

- Rosenauer, *Macromolecules* **1994**, 27, 3276; L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, 268, 1728; L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science* **1996**, 272, 1777; Y. Yu, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8383; J. Tao, S. Stewart, G. Liu, M. Yang, *Macromolecules* **1997**, 30, 2738.
- [5] Zu neueren, faszinierenden Beispielen nanostrukturierter Materialien auf der Basis von Blockcopolymeren siehe: S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195; C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 27; G. Liu, J. Ding, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 69; G. Liu, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 437; K. L. Wooley, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1397; M. Moffitt, H. Vali, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1021; J. Spatz, S. Mössmer, M. Möller, M. Kocher, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 473.
- [6] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12121.
- [7] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4102.
- [8] J. Massey, K. N. Power, I. Manners, M. A. Winnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9533.
- [9] a) I. Manners, *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 371; b) J. Massey, K. N. Power, M. A. Winnik, I. Manners, *Adv. Mater.* **1998**, 12, 1559; I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [10] Außerdem konnte man zeigen, daß sich bei der Pyrolyse von PFS-Zylindern im mesoporösen Siliciumdioxid MCM-41 magnetische Nanostrukturen bilden; siehe hierzu z.B.: M. J. MacLachlan, P. Aroca, N. Coombs, I. Manners, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 144.
- [11] P. Gómez-Elipe, R. Resendes, P. M. Macdonald, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8348.
- [12] S. J. Holder, R. C. Hiorns, N. A. J. M. Sommerdijk, S. J. Williams, R. G. Jones, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1998**, 1445.
- [13] Ähnliche Morphologien entstanden beim Ausfällen von Calciumphosphat in Gegenwart von doppelt hydrophilen Blockcopolymeren: M. Antonietti, M. Breulmann, C. G. Göltner, H. Cölfen, K. K. W. Wong, D. Walsh, S. Mann, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2493.
- [14] Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Micellbildung und der möglichen Auftrennung der verschiedenen Micellstrukturen wurde eine weitere micellhaltige Lösung nach der beschriebenen Dialysemethode hergestellt. TEM-Aufnahmen von **3b**, die ausgehend von dieser Lösung in *n*-Hexan nach Entfernen des Lösungsmittels gemacht wurden, zeigen die gleichen Micellaggregate.
- [15] K. Yu, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1996**, 29, 6359.

## Eine neuartige Dominoreaktion zu einem pentacyclischen Ringsystem durch doppelte Allylsilan-[3+2]-Cycloaddition, Wagner-Meerwein-Umlagerung, Friedel-Crafts-Alkylierung und Eliminierung\*\*

Hans-Joachim Knölker,\* Elke Baum, Regina Graf, Peter G. Jones und Oliver Spieß

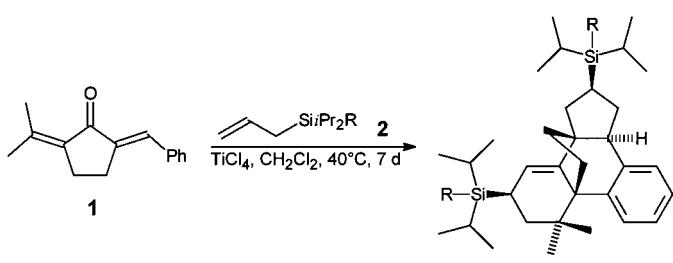
Die Lewis-Säure-vermittelte [3+2]-Cycloaddition von Allylsilanen und elektronenarmen Olefinen hat sich zu einer nützlichen Methode für den stereoselektiven Aufbau von

[\*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dr. E. Baum, Dr. R. Graf, Dipl.-Chem. O. Spieß  
Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-698-529  
E-mail: knoe@ochhades.chemie.uni-karlsruhe.de  
Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig

[\*\*] Cycloadditionen von Allylsilanen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kn 240/5-3) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: Lit. [3i].

