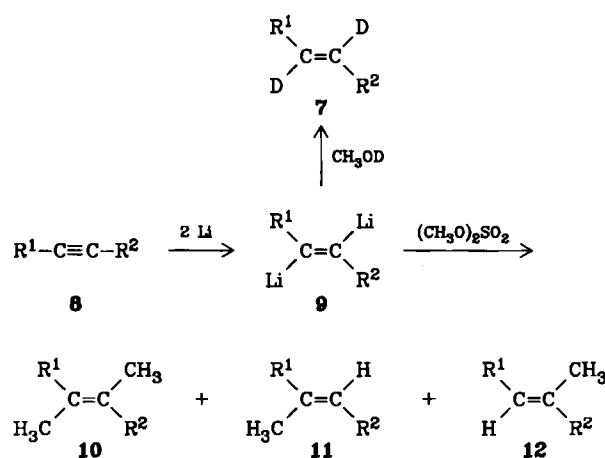
[a] Höhermolekulare, gaschromatographisch nicht erfaßbare Produkte.

In THF ist bei ähnlicher Reaktionstemperatur die Ausbeute an 3 schlechter; dabei entsteht nicht mehr nur Dimer 4, sondern die Dilithioverbindungen werden teilweise durch das Lösungsmittel zersetzt, so daß selbst bei  $-30^\circ C$  mehr Monomethylverbindungen 5c und 6c sowie Hydrolyseprodukte 5a und 6a gebildet werden (Tabelle I). Bei noch tieferer Temperatur findet keine Reaktion statt. In Cyclopentan gelang die Umsetzung von Cyclooctin 1 mit Lithium erst bei  $-10^\circ C$ . Der hohe Anteil an dimeren und höhermolekularen Produkten ist möglicherweise auf die höhere Reaktionstemperatur zurückzuführen (Tabelle I).

Die Struktur der Dilithioverbindungen 3 und 4 ist noch unbekannt. Experimentelle Befunde an *cis*-Dilithioethylben<sup>[2]</sup> sowie ab-initio-Rechnungen an *cis*-1,2-Dilithioethylen<sup>[16]</sup> und 1,4-Dilithio-1,3-butadien<sup>[17]</sup> lassen vermuten, daß doppelt überbrückte Strukturen wie 3A bzw. 4A vorliegen. Die  $^{13}C$ - und  $^6Li$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der mit  $^6Li$  markierten Verbindungen brachte bisher keine interpretierbaren Ergebnisse<sup>[18]</sup>.



Da entgegen unseren Befürchtungen beim 1,2-Dilithiocycloocten 3 die Lithiumhydrid-Abspaltung bei tiefen Temperaturen ausbleibt, haben wir auch sterisch weniger anspruchsvolle offenkettige Alkine mit Lithium umgesetzt. In der Tat läßt sich frisch hergestellter Lithiumstaub (2% Natrium) – wenn auch langsam – an die Dreifachbindung von 3-Octin 8a addieren, wobei interessanterweise reine *trans*-Addition zu 9a erfolgt. Die Reaktion ist in Diethylether bei Raumtemperatur nach 48 h beendet. Das unlösliche Produkt, ein silbrig glänzender, schwach grüner Schlamm, enthält noch überschüssiges Lithium. Die Deuteriolyse durch sehr langsames Zutropfen einer 10proz. Lösung von  $CH_3OD$  in Diethylether bei  $-30^\circ C$  (**Explosionsgefahr**) lieferte laut GC/MS-Analyse (innerer Standard: Decalin) 96% reines *trans*-3-Octen 7a (77%  $D_2$ , 18%  $D_1$ , 5%  $D_0$ ). Daneben waren gaschromatographisch nur noch Spuren unbekannter Verbindungen (insgesamt <1%) nachweisbar, der Rest (3%) war schwerflüchtig. Dimere Produkte waren hier nur in Spuren (<1%) entstanden.



**a:**  $R^1 = C_2H_5$ ,  $R^2 = C_4H_9$ ; **b:**  $R^1 = R^2 = C_3H_7$ ; **c:**  $R^1 = R^2 = C_4H_9$

Die Derivatisierung mit einer 10proz. Lösung von Dimethylsulfat in Diethylether bei 0°C (sehr langsam, **Explosionsgefahr**) verlief entsprechend: Man erhielt 62% (*E*)-3,4-Dimethyl-3-octen **10a** neben den monomethylierten Verbindungen (*E*)-3-Methyl-3-octen **11a** und (*E*)-4-Methyl-3-octen **12a** (zusammen 6%) sowie 15% Hydrolyseprodukt **7a** ( $D_0$ ). Daneben waren gaschromatographisch einige nicht identifizierte Verbindungen (insgesamt ca. 9%) nachzuweisen, der Rest (8%) war schwerflüchtig.

Tabelle 2. Addition von Lithium an offenkettige Alkine in Diethylether bei Raumtemperatur und Abfangen der lithiorganischen Zwischenstufen.

