

Disila[4.1.1]propellane: Synthese und Struktur

Hans-Georg Zoch^a, Günter Szeimies*^a, Theodora Butkowsky^a,
Maurice Van Meerssche^b, Gabriel Germain^b und Jean-Paul Declercq^b

Institut für Organische Chemie der Universität München^a,
Karlststr. 23, D-8000 München 2, und

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain^b,
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve

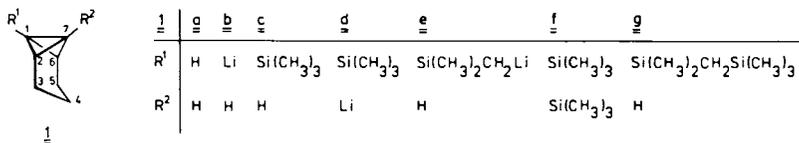
Eingegangen am 1. April 1981

Durch Umsetzung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium (**1b**) mit Dichlorsilanen oder mit Siliciumtetrachlorid wurden silylsubstituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Derivate **2**, **4** erhalten, die nach erneuter Metallierung der Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfspositionen mit Dichlorsilanen zu Disila[4.1.1]propellanen **5**, **6** cyclisiert werden konnten. Die Struktur von **5a** wurde durch Röntgenanalyse ermittelt.

Disila[4.1.1]propellanes: Synthesis and Structure

The reaction of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yllithium with dichlorosilanes or tetrachlorosilane afforded silyl-substituted tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane derivatives **2**, **4** which, after metalation of the bicyclo[1.1.0]butane bridgehead positions, could be cyclized with dichlorosilanes to give disila[4.1.1]propellanes **5**, **6**. The structure of **5a** has been determined by X-ray analysis.

Der einfache Zugang zu [3.1.1]- und [4.1.1]Propellanen durch Diels-Alder-Abfangreaktionen kurzlebiger Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate¹⁻⁴⁾ mit aktiven 1,3-Dienen hat zu der Frage geführt, ob sich solche Moleküle auch über andere Reaktionswege aufbauen lassen. In der intramolekularen Cyclisierung eines Allylcarbena⁵⁾ und in der Entbromierung von 1,5-Dibromnorpinan mit Natrium⁶⁾ sind nach unseren ersten Resultaten in der Folgezeit zwei solche Alternativen zu [3.1.1]Propellanen entdeckt worden. Wir berichten hier von Versuchen, die zum Ziel hatten, die 1- und 7-Position des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans (**1a**) mit einer Vieratombrücke zu überspannen.

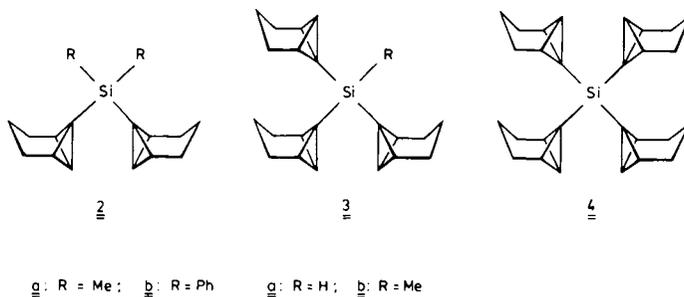


I. Silylsubstituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung von Taylor und Paquette⁷⁾, daß sich der Tricyclus **1a** über sein Lithiumderivat **1b** mühelos in das 1-(Trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1c**) überführen läßt. Dieses Molekül könn-

te durch Alkylolithiumbasen entweder am zweiten Bicyclobutan-Brückenkopf zu **1d** oder, da Silicium nachbarständige Carbanionen zu stabilisieren vermag⁸⁾, auch zu **1e** metalliert werden. Das Ergebnis des Experiments, bei dem **1c** mit der äquimolaren Menge des Komplexes aus *n*-Butyllithium (BuLi) und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zur Reaktion gebracht und anschließend mit Chlortrimethylsilan umgesetzt wurde, ließ erkennen, daß sowohl **1d** und **e** als Zwischenstufen gebildet worden waren: Man isolierte **1f** und **g** in Ausbeuten von 37% und 3%. Der geringe Anteil an **1g** weist darauf hin, daß die kinetische Acidität der Methylprotonen der Trimethylsilylgruppe deutlich kleiner ist als die des 7-ständigen Wasserstoffs in **1c**. Diese Beobachtung war für die Strategie der weiter unten beschriebenen Disila[4.1.1]propellan-Synthesen von Wichtigkeit.