Silylcyclopantanen entwickelt.<sup>[1-3]</sup> Für gezielte Anwendungen in der organischen Synthese war die Entwicklung einer modifizierten Fleming-Tamao-Oxidation<sup>[4]</sup> wichtig, durch die es erstmals gelingt, auch die C-Si-Bindungen zu sterisch sehr anspruchsvollen Silylgruppen, wie Triphenylsilyl, *tert*-Butyl-diphenylsilyl und Diisopropylphenylsilyl, oxidativ zu spalten.<sup>[5]</sup> Daher können die Cycloadditionsprodukte unter Retention der Konfiguration in die entsprechenden Hydroxycyclopantanen überführt werden. Dominoreaktionen bieten den Vorteil, mehrstufige Transformationen ohne Isolierung der Intermediate durchzuführen, und können daher zur Ein-topfsynthese polycyclischer Ringsysteme genutzt werden.<sup>[6]</sup> Wir haben bereits gezeigt, daß der Lewis-Säure/Lewis-Base-Komplex, der aus der ersten Cycloaddition eines Allylsilans hervorgeht, vor der hydrolytischen Aufarbeitung für weitere Transformationen genutzt werden kann. Die Lewis-Säure-vermittelte Reaktion von Allylsilanen ermöglicht eine Domino-[3+2]-Cycloaddition mit 3-Butin-2-on zu Bicyclo[3.3.0]octanen<sup>[7]</sup> und eine Domino-[2+2]-Cycloaddition mit Propinsäuremethylester zu Bicyclo[2.2.0]hexanen.<sup>[8]</sup> Die diastereoselektive Spiroanellierung durch [3+2]-Cycloaddition von Allylsilanen und 2-Alkylidendycloalkan-1-onen wurde mit 2,5-Diisopropylidendyclopantan als Substrat ebenfalls für aufeinanderfolgende Cycloadditionen genutzt.<sup>[9]</sup> Aufbauend auf unseren bisherigen Resultaten wollten wir den aus der Cycloaddition hervorgehenden Titanetetrachlorid-Komplex zur Knüpfung weiterer C-C-Bindungen nutzen, z.B. durch elektrophile aromatische Substitution. In diesem Zusammenhang untersuchten wir die Cyclopantan-Spiroanellierung durch doppelte [3+2]-Cycloaddition eines Allylsilans an (*E*)-2-Benzyliden-5-isopropylidendyclopantan **1**.

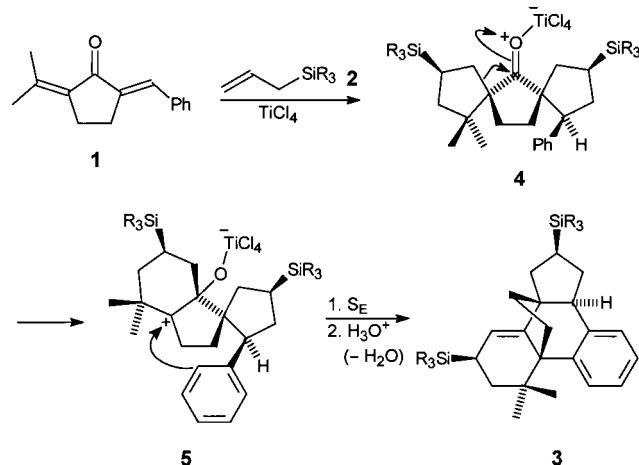
Verbindung **1** wurde durch Aldolkondensation von 2-Iso-propylidendyclopantan mit Benzaldehyd hergestellt.<sup>[10]</sup> Es wurde erwartet, daß die Titanetetrachlorid-vermittelte Reaktion von **1** mit den Allylsilanen **2** über eine sequentielle Anellierung von zwei Äquivalenten Allylsilan verläuft. Die Umsetzung von **1** mit Allyltriisopropylsilan **2a** im Überschuß bei Raumtemperatur lieferte jedoch ein nicht trennbares Gemisch an monoanellierten Produkten. Um die sequentielle [3+2]-Cycloaddition an **1** zu erzwingen, wurde dieses mit **2a** in großem Überschuß sieben Tage in Dichlormethan unter Rückfluß erhitzt (siehe *Experimentelles*). Unter diesen Reaktionsbedingungen isolierten wir nach hydrolytischer Aufarbeitung und Reinigung durch Chromatographie an Kieselgel das pentacyclische Bis(triisopropylsilyl)derivat **3a** (*R* = *i*Pr) als einheitliches Diastereomer in 47% Ausbeute (Schema 1). Die Strukturzuweisung von **3a** basiert auf den spektroskopischen