Edukt	<i>t</i> [h]	Abfang- reagens	Ausbeute [%] [a]	7 (Deuterierungsgrad)	10	11 (+ 12)
<b>8a</b>	48	CH <sub>3</sub> OD	96 (77% D <sub>2</sub> ; 18% D <sub>1</sub> ; 5% D <sub>0</sub> )	—	—	—
	48	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	15 (D <sub>0</sub> )	62	6	—
<b>8b</b>	24	CH <sub>3</sub> OD	90 (67% D <sub>2</sub> ; 20% D <sub>1</sub> ; 13% D <sub>0</sub> )	—	—	—
	16	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	2 (D <sub>0</sub> )	73	11	—
<b>8c</b>	48	CH <sub>3</sub> OD	85 (64% D <sub>2</sub> ; 30% D <sub>1</sub> ; 6% D <sub>0</sub> )	—	—	—

[a] Nicht optimiert.

Erwartungsgemäß lassen sich auch die symmetrisch substituierten Acetylene 4-Octin **8b** und 5-Decin **8c** mit Lithium zur Reaktion bringen, wobei die Derivatisierung mit Dimethylsulfat hier jeweils nur ein Nebenprodukt liefert, da für R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> die Monomethylverbindungen **11** und **12** identisch sind (Tabelle 2). Es findet stets ausschließlich *trans*-Addition statt; die *cis*-Addition von Lithium an Cyclooctin **1** und Diphenylacetylen<sup>[2]</sup> spricht jedoch für eine nachträgliche *cis-trans*-Isomerisierung, wie wir sie auch beim unsubstituierten 1,2-Dilithioethylen gefunden haben<sup>[19]</sup>.

Eingegangen am 19. August,  
ergänzte Fassung am 26. November 1985 [Z 1433]

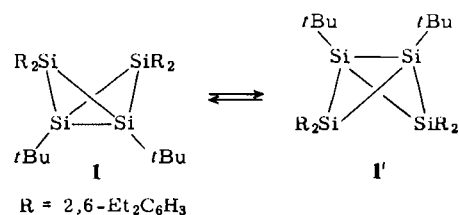
- [1] A. Maercker, R. Dujardin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 571.
- [2] G. Levin, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2268.
- [3] W. Schlenk, E. Bergmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 463 (1928) 71; L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1184.
- [4] Vgl. J. J. Eisch, *Organomet. Synth.* 2 (1981) 98, 176; F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3163; F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *ibid.* 82 (1960) 5099; E. H. Braye, W. Hübel, I. Caplier, *ibid.* 83 (1961) 4406.
- [5] Bei der Reaktion von *trans*-2-Buten mit Lithiumdampf bei 850°C konnten nach Deuteriolyse in einer Gesamtausbeute von 10% CH<sub>3</sub>CD=CHCH<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>CD=CDCH<sub>3</sub> im Verhältnis 3:2 neben Spuren von perdeutertem 2-Buten nachgewiesen werden: J. A. Morrison, C. Chung, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5015; das intermediäre Auftreten von 1,2-Dilithiocyclopropan konnte bei der Reaktion von Phenyllithium mit Allylchlorid wahrscheinlich gemacht werden: D. E. Applequist, E. G. Saurborn, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1676.
- [6] A. Maercker, M. Theis, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 733.
- [7] *Arbeitsvorschrift*: Zu 0.3 g (43 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium), suspendiert in 5 mL wasserfreiem Diethylether, tropft man unter Argon bei -5°C zunächst etwa 2% einer Lösung von 1.08 g (10 mmol) **1** in 30 mL Diethylether. Nach dem „Anspringen“ der Reaktion (Gelbfärbung der Reaktionsmischung) wird auf -35°C gekühlt und bei dieser Temperatur die restliche Lösung innerhalb von 2 h zugegeben. Das überschüssige Lithium wird anschließend durch Filtration unter Schutzgas entfernt. Zur Derivatisierung kühlt man das Filtrat auf -70°C und tropft unter Rühren eine 10proz. Lösung von CH<sub>3</sub>OD oder Dimethylsulfat in Diethylether zu.
- [8] U. H. Andrews, J. E. Baldwin, M. W. Grayston, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 287. **5b**: MS (70 eV): *m/z* 112 (*M*<sup>+</sup>, 51.6%), 97 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 16.1), 84 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 64.5), 69 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100), 56 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 74.2), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 67.7); <sup>13</sup>C-NMR (20.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.8 (C-1, C-2), 29.2 (C-5, C-6), 26.1 (C-4, C-7), 25.3 (C-3, C-8); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.13 (s, br, H-3, H-8; 4H), 1.50 (s, br, H-4-H-7; 8H).
- [9] **6b**: MS (70 eV): *m/z* 220 (*M*<sup>+</sup>, 50.0%), 205 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 5.9), 192 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 35.3), 177 (C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 17.6), 164 (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 55.9), 149 (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 32.4), 136 (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 38.2), 122 (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 44.1), 109