Außer mit Chlortrimethylsilan konnte **1b** auch mit Dichlorsilanen, Trichlorsilanen und mit Siliciumtetrachlorid erfolgreich zu den Propellan-Vorstufen **2**, **3** und **4** umgesetzt werden. Die Konstitution dieser Verbindungen ergibt sich eindeutig aus den NMR-Spektren (siehe Tab. 5), die Ausbeuten sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Ausbeuten an **2**, **3** und **4**

	2a	2b	3a	3b	4
% Ausb.	100	66	37	53	74
Silan	Me ₂ SiCl ₂	Ph ₂ SiCl ₂	HSiCl ₃	MeSiCl ₃	SiCl ₄

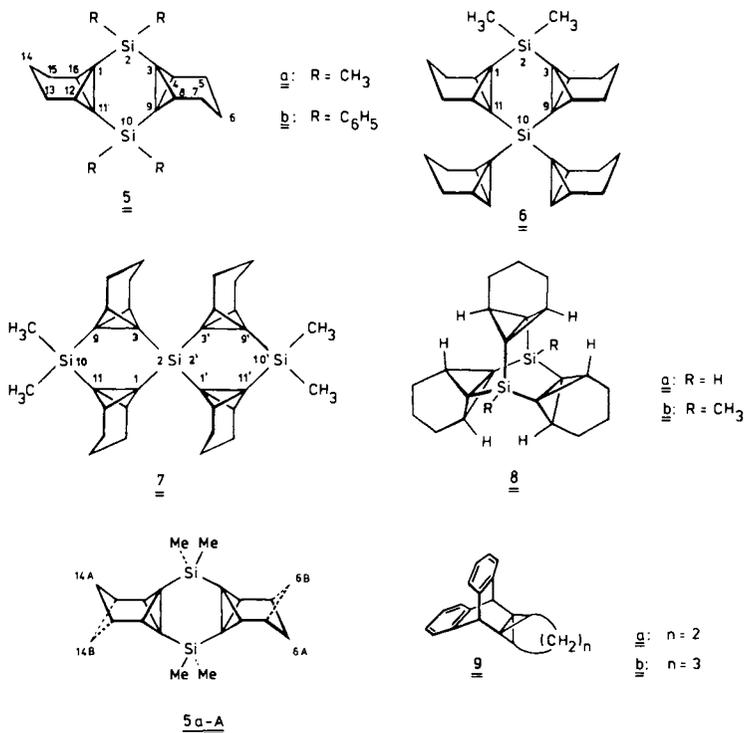
II. Disila[4.1.1]propellane

Die Silyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane **2**, **3** und **4** enthalten an den Brückenkopfpositionen der Bicyclo[1.1.0]butan-Untereinheiten acide Protonen, die mit dem BuLi-TMEDA-Komplex abspaltbar sind. Die aus **2** und **4** entstandenen, zweifach lithiierten Zwischenstufen ließen sich mit Dichlorsilanen in der Tat zu den Disila[4.1.1]propellanen **5** und **6** cyclisieren. Diese Prozedur erneut auf **6** angewandt, führte zur Bildung des Spiropropellans **7**. Die Ausbeuten von **5a**, **b**, **6** und **7** betragen 23%, 8%, 15% und 10%.