Schema 1. Lewis-Säure-vermittelte Dominoreaktion des kreuzkonjugierten Dienons **1** mit den Allylsilanen **2**.

schen Daten und wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden Epoxids bestätigt (siehe unten). Aus der Reaktion von **1** mit Allyldiisopropylphenylsilan **2b** erhielten wir stereoselektiv das analoge Bis(diisopropylphenylsilyl)derivat **3b** ( $R = \text{Ph}$ ) in 25 % Ausbeute.<sup>[11]</sup> Verbindung **3b** war im Hinblick auf eine weitere Funktionalisierung des neuen Kohlenstoff-Grundgerüsts von Interesse, da kürzlich gezeigt wurde, daß die Diisopropylphenylsilylgruppe durch eine modifizierte Fleming-Tamao-Oxidation in eine Hydroxygruppe überführt werden kann.<sup>[5]</sup>

Die unerwartete Bildung des neuen pentacyclischen Ringsystems wird durch den folgenden Mechanismus erklärt (Schema 2). Eine schrittweise doppelte [3+2]-Cycloaddition

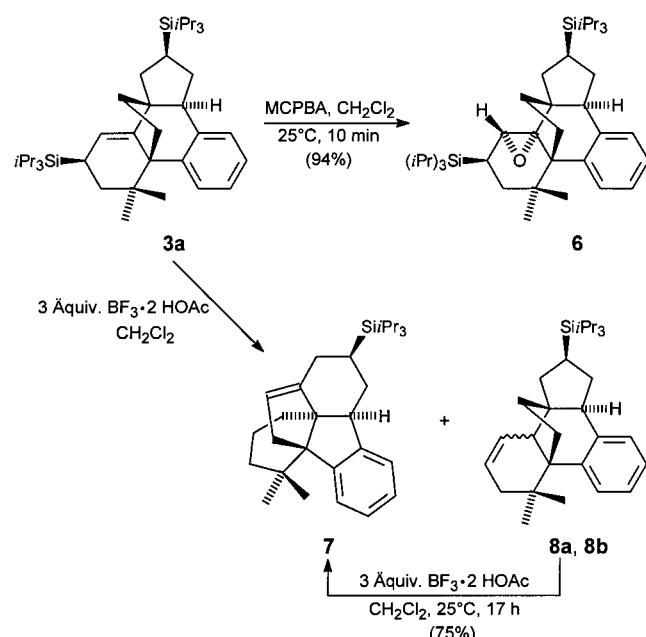


Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Dominoreaktion des Dienons **1** mit den Allylsilanen **2**.

des Allylsilans **2** an die beiden exocyclischen Doppelbindungen von **1** führt zum Lewis-Säure-Komplex **4**. Die Konfiguration dieses Intermediates stimmt mit den Resultaten unserer vorhergehenden Untersuchung zur Spiroanellierung durch [3+2]-Cycloaddition von Allylsilanen überein.<sup>[9]</sup> Daher nähern sich die beiden Allylsilanmoleküle bei den aufeinanderfolgenden [3+2]-Cycloadditionen dem kreuzkonjugierten Dienon von der gleichen Seite, also *syn* relativ zueinander. Beide Silylgruppen sind, wie dies bei den meisten [3+2]-Cycloadditionen von Allylsilanen der Fall ist, *anti*-ständig zur Carbonylgruppe. Darüber hinaus konnte bereits gezeigt werden, daß die [3+2]-Cycloaddition in bezug auf die Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung hochstereospezifisch verläuft.<sup>[9]</sup> Die Koordination der Lewis-Säure im Intermediat **4** initiiert eine Ringerweiterung durch Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Carbenium-Ion **5**. Die geminale Dimethylgruppe in Nachbarschaft zum Spiro-Kohlenstoffatom führt zu einer sterischen Abstoßung, die möglicherweise die Triebkraft für diese Umlagerung ist. Säurekatalysierte Umlagerungen von Dispiroketonen sind durch die Arbeiten von Fitjer gut bekannt.<sup>[12]</sup> Das resultierende tertiäre Carbokation **5** geht eine intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung ein, und durch Eliminierung von Wasser während der hydrolytischen Aufarbeitung wird schließlich die Doppelbindung gebildet. Die relative Konfiguration der fünf stereogenen Zentren des Produktes wird durch den stereochemischen

Verlauf der doppelten [3+2]-Cycloaddition des Allylsilans bestimmt und wird während der anschließenden stereospezifischen intramolekularen Reaktionsschritte nicht verändert.

