

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 Auffangen der lithiumorganischen Zwischenstufen.

Edukt	<i>t</i> [h]	Auffang- reagens	Ausbeute [%] [a]		
			7 (Deuterierungsgrad)	10	11 (+ 12)
8a	48	CH_3OD	96 (77% D_2 ; 18% D_1 ; 5% D_0)	—	—
	48	$(CH_3O)_2SO_2$	15 (D_0)	62	6
8b	24	CH_3OD	90 (67% D_2 ; 20% D_1 ; 13% D_0)	—	—
	16	$(CH_3O)_2SO_2$	2 (D_0)	73	11
8c	48	CH_3OD	85 (64% D_2 ; 30% D_1 ; 6% D_0)	—	—

[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 $R^1=R^2$ 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^[21] spricht jedoch für eine nachträgliche *cis-trans*-Isomerisierung, wie wir sie auch beim unsubstituierten 1,2-Dilithioethylen gefunden haben^[19].

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 Deuterolyse in einer Gesamtausbeute von 10% $CH_3CD=CHCH_3$ und $CH_3CD=CDCH_3$ im Verhältnis 3:2 neben Spuren von perdeuteriertem 2-Buten nachgewiesen werden: J. A. Morrison, C. Chung, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5015; das intermediaire Auftreten von 1,2-Dilithiocyclopropen konnte bei der Reaktion von Phenyllithium mit Allylchlorid wahrscheinlich gemacht werden: D. E. Applequist, E. G. Sauborn, *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 $-5^\circ C$ 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 $-35^\circ C$ 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 $-70^\circ C$ und tropft unter Röhren eine 10proz. Lösung von CH_3OD 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^+ , 51.6%), 97 (M^+-CH_3 , 16.1%), 84 ($M^+-C_2H_4$, 64.5%), 69 ($C_5H_5D_2^+$, 100), 56 ($C_4H_4D_2^+$, 74.2), 41 ($C_3H_3^+$, 67.7); ^{13}C -NMR (20.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta=129.8$ ($J(^{13}C,D)=23.5$ Hz, C-1, C-2), 29.2 (C-5, C-6), 26.1 (C-4, C-7), 25.3 (C-3, C-8); 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta=2.13$ (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^+ , 50.0%), 205 (M^+-CH_3 , 5.9%), 192 ($M^+-C_2H_4$, 35.3%), 177 ($C_{11}H_{17}D_2^+$, 17.6), 164 ($C_{12}H_{16}D_2^+$, 55.9), 149 ($C_{11}H_{15}D_2^+$, 32.4), 136 ($C_{10}H_{12}D_2^+$, 38.2), 122 ($C_9H_{10}D_2^+$, 44.1), 109

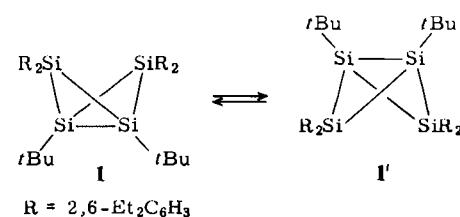
($C_8H_9D_2^+$, 61.8), 95 ($C_7H_7D_2^+$, 100), 81 ($C_6H_5D_2^+$, 91.2), 68 ($C_5H_6D_2^+$, 73.5), 55 ($C_4H_7^+$, 55.9), 41 ($C_3H_5^+$, 91.2).