Es war naheliegend zu versuchen, auch **3a** und **b** nach der Metallierung mit drei Moläquivalenten an BuLi-TMEDA-Komplex mit Trichlorsilan bzw. mit Trichlormethylsilan in die Käfig-Propellane **8a** bzw. **b** umzuwandeln. Diesen Reaktionen war kein Er-

folg beschrieben. Man isolierte hierbei jeweils ausschließlich polymeres Material, dessen Massenspektrum keinerlei Anzeichen für **8** aufwies.

Molekülmodelle von **8** deuten an, wodurch die Schwierigkeiten bei der Ausbildung dieses Systems begründet sein könnten. Die Wasserstoffatome der 2- bzw. der 6-Position einer Tricycloheptan-Einheit liegen so nahe bei den entsprechenden Protonen der beiden anderen strukturgleichen Tricyclen, daß von einer solchen Anordnung der Atomgruppen im Raum starke sterisch abstoßende Wechselwirkungen zu erwarten sind.



Die Konstitutionssicherung der Propellane **5**, **6** und **7** gründet sich neben den analytischen Daten hauptsächlich auf ihre ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Für **5a** wurde die Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

III. Röntgenstrukturanalyse von **5a**^{*)}

Die experimentellen Daten, die für die Festlegung der Röntgenstruktur von **5a** von Bedeutung waren, sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Struktur von **5a** erwies sich als zentrosymmetrisch. Sie zeigte zudem eine Störung, die im Formelbild **5a-A** angedeutet ist: C-6 und C-14 können je-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50048, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

weils zwei verschiedene Positionen einnehmen, in **5a-A** mit C-6A und C-6B bzw. C-14A und C-14B bezeichnet. Diese Störung wirkt sich auch auf die Positionen der Wasserstoffatome an C-5 und C-7 aus, die deshalb bei der Lösung und Verfeinerung der Struktur von **5a** unberücksichtigt blieben.

Tab. 2. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **5a**

Strahlung	Mo-K α	= 0.71069 Å
Kristallsystem		monoklin
<i>a</i>	11.505 (4) Å	
<i>b</i>	6.759 (2) Å	β 96.18 (3)
<i>c</i>	11.737 (4) Å	
<i>V</i>	907.4 (5) Å ³	
Raumgruppe	<i>P2/n</i>	<i>Z</i> = 2
Äquiv. Positionen		<i>x</i> , <i>y</i> , <i>z</i> - <i>x</i> , - <i>y</i> , - <i>z</i> 0.5 - <i>x</i> , <i>y</i> , 0.5 - <i>z</i> 0.5 + <i>x</i> , - <i>y</i> , 0.5 + <i>z</i>
Anzahl der gemessenen Reflexionen		1340
Anzahl der verwendeten Reflexionen		1081
2 Θ max	47°	

Tab. 3. Atompositionen für **5a**

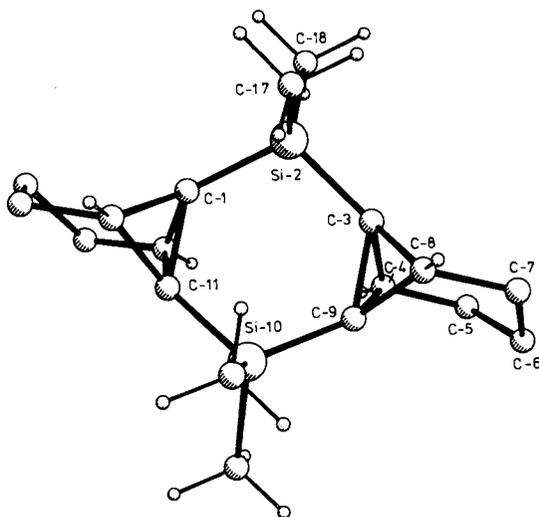
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Si-2	977 (1)	3797 (2)	7019 (1)	H-4	2768 (4)	-145 (6)	6296 (4)
C-3	2098 (3)	3207 (6)	6063 (3)	H-8	2969 (4)	6150 (6)	5360 (3)
C-4	2842 (4)	1359 (6)	6001 (4)	H-17A	-33 (5)	6817 (7)	7434 (5)
C-5	3111 (5)	544 (8)	4838 (4)	H-17B	303 (5)	6775 (7)	6003 (5)
C-6A	3762 (9)	2111 (15)	4217 (8)	H-17C	1406 (5)	7304 (7)	7124 (5)
C-6B	2888 (10)	2083 (19)	3902 (10)	H-18A	-1027 (4)	2630 (9)	7205 (4)
C-7	3235 (5)	4187 (9)	4302 (4)	H-18B	-158 (4)	722 (9)	6720 (4)
C-8	2941 (3)	4576 (6)	5513 (3)	H-18C	-717 (4)	2592 (9)	5766 (4)
C-9	3439 (3)	3215 (6)	6497 (3)				
C-17	627 (5)	6447 (7)	6881 (5)				
C-18	-376 (4)	2273 (9)	6640 (4)				