Verbindung **3a** wurde durch Oxidation der Doppelbindung mit *m*-Chlorperbenzoësäure (MCPBA) stereoselektiv in das kristalline Epoxid **6** (Schmp. 156 °C) überführt (Schema 3).



Schema 3. Reaktionen von **3a** mit Elektrophilen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **6** (Abbildung 1) bestätigte die Struktur des neuen pentacyclischen Ringsystems, die Konfiguration der fünf bereits in **3a** vorhandenen stereogenen Zentren sowie die Konfiguration des Oxiranringes.<sup>[13]</sup> Die beiden Triisopropylsilylgruppen und die Ethanobrücke des

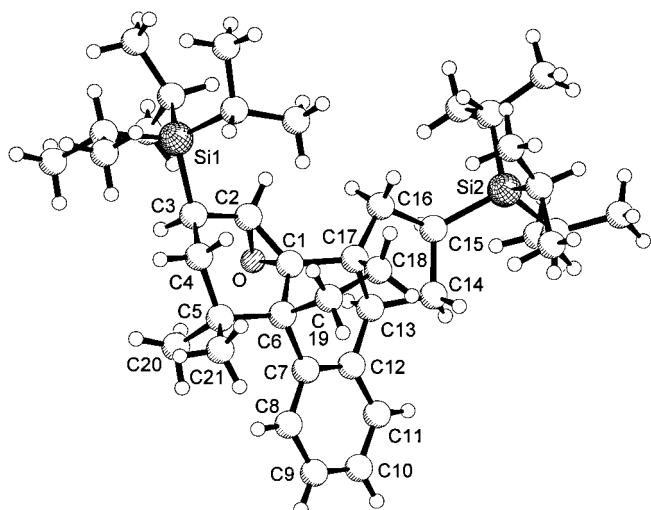


Abbildung 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [ $\text{\AA}$ ]: Si1-C3 1.901(3), Si2-C15 1.884(3), C1-C2 1.465(4), C1-O 1.438(3), C2-O 1.461(3), C2-C3 1.519(4), C3-C4 1.544(4), C4-C5 1.548(4), C5-C6 1.573(4), C1-C17 1.520(3), C1-C6 1.538(4), C6-C7 1.555(4), C12-C13 1.501(4), C13-C14 1.531(4), C13-C17 1.531(4), C14-C15 1.561(4), C15-C16 1.576(4), C16-C17 1.538(4), C17-C18 1.549(4), C18-C19 1.542(4), C6-C19 1.549(4).

ursprünglichen fünfgliedrigen Ringes von **1** befinden sich sämtlich auf der gleichen Seite des Moleküls. Die Epoxidierung der Allylsilan-Doppelbindung in **3a** fand, wie erwartet, stereoselektiv *anti* relativ zur Silylgruppe statt.

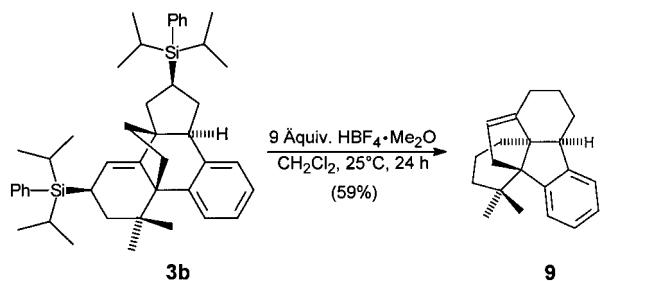
Anschließend untersuchten wir die Möglichkeit weiterer Transformationen am pentacyclischen Ringsystem unter Verwendung der Silylgruppen. Wir erwarteten eine chemoselektive Reaktion der Silylgruppe am Sechsring, da diese Bestandteil eines Allylsilans ist, welches in der abschließenden Eliminierung der Dominoreaktion entsteht. Tatsächlich lieferte die Protodesilylierung von **3a** mit dem Bortrifluorid/Essigsäure-Komplex die Olefine **7** und **8**, die ausschließlich am Sechsring desilyliert worden sind (Schema 3, Tabelle 1).