- (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 61.8), 95 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100), 81 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 91.2), 68 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>D<sub>2</sub><sup>+</sup>, 73.5), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 55.9), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 91.2).
- [10] A. C. Cope, H. C. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 179. **5d**: MS (70 eV): *m/z* 138 (*M*<sup>+</sup>, 53.8%), 123 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 15.4), 110 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 34.6), 95 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 69.2), 81 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 92.3), 67 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 65.4), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 69.2); <sup>13</sup>C-NMR (20.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 129.0 (C-1, C-2), 33.9, 29.6, 27.5 (C-3-C-8), 19.3 (CH<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7 (s, br, H-3, H-8; 4H), 1.2 (s, CH<sub>3</sub>; 6H), 1.0 (s, br, H-4-H-7; 8H).
- [11] **6d**: MS (70 eV): *m/z* 246 (*M*<sup>+</sup>, 81.0%), 231 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 26.5), 218 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 11.0), 203 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, 11.5), 189 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>, 26.0), 175 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, 39.5), 161 (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>, 46.5), 147 (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 38.0), 133 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, 50.0), 119 (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 65.0), 107 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, 90.0), 93 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 85.5), 81 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 90.0), 67 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 72.0), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 39.0); <sup>13</sup>C-NMR (20.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 136.0 (C-2, C-2'), 129.0 (C-1, C-1'), 32.5, 31.5, 30.0, 28.5, 27.5, 26.5 (C-3-C-8, C-3'-C-8'), 20.0 (CH<sub>3</sub>).
- [12] **5c**: MS (70 eV): *m/z* 124 (*M*<sup>+</sup>, 27.5%), 109 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 12.5), 96 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 77.5), 81 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 65.0), 67 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 100), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 52.5), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 70.0).
- [13] **6c**: MS (70 eV): *m/z* 232 (*M*<sup>+</sup>, 54.3%), 217 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 14.3), 204 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 28.6), 189 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub><sup>+</sup>, 17.1), 175 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, 28.6), 161 (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>, 40.0), 147 (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 42.9), 135 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, 34.3), 121 (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 54.3), 105 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, 74.3), 93 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 94.3), 81 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100), 67 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 91.4), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 91.4), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 97.1).
- [14] A. Cornu, R. Massot: *Compilation of Mass Spectral Data. Vol. 1.* Heyden, London 1975, S. 90 B.
- [15] D. S. Greidinger, D. Ginsburg, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1406. **6a**: MS (70 eV): *m/z* 218 (*M*<sup>+</sup>, 23.6%), 203 (*M*<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 4.5), 190 (*M*<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 24.7), 175 (C<sub>13</sub>H<sub>13</sub><sup>+</sup>, 14.6), 162 (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>, 38.2), 148 (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>, 22.5), 135 (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>, 34.8), 121 (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>, 28.1), 107 (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>, 40.4), 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 84.3), 79 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100), 67 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, 75.3), 55 (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 53.9), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, 75.3).
- [16] Y. Apeloig, T. Clark, A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, *Israel J. Chem.* 20 (1980) 43 (vgl. dort Addendum S. 49). Siehe auch: P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, A. J. Kos, T. Clark, J. A. Pople, *Angew. Chem.* 98 (1986) 164; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1985) Nr. 2.
- [17] A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7928.
- [18] Wir danken Dipl.-Chem. D. Moskau und Prof. H. Günther für die Messungen.
- [19] A. Maercker, T. Graule, W. Demuth, unveröffentlicht.

## Das Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan-System: Struktur von 1,3-Di-*tert*-butyl-2,2,4,4-tetrakis(2,6-diethylphenyl)tetrasilabicyclo[1.1.0]butan\*\*

Von Ray Jones, David J. Williams, Yoshio Kabe und Satoru Masamune\*

Gespannte Cyclosilane finden gegenwärtig großes Interesse<sup>[1]</sup>; kürzlich gelang uns die Synthese der Titelverbindung **1**<sup>[2]</sup>, des ersten neutralen<sup>[3]</sup> Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan-Derivats<sup>[4]</sup>. Die zentrale Si1-Si3-Bindung in **1** ist schwach, was sich im dynamischen Verhalten und in der Reaktivität dieser Verbindung zeigt: In Lösung findet bei Raumtemperatur eine schnelle Inversion des gefalteten Bicyclus statt (**1** ⇌ **1'**); Sauerstoff und Chlor addieren sich ebenso an die zentrale Bindung wie Wasser<sup>[2]</sup>. Wir berich-



\* Prof. Dr. S. Masamune, Dr. Y. Kabe  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

Dr. D. J. Williams, R. Jones  
Chemical Crystallography Laboratory, Department of Chemistry,  
Imperial College  
London SW7 2AY (England)

\*\* Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.