Die Lösung und Verfeinerung der Struktur von **5a** erfolgte mit dem Programmsystem MULTAN 80⁹⁾ und SHELX 76¹⁰⁾ mit einer Konvergenz von $R_{wF} = 0.071$. In den Tab. 3 und 4 sind die Atomkoordinaten, die Bindungsabstände und die Bindungswinkel des Propellans **5a** zusammengestellt. Abb. 1 gibt eine computergenerierte Ansicht von **5a** wieder.

Die Struktur von **5a** enthält einige Besonderheiten: So weisen die Propellan-Zentralatome C-3 und C-9 bzw. C-1 und C-11 das Phänomen des „invertierten Tetraeders“ auf^{11,12)}, das wir schon früher bei einigen [3.1.1]- und [4.1.1]Propellanen beobachtet haben^{2,3,13)}. In solchen Molekülen befinden sich die Substituenten der „invertierten Kohlenstoffatome“ jeweils in einer Raumhälfte. Die zu diesen C-Atomen jeweils am nächsten gelegene Tetraederfläche (für C-3 die Ebene Si-2 – C-4 – C-8) schneidet die Propellan-Zentralbindung (C-3 – C-9). Der Abstand von C-3 zu dieser Ebene beträgt

Tab. 4. Bindungsabstände und -winkel in **5a**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	Betrag (°)	Winkel	Betrag (°)
C-3---Si-2	1.842 (4)	C-17--Si-2--C-3	108.6 (2)	C-7--C-6B--C-5	113.3 (8)
C-17--Si-2	1.839 (5)	C-18--Si-2--C-3	110.7 (2)	C-8--C-7--C-6A	110.3 (5)
C-18--Si-2	1.879 (4)	C-18--Si-2--C-17	110.2 (3)	C-8--C-7--C-6B	111.7 (6)
C-4---C-3	1.520 (6)	C-4--C-3--Si-2	129.9 (3)	C-7--C-8--C-3	120.3 (4)
C-8--C-3	1.532 (6)	C-8--C-3--Si-2	129.9 (3)	C-9--C-8--C-3	61.6 (2)
C-9---C-3	1.572 (5)	C-8--C-3--C-4	95.2 (3)	C-9--C-8--C-7	119.8 (4)
C-5---C-4	1.535 (6)	C-9--C-3--Si-2	122.0 (2)	C-4--C-9--C-3	58.9 (3)
C-9---C-4	1.516 (5)	C-9--C-3--C-4	58.7 (2)	C-8--C-9--C-3	59.0 (2)
C-6A--C-5	1.527 (12)	C-9--C-3--C-8	59.4 (2)	C-8--C-9--C-4	95.2 (3)
C-6B--C-5	1.515 (14)	C-5--C-4--C-3	120.4 (4)	C-3--C-9--Si-10	123.6 (3)
C-7---C-6A	1.536 (12)	C-9--C-4--C-3	62.4 (2)	C-3--Si-2--C-1	108.8 (3)
C-7--C-6B	1.537 (13)	C-9--C-4--C-5	120.8 (4)		
C-8--C-7	1.519 (6)	C-6A--C-5--C-4	109.4 (5)		
C-9---C-8	1.538 (5)	C-6B--C-5--C-4	111.4 (5)		
C-9---Si-10	1.840 (5)	C-7--C-6A--C-5	112.6 (7)		