Tabelle 1. Protodesilylierung von **3a**.

| Reaktionsbedingungen | Ausb.( <b>7</b> ) [%] | Ausb.( <b>8a</b> ) [%] | Ausb.( <b>8b</b> ) [%] |
|----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| 25 °C, 30 min        | 5                     | 64                     | 22                     |
| 25 °C, 1 h           | 10                    | 58                     | 29                     |
| -5 °C, 22 h          | 36                    | 31                     | 22                     |
| 25 °C, 48 h          | 54                    | -                      | 24                     |

Die Cyclohexene **8** mit einer gegenüber **3a** isomerisierten Doppelbindung wurden als Gemisch der Diastereomere **8a** und **8b** erhalten, die zunächst in einem Verhältnis von ungefähr 3:1 vorlagen. Im Unterschied zur Epoxidierung liefert die Protodesilylierung von **3a** nicht nur ein Diastereomer. Diesen Mangel an Stereoselektivität schreiben wir der Tatsache zu, daß die Protodesilylierung 3,3-disubstituierter Allylsilane nach zwei Mechanismen ablaufen kann. Der eine folgt dem erwarteten  $S_E2'$ -Verlauf, der alternative Weg verläuft über eine Protonierung an C-2, der eine nicht vollständig stereoselektive 1,2-Hydrid-Verschiebung und der Verlust der Silylgruppe folgen.<sup>[14]</sup> Eine genaue Untersuchung der Protodesilylierung ergab, daß durch Verlängerung der Reaktionszeit nur das Hauptdiastereomer **8a** langsam zum thermodynamischen Produkt **7** isomerisiert, während **8b** unverändert bleibt. Offensichtlich handelt es sich bei **8a** um das kinetische Produkt der Reaktion. Tatsächlich reagiert das isolierte Produkt **8a** mit dem Bortrifluorid/Essigsäure-Komplex glatt zum Cyclopenten **7** (75 % Ausbeute).<sup>[11]</sup>

Schließlich führte die Reaktion des Bis(diisopropylphenylsilyl)-Derivates **3b** mit dem Tetrafluorborsäure/Dimethyl-ether-Komplex in großem Überschuß überraschenderweise unter Wagner-Meerwein-Umlagerung zu einer doppelten Protodesilylierung des pentacyclischen Grundgerüsts und lieferte in 59 % Ausbeute direkt das Olefin **9** (Schema 4, Abbildung 2).<sup>[11,13]</sup>



Schema 4. Wagner-Meerwein-Umlagerung mit doppelter Protodesilylierung des Bis(diisopropylphenylsilyl)-Derivates **3b**.

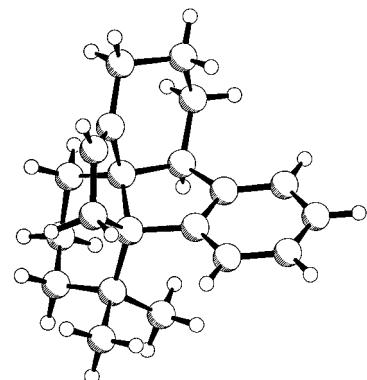


Abbildung 2. Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Durch eine Dominoreaktion von Allylsilanen können stereoselektiv die Disilylderivate **3** hergestellt werden. Diese weisen ein neues pentacyclisches Ringsystem mit fünf stereogenen Zentren auf, von denen zwei quartär sind. Regio- und stereoselektive Transformationen am pentacyclischen Grundgerüst wurden vorgestellt.