- [10] A. C. Cope, H. C. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 179. **5d:** MS (70 eV): m/z 138 (M^+ , 53.8%), 123 (M^+-CH_3 , 15.4), 110 ($M^+-C_2H_4$, 34.6), 95 ($C_5H_5^+$, 69.2), 81 ($C_4H_6^+$, 92.3), 67 ($C_3H_3^+$, 100), 55 ($C_4H_5^+$, 65.4), 41 ($C_3H_3^+$, 69.2); ^{13}C -NMR (20.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta=129.0$ (C-1, C-2), 33.9, 29.6, 27.5 (C-3-C-8), 19.3 (CH₃); 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): $\delta=1.7$ (s, br, H-3, H-8; 4H), 1.2 (s, CH₃; 6H), 1.0 (s, br, H-4-H-7; 8H).
- [11] **6d:** MS (70 eV): m/z 246 (M^+ , 81.0%), 231 (M^+-CH_3 , 26.5), 218 ($M^+-C_2H_4$, 11.0), 203 ($C_{15}H_{20}^+$, 11.5), 189 ($C_{14}H_{19}^+$, 26.0), 175 ($C_{13}H_{18}^+$, 39.5), 161 ($C_{12}H_{17}^+$, 46.5), 147 ($C_{11}H_{16}^+$, 38.0), 133 ($C_{10}H_{15}^+$, 50.0), 119 ($C_9H_{14}^+$, 65.0), 107 ($C_8H_{13}^+$, 90.0), 93 ($C_7H_9^+$, 85.5), 81 ($C_6H_7^+$, 90.0), 67 ($C_5H_6^+$, 72.0), 55 ($C_4H_5^+$, 100), 41 ($C_3H_3^+$, 39.0); ^{13}C -NMR (20.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta=136.0$ (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 (CH₃).
- [12] **5c:** MS (70 eV): m/z 124 (M^+ , 27.5%), 109 (M^+-CH_3 , 12.5), 96 ($M^+-C_2H_4$, 77.5), 81 ($C_6H_7^+$, 65.0), 67 ($C_5H_6^+$, 100), 55 ($C_4H_5^+$, 52.5), 41 ($C_3H_3^+$, 70.0).
- [13] **6c:** MS (70 eV): m/z 232 (M^+ , 54.3%), 217 (M^+-CH_3 , 14.3), 204 ($M^+-C_2H_4$, 28.6), 189 ($C_{14}H_{19}^+$, 17.1), 175 ($C_{13}H_{18}^+$, 28.6), 161 ($C_{12}H_{17}^+$, 40.0), 147 ($C_{11}H_{16}^+$, 42.9), 135 ($C_{10}H_{15}^+$, 34.3), 121 ($C_9H_{14}^+$, 54.3), 105 ($C_8H_{13}^+$, 74.3), 93 ($C_7H_9^+$, 94.3), 81 ($C_6H_7^+$, 100), 67 ($C_5H_6^+$, 91.4), 55 ($C_4H_5^+$, 91.4), 41 ($C_3H_3^+$, 97.1).
- [14] A. Cornu, R. Massot: *Compilation of Mass Spectral Data. Vol. 1*. Heyden, London 1975, S. 90 B.
- [15] D. S. Greiderling, D. Ginsburg, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 1406. **6a:** MS (70 eV): m/z 218 (M^+ , 23.6%), 203 (M^+-CH_3 , 4.5), 190 ($M^+-C_2H_4$, 24.7%), 175 ($C_{13}H_{18}^+$, 14.6), 162 ($C_{12}H_{17}^+$, 38.2), 148 ($C_{11}H_{16}^+$, 22.5), 135 ($C_{10}H_{15}^+$, 34.8), 121 ($C_9H_{14}^+$, 28.1), 107 ($C_8H_9^+$, 40.4), 91 ($C_7H_3^+$, 84.3), 79 ($C_6H_7^+$, 100), 67 ($C_5H_6^+$, 75.3), 55 ($C_4H_5^+$, 53.9), 41 ($C_3H_3^+$, 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^[1]; kürzlich gelang uns die Synthese der Titelverbindung **1**^[2], des ersten neutralen^[3] Tetrasilabicyclo[1.1.0]butan-Derivats^[4]. 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 ($1 \rightleftharpoons 1'$); Sauerstoff und Chlor addieren sich ebenso an die zentrale Bindung wie Wasser^[2]. Wir berichten



[*] 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.

ten hier über die Struktur dieser Verbindung im Kristall [5].