Abb. 1. Computergenerierte Abbildung der Struktur von **5a**

0.20 Å, der von C-9 zu der Ebene Si-10–C-4–C-8 0.19 Å. Damit sind diese Abstände, die als Parameter für das Ausmaß der Tetraederverzerrung dienen können, hier etwas kürzer als die entsprechenden Abstände in den [4.1.1]Propellanen **9a**²⁾ bzw. **b**¹³⁾, für die Werte von 0.31 Å bzw. 0.32 Å ermittelt wurden. Ein Siliciumatom als Substituent eines Propellan-Zentrums vermindert offensichtlich die Tetraederverzerrung am Propellan-C-Atom.

Die bisher vermessenen Verbindungen mit einem Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst zeigen als gemeinsames Merkmal eine relativ kurze C-1–C-3-Zentralbindung mit Abständen

zwischen 1.41 – 1.50 Å^{14–19}). Bis auf eine Ausnahme¹⁶⁾ sind die Seitenbindungen dieser Bicyclobutan-Modelle dabei stets länger (Abstände zwischen 1.49 – 1.54 Å) als die zentrale Bindung. Bei den bisher untersuchten [3.1.1]-³⁾ und [4.1.1]Propellanen^{2,13)} und auch bei **5a** kehrt sich dieser Sachverhalt um: Die C-1 – C-3-Bindung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit ist stets die längste Bindung in diesem System. Mit 1.57 Å ist dieser Abstand in **5a** besonders lang.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

*Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1a)*²⁰⁾ und *Trimethyl(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (1c)*⁷⁾ wurden nach Literaturangaben bereitet; die Ausb. an **1c** betrug 65%.

I. Silylsubstituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane

1) Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) *Variante A*: Eine Mischung aus 20.0 g (212 mmol) **1a**, 31.5 g (271 mmol) wasserfreiem TMEDA und 212 mmol BuLi (1.5 M) in *n*-Hexan rührte man 48 h bei Raumtemp. unter Stickstoffatmosphäre, löste den gebildeten Niederschlag durch Zusatz von wenig TMEDA und Hexan auf und tropfte hierzu unter Rühren und Eisbadkühlung die äquivalente Menge des entsprechenden Chlorsilans in Hexan. Man rührte die entstandene Suspension für weitere 12 h bei Raumtemp., fügte 100 ml Wasser zu, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Hexan und schüttelte die vereinigten organischen Anteile dreimal mit je 80 ml einer gesättigten Kupfersulfatlösung und dreimal mit je 50 ml einer verdünnt wässrigen Ammoniaklösung aus. Nach Trocknen der Hexanphase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Solvens i. Vak. wurde das zurückbleibende Rohprodukt durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

b) *Variante B*: Die Lösung von 230 mmol BuLi (1.5 M) in Hexan wurde i. Vak. unter Stickstoffatmosphäre vom Solvens befreit, der ölige Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von 1.1 Moläquiv. **1a** mindestens 24 h und höchstens 96 h bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Unter Eisbadkühlung und Rühren tropfte man 0.7 bis 0.9 Moläquiv. (bezogen auf BuLi) des entsprechenden Chlorsilans in Ether zum Kolbeninhalt und rührte die Mischung 24 – 72 h bei Raumtemp. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der organische Anteil nach Entfernen des Solvens durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

2) *Dimethylbis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (2a)*: Aus 20.0 g (212 mmol) **1a**, 200 mmol BuLi und 107 g (82.9 mmol) Dichlordimethylsilan erhielt man nach Variante B der allgemeinen Arbeitsweise 20.3 g (100%) **2a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 81 – 82°C/0.001 Torr. – IR (Film): 2985, 2924, 2849, 1245, 1198, 873, 864, 862, 816, 766, 746 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 244 (10%, M⁺), 185 (30), 151 (55), 91 (25), 59 (100).