### Experimentelles

**3a:** Eine Lösung von **1** (200 mg, 0.94 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) wird unter Argon bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Titanetrachlorid (0.11 mL, 195 mg, 1.03 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gegeben. Nach Zugabe einer Lösung von Allyltriisopropylsilan **2a** (1.35 mL, 1.11 g, 5.61 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Während der nächsten 5 d wird weiteres **2a** (1.15 mL, 950 mg, 4.80 mmol) in drei Portionen zugegeben. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 7 d wird das Gemisch durch Zugabe einer wäßrigen Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase fünfmal mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Solvens im Vakuum und Flash-Chromatographie (Hexan) des Rückstandes an Kieselgel liefern die pentacyclische Verbindung **3a** (260 mg, 47%) als farblosen Feststoff, Schmp. 58 °C.  $^{13}\text{C}$ -NMR und DEPT (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.95 (3CH), 11.24 (3CH), 16.44 (CH), 19.24 (6CH<sub>3</sub>), 19.32 (6CH<sub>3</sub>), 19.59 (CH), 25.47 (CH<sub>3</sub>), 28.90 (CH<sub>3</sub>), 32.24 (CH<sub>2</sub>), 34.27 (CH<sub>2</sub>), 34.38 (CH<sub>2</sub>), 34.91 (C), 36.67 (CH<sub>2</sub>), 41.56 (CH<sub>2</sub>), 51.33 (C), 56.19 (C), 57.01 (CH), 111.97 (CH), 125.19 (CH), 125.33 (CH), 126.96 (CH), 127.85 (CH), 139.70 (C), 145.01 (C), 147.49 (C); MS (105 °C):  $m/z$  (%): 590 [ $M^+$ ] (9), 547 (13), 391 (33), 197 (10), 157 (100); Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{Si}_2$ : C 79.24, H 11.25; gef.: C 79.12, H 10.64.

Eingegangen am 16. März 1999 [Z 13169]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2583–2585

**Stichwörter:** Allylsilane • Cycloadditionen • Diastereoselektive Synthesen • Dominoreaktionen • Umlagerungen

- [1] Erste Mitteilung: H.-J. Knölker, P. G. Jones, J.-B. Pannek, *Synlett* **1990**, 429.
- [2] Übersicht: H.-J. Knölker, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 304.
- [3] Weitere Anwendungen: a) R. L. Danheiser, T. Takahashi, B. Bertók, B. R. Dixon, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3845; b) J. S. Panek, N. F. Jain, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2345; c) M.-J. Wu, J.-Y. Yeh, *Tetrahedron* **1994**, 50, 1073; d) G. P. Brengel, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3230; e) H.-J. Knölker, N. Foitzik, H. Goesmann, R. Graf, P. G. Jones, G. Wanzl, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 538; f) G. M. Choi, S. H. Yeon, J. Jin, B. R. Yoo, I. N. Jung, *Organometallics* **1997**, 16, 5158; g) T. Akiyama, E. Hoshi, S. Fujiyoshi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2121; h) H.-