Senkrecht zur Si1–Si3-Bindung hat das Molekül (Abb. 1) annähernd eine nicht-kristallographische, zweizählige Symmetriearchse^[6]. Die Si1–Si3-Bindung ist 2.373(3) Å lang, ein typischer Wert für Cyclotetrasilane^[7]; die anderen Si–Si-Bindungen sind kürzer. Bemerkenswert ist die leichte Alternanz der vier äußeren Bindungslängen. Der Diederwinkel zwischen den beiden Dreiringen beträgt 121° und der Si2-Si4-Abstand 3.475 Å. Die Länge der Si–C-Bindungen ist mit 1.921(7)–1.959(7) Å normal.

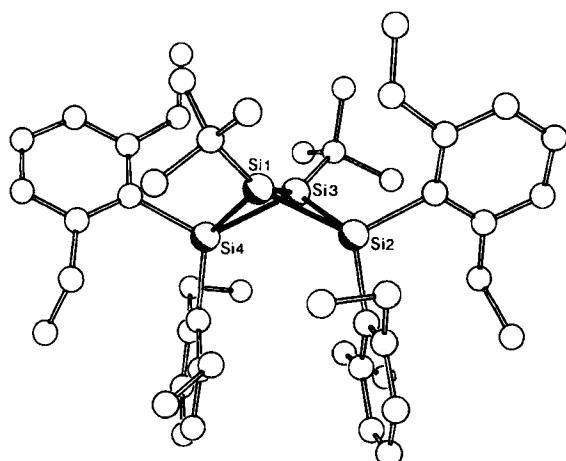


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall [5]. Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-Si2 2.311(3), Si1-Si4 2.336(3), Si2-Si3 2.334(4), Si3-Si4 2.308(3), Si1-Si3 2.373(3); Si1-Si2-Si3 61.4(1), Si1-Si3-Si2 58.8(1), Si1-Si3-Si4 59.8(1), Si1-Si4-Si3 61.4(1), Si2-Si1-Si3 59.8(1), Si3-Si1-Si4 58.7(1), Si2-Si1-Si4 96.8(1), Si2-Si3-Si4 96.9(1).

Angesichts der sehr leichten Ringinversion überrascht der relativ geringe Si1–Si3-Abstand. Er ist kürzer als die Si–Si-Bindung in Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan (ca. 251 pm)^[1b] und Hexa-*tert*-butyldisilan (ca. 270 pm)^[8], das die bisher längste Si–Si-Bindung aufweist. Zwar kann es sein, daß das Si₄-Gerüst aufgrund der sperrigen Substituenten gegenüber der Stammverbindung Si₄H₆ etwas verzerrt ist, doch sollte die Si1–Si3-Bindung auf jeden Fall gebogen sein und hohen p-Charakter haben. Das Kohlenstoff-Bicyclobutansystem wurde intensiv untersucht^[9], so daß vergleichende Studien der Sila-Analoga von theoretischem und experimentellem Interesse sind.

Eingegangen am 25. September,
ergänzt am 13. November 1985 [Z 146x]

- [1] a) S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150; b) S. Masamune, H. Tobita, S. Murakami, *ibid.* **105** (1983) 6524; c) S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2131; d) S. Masamune, S. Murakami, J. T. Snow, H. Tobita, D. J. Williams, *Organometallics* **3** (1984) 333; e) J. C. Dewan, S. Murakami, J. T. Snow, S. Collins, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 892; f) H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato, Y. Nagai, *ibid.* **1983**, 781; g) H. Watanabe, Y. Kougo, Y. Nagai, *ibid.* **1984**, 66; h) A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **96** (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 302.
- [2] S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5552. 1 ist das erste Bicyclobutan-Derivat, dessen Gerüst nur aus Elementen der 4. Hauptgruppe schwerer als Kohlenstoff besteht [4c]. Bicyclobutan-Derivate aus Elementen der 5. Hauptgruppe sind bekannt [4a,b].
- [3] In Ba₂Si₄ liegt das Cluster-Anion Si₄²⁻ vor: B. Eisenmann, K. H. Janzen, H. Schäfer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **24** (1969) 457; siehe auch H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **93** (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 33.