C₁₆H₂₄Si (244.5) Ber. C 78.61 H 9.90 Gef. C 78.29 H 9.89

C₁₆H₂₄²⁸Si Ber. 244.1647 Gef. 244.1635 (MS)

3) *Diphenylbis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (2b)*: Aus 30.0 g (319 mmol) **1a**, 300 mmol BuLi und 34.2 g (135 mmol) Dichlordiphenylsilan isolierte man nach Variante B und nach Reinigung des Rohprodukts aus Methanol 32.8 g (66%) **2b** als farblose Kristalle vom Schmp. 97 °C. – IR (KBr): 3058, 3003, 2933, 2849, 1425, 1196, 1111, 869, 802, 749, 735, 708, 699 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 368 (25%, M⁺), 276 (25), 275 (40), 207 (20), 185 (25), 184 (40), 183 (100).

C₂₆H₂₈Si (368.6) Ber. C 84.72 H 7.66 Gef. C 84.88 H 7.86

C₂₆H₂₈²⁸Si Ber. 368.1960 Gef. 368.1970 (MS)

4) *Tris(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (3a)*: Aus 20.0 g (212 mmol) **1a**, 212 mmol BuLi-TMEDA-Komplex und 9.60 g (70.9 mmol) Trichlorsilan isolierte man nach Variante A 8.00 g (37%) **3a** als blaßgelbes Öl vom Sdp. 110 °C/0.001 Torr. – IR (Film): 2985, 2941, 2857, 2105 (Si–H), 1447, 1200, 1036, 873, 818, 805, 760, 749 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 308 (5%, M⁺), 215 (90), 214 (45), 185 (45), 121 (90), 119 (40), 95 (100).

C₂₁H₂₈Si (308.5) Ber. C 81.75 H 9.15 Gef. C 81.60 H 9.19

C₂₁H₂₈²⁸Si Ber. 308.1960 Gef. 308.196 (MS)

5) *Methyltris(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (3b)*: Aus 20.0 g (212 mmol) **1a**, 213 mmol BuLi-TMEDA-Komplex und 10.6 g (70.9 mmol) Trichlormethylsilan erhielt man nach Arbeitsweise A 12.1 g (53%) **3b** als blaßgelbes Öl vom Sdp. 153 °C/0.001 Torr. – IR (Film): 2994, 2933, 2857, 1197, 1034, 871, 805, 769, 746 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 322 (5%, M⁺), 307 (10), 229 (70), 228 (80), 137 (55), 135 (100).

C₂₂H₃₀Si (322.6) Ber. C 81.92 H 9.37 Gef. C 81.16 H 9.49

C₂₂H₃₀²⁸Si Ber. 322.2117 Gef. 322.214 (MS)

6) *Tetrakis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)silan (4)*: Aus 30.0 g (319 mmol) **1a**, 239 mmol BuLi und 6.80 g (40.0 mmol) Tetrachlorsilan erhielt man nach Arbeitsweise B und nach Reinigung des Rohprodukts aus Ether mit 11.9 g (74%) **4** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 102–103 °C. – IR (KBr): 3003, 2941, 2857, 1447, 1198, 1036, 872, 805, 756, 746 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 400 (5%, M⁺), 307 (40), 306 (40), 215 (60), 213 (50), 185 (50), 183 (55), 147 (40), 145 (75), 133 (55), 131 (45), 121 (100), 119 (65), 107 (45), 95 (90), 91 (65).