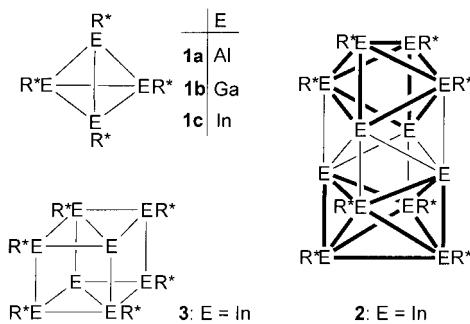
- J. Knölker, N. Foitzik, C. Gabler, R. Graf, *Synthesis* **1999**, 145; i) H.-J. Knölker, N. Foitzik, O. Schmitt, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3557.
- [4] Übersichten: I. Fleming, *Chemtracts: Org. Chem.* **1996**, 9, 1; K. Tamao in *Advances in Silicon Chemistry*, Vol. 3, JAI Press, Greenwich, CT, **1996**, S. 1; G. R. Jones, Y. Landais, *Tetrahedron* **1996**, 52, 7599.
- [5] H.-J. Knölker, G. Wanl, *Synlett* **1995**, 378; H.-J. Knölker, P. G. Jones, G. Wanl, *Synlett* **1998**, 613.
- [6] Übersichten: T.-L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, Chichester, **1992**; L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 131; L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 115.
- [7] H.-J. Knölker, R. Graf, *Synlett* **1994**, 131.
- [8] H.-J. Knölker, G. Baum, R. Graf, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1612.
- [9] H.-J. Knölker, P. G. Jones, R. Graf, *Synlett* **1996**, 1155.
- [10] Y. Poirier, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1058.
- [11] Ausgewählte Daten von **3b**, **7** und **9**: **3b**: Farblose Kristalle, Schmp. 62 °C; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.60 (CH), 10.80 (CH), 11.28 (CH), 11.52 (CH), 16.32 (CH), 18.40 (CH<sub>3</sub>), 18.55 (CH<sub>3</sub>), 18.78 (2 CH<sub>3</sub>), 18.85 (CH), 18.99 (2 CH<sub>3</sub>), 19.03 (2 CH<sub>3</sub>), 25.48 (CH<sub>3</sub>), 28.75 (CH<sub>3</sub>), 31.33 (CH<sub>2</sub>), 32.53 (CH<sub>2</sub>), 33.60 (CH<sub>2</sub>), 34.89 (C), 36.54 (CH<sub>3</sub>), 41.01 (CH<sub>2</sub>), 51.27 (C), 56.08 (C), 56.47 (CH), 111.44 (CH), 125.17 (CH), 125.34 (CH), 127.07 (CH), 127.51 (4 CH), 127.81 (CH), 128.65 (CH), 128.68 (CH), 134.50 (C), 134.96 (C), 135.37 (2 CH), 135.41 (2 CH), 139.68 (C), 144.97 (C), 148.17 (C); MS (140 °C): m/z (%): 658 [M<sup>+</sup>] (17), 615 (13), 468 (7), 425 (30), 191 (100), 149 (95), 121 (79); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>45</sub>H<sub>62</sub>Si<sub>2</sub>: C 82.00, H 9.48; gef.: C 81.97, H 9.62. – **7**: Farbloses Öl; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.09 (3 CH), 12.72 (CH), 19.27 (6 CH<sub>3</sub>), 21.86 (CH<sub>2</sub>), 23.88 (CH<sub>2</sub>), 25.95 (CH<sub>3</sub>), 26.86 (CH<sub>2</sub>), 28.26 (CH<sub>3</sub>), 33.21 (CH<sub>2</sub>), 36.13 (C), 37.55 (CH<sub>2</sub>), 40.50 (CH<sub>2</sub>), 45.53 (CH), 57.62 (C), 61.68 (C), 117.97 (CH), 122.81 (CH), 123.18 (CH), 125.87 (CH), 126.30 (CH), 144.85 (C), 150.68 (C), 151.35 (C); MS (55 °C): m/z (%): 434 [M<sup>+</sup>] (13), 391 (71), 278 (100), 195 (60). – **9**: Farblose Kristalle, Schmp. 64 °C; <sup>13</sup>C-NMR und DEPT (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.14 (CH<sub>2</sub>), 21.89 (CH<sub>2</sub>), 23.89 (CH<sub>2</sub>), 25.89 (CH<sub>3</sub>), 26.88 (CH<sub>2</sub>), 28.22 (CH<sub>3</sub>), 31.10 (CH<sub>2</sub>), 35.35 (C), 37.82 (CH<sub>2</sub>), 37.93 (CH<sub>2</sub>), 46.31 (CH), 57.25 (C), 61.79 (C), 117.84 (CH), 122.72 (CH), 123.32 (CH), 125.83 (CH), 126.28 (CH), 144.86 (C), 150.72 (C), 151.45 (C); MS (55 °C): m/z (%): 278 [M<sup>+</sup>] (100), 263 (11), 207 (11), 195 (76); Elementaranalyse (%): ber. für C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>: C 90.59, H 9.41; gef.: C 90.23, H 9.21.
- [12] L. Fitjer, A. Kanschik, M. Majewski, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10867; L. Fitjer, B. Rissom, A. Kanschik, E. Egert, *Tetrahedron* **1994**, 50, 10879.
- [13] Kristallstrukturanalysen: **6**: C<sub>39</sub>H<sub>66</sub>OSi<sub>2</sub>; M = 607.10 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $a$  = 14.099(2),  $b$  = 20.267(3),  $c$  = 13.030(3) Å,  $\beta$  = 101.226(14)°, V = 3652.1(11) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $\mu$  = 0.125 mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.104 g cm<sup>-3</sup>, T = 143(2) K,  $\theta$ -Bereich: 3.11–25.01°; 6435 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung; R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1$  = 0.0563,  $wR_2$  = 0.1209, maximale Restelektronendichte: 0.433 e Å<sup>-3</sup>. **9**: C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>; M = 278.42 g mol<sup>-1</sup>, monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $a$  = 13.523(2),  $b$  = 8.7046(8),  $c$  = 14.309(2) Å,  $\beta$  = 111.670(10)°, V = 1565.3(3) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $\mu$  = 0.066 mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.181 g cm<sup>-3</sup>, T = 200(2) K,  $\theta$ -Bereich: 3.72–25.94°; 2973 unabhängige Reflexe; Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung; R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R_1$  = 0.0373,  $wR_2$  = 0.0979, maximale Restelektronendichte: 0.250 e Å<sup>-3</sup>. Alle Wasserstoffatome wurden durch Fourier-Differenz-Berechnung bestimmt und isotrop verfeinert. Programme: G. M. Sheldrick, SHELXS-86 (Göttingen, **1986**), SHELXL-93 (Göttingen, **1993**); E. Keller, SCHAKAL-97 (Freiburg im Breisgau, **1997**). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-116375 (**6**) und -132639 (**9**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] I. Fleming, D. Marchi, S. K. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2518; H.-F. Chow, I. Fleming, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 397.