- [4] a) Tetraphosphabicyclobutan-Derivate: R. Riedel, H.-D. Hausen, E. Fluck, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1056; E. Nierke, R. Rüger, B. Krebs, *ibid.* **94** (1982) 553 bzw. (1982) 544; b) 2,4-*Di-tert*-butyltetraarsabicyclobutan: M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *ibid.* **96** (1984) 361 bzw. **23** (1984) 379; c) 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trimethylsilyl)-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan: G. Fritz, S. Wartanian, E. Matern, W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **475** (1981) 87.

[5] Orthorhombisch, $a = 11.244(3)$, $b = 18.521(5)$, $c = 21.985(6)$ Å, $V = 4578$ Å³, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.11$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 14$ cm⁻¹. Die Kristalle sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und neigen zu Verzwilligung. Die Daten für einen kleinen schwach verzwilligten Kristall [6], der unter Argon in einer Lindemann-Glaskapillare eingeschmolzen war, wurden auf einem Nicolet-R3m-Diffraktometer gemessen. Graphit-Monochromator, CuK α -Strahlung, ω -Scan. Die Struktur wurde mit direkten Methoden anisotrop verfeinert, wobei die aromatischen Reste idealisiert als starre Körper behandelt wurden. $R = 0.0734$, $R_w = 0.071$ für 2546 unabhängig beobachtete Reflexe [$\Theta < 58^\circ$, $|F_0| > 3 \sigma(|F_0|)$]. Daß der R -Wert relativ hoch ist, liegt wahrscheinlich an den starken thermischen Bewegungen der Ethylgruppen und an der leichten Verzwilligung des einzigen brauchbaren Kristalls [6]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [6] Die Molekülkonformation im Kristall ist chiral, und die Raumgruppe, die nicht zentrosymmetrisch ist, enthält nur Moleküle einer Chiralität.
- [7] In *trans,trans,trans-(tBuMeSi)₄* ist die Si–Si-Bindung beispielsweise 2.377 Å lang: C. J. Hurt, J. C. Calabrese, R. West, *J. Organomet. Chem.* **91** (1975) 273. Weitere Beispiele siehe Fußnote [14] in [1a].
- [8] N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *Angew. Chem.* **98** (1986) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 79.
- [9] Neuere Literatur siehe zum Beispiel: H. Irgartinger, A. Goldmann, R. Schappert, P. Garner, C. L. Go, P. Dowd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 113; M. Eisenstein, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B* **39** (1983) 61; P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougantas, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5865.

Synthese anionischer Tripeldecker-Komplexe mit abgeschlossener 30e-Valenzschale durch Aufstockung von Sandwich-Anionen mit dem Cr(CO)₃-Fragment**

Von Gerhard E. Herberich*, Bernd Heßner,

Judith A. K. Howard, Dieter P. J. Köffer und Roland Saive

Die 30-Valenzelektronen-Regel^[2] spielt für Tripeldecker-Komplexe die gleiche Rolle wie die 18e-Regel für einkernige Organometall-Komplexe. Bei den zahlreichen Tripeldecker-Komplexen mit Borheterocyclen als zentralem Liganden sind in der Tat solche mit abgeschlossener 30e-Valenzschale besonders häufig und besonders stabil^[3]. Um so mehr erstaunt, daß es bisher keine anionischen 30e-Tripeldecker-Komplexe gab. Dies liegt im wesentlichen daran, daß keine Aufstockungsreaktionen bekannt waren, durch die 12e-Fragmente in einen Sandwich-Komplex eingeführt werden können.

Wie wir nun fanden, lassen sich (Borol)metall-Sandwich-Anionen genau wie die isolobalen Systeme Benzol, Cyclopentadienid, das 1-Methylboratabenzol-Ion^[4a] und das 7,8-Carbololid-Ion [7,8-C₂B₉H₁₁]²⁻^[4b] mit dem 12e-Baustein Cr(CO)₃ aufstocken. So reagiert 1^[5] mit [Cr(CO)₃(NH₃)₃] regiospezifisch zum Tripeldecker-Anion

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. B. Heßner, Dipl.-Chem. D. P. J. Köffer, Dipl.-Chem. R. Saive
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen
Dr. J. A. K. Howard
Department of Inorganic Chemistry, The University of Bristol
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (England)

[**] Tripeldecker-Komplexe, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung: [1].