C₂₈H₃₆Si (400.7) Ber. C 83.93 H 9.06 Gef. C 83.78 H 9.04

C₂₈H₃₆²⁸Si Ber. 400.2586 Gef. 400.256 (MS)

7) *1,7-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1f) und 1-[Dimethyl(trimethylsilyl)methylsilyl]tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1g)*: Das aus 11.4 g (68.5 mmol) **1c**, 68.5 mmol BuLi und 7.44 g (68.5 mmol) Chlortrimethylsilan nach Arbeitsweise B erhaltene Rohöl lieferte bei der fraktionierenden Destillation an der Drehbandkolonne 6.00 g (37%) **1f** und 0.50 g (3%) **1g**, jeweils als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 94–95 °C/12 Torr bzw. 105 °C/12 Torr.

1f: IR (Film): 2976, 2933, 2857, 1250, 907, 872, 854, 833, 755, 749 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 238 (15%, M⁺), 223 (5), 155 (20), 150 (20), 135 (25), 73 (100).

C₁₃H₂₆Si₂ (238.5) Ber. C 65.46 H 10.99 Gef. C 65.86 H 11.38

C₁₃H₂₆²⁸Si₂ Ber. 238.1573 Gef. 238.156 (MS)

1g: IR (Film): 3067, 2941, 2857, 1460, 1449, 1439, 1250, 1198, 1050, 862, 837, 813, 787, 753, 684 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 238 (10%, M⁺), 223 (15), 145 (70), 131 (70), 73 (100).

Gef. C 66.60 H 11.17

Gef. 238.156 (MS)

Tab. 5. ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Daten silylierter Tricycloheptane, δ -Werte in CDCl_3

	2a	2b	3a	3b	4	1f	1g
C-1	2.66	1.16	1.03 ^{a)}	2.01	1.59	13.65	4.11
C-2, C-6	41.52	41.77	42.77 ^{a)}	41.69	41.52	40.04	41.58
C-3, C-5	20.96	20.75	21.26 ^{a)}	21.04	20.97 ^{b)}	21.54	20.81
C-4	21.05	20.93	21.35 ^{a)}	21.04	20.97 ^{b)}	21.42	21.05
C-7	13.17	14.02	13.96 ^{a)}	13.00	13.02	13.65	13.35
R	CH_3 -4.38	C_6H_5 127.41 (d) 129.41 (d) 135.11 (d) 135.54 (s)	H -	CH_3 -7.26	-	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -1.04	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -1.27 (CH_3) ₂ 1.43 (CH_3) ₃ 3.03 CH_2
7-H (t ; $J = 2.5$ Hz)	1.63	2.00	1.77	1.70	1.78	-	1.52
2-H, 6-H (enges m)	2.20	2.20	2.22	2.23	2.19	1.85	2.14
3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂ (s)	1.32	1.41	1.31	1.32	1.30	1.32	1.31
R	-0.05	7.25-7.70	4.13	-0.13	-	0.05	-0.03 (CH_3) ₂ 0.05 (CH_3) ₃ -0.20 CH_2

a) In C_6D_6 . - b) In C_6D_6 : $\delta = 21.34$ (C-3, C-5), 21.44 (C-4).

II. Disila[4.1.1]propellane

1) *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu 2.0 Moläquiv. des BuLi-TMEDA-Komplexes in Hexan (bereitet nach Variante A unter I.1)) gab man bei Eisbadkühlung unter Stickstoff und unter Rühren 1.0 Moläquiv. des Silans **2** bzw. **4** und rührte die Mischung anschließend 24–48 h bei Raumtemp. Der in einigen Fällen auftretende Niederschlag wurde durch Zugabe von Hexan und TMEDA gelöst und zu der Lösung unter Rühren bei Eisbadkühlung 1.0 Moläquiv. des entsprechenden Dichlorsilans zugetropft. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. fügte man zu der Suspension 100 ml Eiswasser zu, extrahierte die abgetrennte wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Hexan, schüttelte die organische Phase dreimal mit je 80 ml gesättigter Kupfersulfatlösung und dreimal mit je 50 ml verdünnt wässriger Ammoniaklösung aus. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Kristallisation gereinigt.