## Hexasupersilyloctaindan (*t*Bu<sub>3</sub>Si)<sub>6</sub>In<sub>8</sub> – eine Verbindung mit einem neuartigen In<sub>8</sub>-Clustergerüst\*\*\*

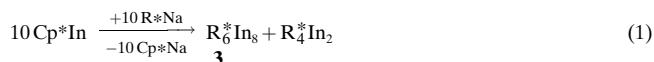
Nils Wiberg,\* Thomas Blank, Andreas Purath, Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel\*

*Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet*

Wie wir kürzlich mitteilten,<sup>[1]</sup> verwandeln sich Tetrasupersilydialan R<sup>\*</sup>Al<sub>2</sub> und Trisupersilyldigallanyl R<sup>\*</sup>Ga<sub>2</sub> (ein bei Raumtemperatur metastabiles Folgeprodukt des Digallans R<sup>\*</sup>Ga<sub>2</sub>) in Heptan bei 100 °C in Tetrasupersilyl-tetrahedro-tetraalan **1a** bzw. -tetragallan **1b**, wogegen die Thermolyse von Tetrasupersilyldiindan R<sup>\*</sup>In<sub>2</sub> in Heptan bei 100 °C nicht das analoge Tetraindan **1c**, sondern Octasupersilyldodecain-dan **2** liefert (R<sup>\*</sup> = Supersilyl = Tri-*tert*-butylsilyl).



In Fortführung unserer Bemühungen zur Synthese von **1c** versuchten wir, R<sup>\*</sup>In bei tiefen Temperaturen zu erzeugen in der Hoffnung, daß es unter diesen Bedingungen tetramerisiert würde. Dazu setzten wir Pentamethylcyclopentadienyl-indium Cp<sup>\*</sup>In mit Supersilylnatrium R<sup>\*</sup>Na in Pentan bei -78 °C um (Cp<sup>\*</sup> = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). Aus der nach zwei Tagen auf Raumtemperatur erwärmten, nunmehr dunkelgrünen Lösung erhielten wir – nach Ersatz des Lösungsmittels Pentan durch Benzol – schwarzgrüne Kristalle, die laut Röntgenstrukturanalyse<sup>[2]</sup> wiederum keine Tetrahedranmoleküle **1c**, sondern Hexasupersilyloctaindan-Moleküle **3** enthielten. Letztere



[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. T. Blank  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Butenandtstraße 5–13 (Haus D), D-8137 München  
Fax: (+49) 89-2180-7456/-7458  
E-mail: Niw@cup.uni-muenchen.de

Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Purath,  
Dipl.-Chem. G. Stößer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Geb. 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@acp9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Verbindungen des Siliciums, 129. Mitteilung; Supersilylverbindungen der Triole, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. E. Baum für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse. – 128. Mitteilung: N. Wiberg, H.-W. Lerner, S. Wagner, H. Nöth, T. Seifert, *Z. Naturforsch. B* **1999**, 54, im Druck; 8. Mitteilung: Lit. [1].