2) *2,2,10,10-Tetramethyl-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (5a)*: Aus 24.4 g (99.9 mmol) **2a**, 200 mmol BuLi-TMEDA-Komplex in Hexan und 12.9 g (99.9 mmol) Dichlordimethylsilan erhielt man nach der allgemeinen Vorschrift durch Reinigung des Rohmaterials aus Acetonitril 6.91 g (23%) **5a** als farblose Kristalle vom Schmp. 141 °C. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde einer davon verwendet. IR (KBr): 2976, 2915, 2841, 1445, 1429, 1247, 1199, 905, 823, 772 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (s; 12H, Si–CH₃), 1.31 (m; 12H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 1.92 (enges m; 4H, 4-H, 8-H, 12-H, 16-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –1.93 (q; Si–CH₃), 12.20 (s; C-1, C-3, C-9, C-11), 20.92 (t; C-6, C-14), 21.42 (t; C-5, C-7, C-13, C-15), 46.31 (d; C-4, C-8, C-12, C-16). – MS (70 eV): *m/e* = 300 (100%, M⁺), 285 (40), 241 (40), 73 (50).

C₁₈H₂₈Si₂ (300.6) Ber. C 71.92 H 9.39 Gef. C 71.42 H 9.55
Molmasse 305 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

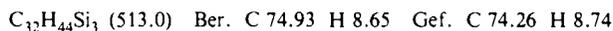
3) *2,2,10,10-Tetraphenyl-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (5b)*: Aus 10.0 g (27.1 mmol) **2b**, 54.2 mmol BuLi-TMEDA-Komplex und 6.86 g (27.1 mmol) Dichlordiphenylsilan isolierte man nach der oben angegebenen Arbeitsweise durch Reinigung des Rohprodukts aus Ether 1.19 g (8%) **5b** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 257–260 °C (Zers.). – IR (KBr): 3039, 2959, 2907, 2833, 1424, 1107, 898, 740, 699 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (s; 12H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.17 (enges m; 4H, 4-H, 8-H, 12-H, 16-H), 7.08–7.96 (m; 20H, arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.51 (s; C-1, C-3, C-9, C-11), 21.23 (t; C-5, C-7, C-13, C-15), 21.41 (t; C-6, C-14), 48.95 (d; C-4, C-8, C-12, C-16), arom. C bei 127.85 (d), 129.17 (d), 135.66 (d), 137.03 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 548 (5%, M⁺), 276 (10), 275 (15), 183 (35), 105 (15), 58 (100).

C₃₈H₃₆²⁸Si₂ Ber. 548.2357 Gef. 548.233 (MS)

4) *2,2-Dimethyl-10,10-bis(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (6)*: Aus 9.70 g (20.7 mmol) **4**, 41.4 mmol BuLi-TMEDA-Komplex und 2.67 g (20.7 mmol) Dichlordimethylsilan erhielt man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift und durch Reinigung des Rohmaterials aus Ether 1.42 g (15%) **6** in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 132–133 °C. – IR (KBr): 3086, 2994, 2933, 2857, 1460, 1443, 1431, 1245, 1195, 903, 826, 817, 803, 765, 752 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.19 (s; 6H, Si–CH₃), 1.25 und 1.32 (2 s; jeweils 12H, 3'-H₂, 4'-H₂, 5'-H₂ und 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, oder umgekehrt), 1.77 (enges m; 2H, 7'-H), 1.87 (s; 4H, 4-H, 8-H, 12-H, 16-H), 2.39 (enges m; 4H, 2'-H, 6'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –2.18 (q; Si–CH₃), 2.26 (s; C-1'), 10.03 und 11.63 (2 s; C-9, C-1, oder umgekehrt), 13.81 (d; C-7'), 20.87 und 21.17 (2 t; C-4' und C-6, C-14, oder umgekehrt), 21.04 und 21.39 (2 t; C-3', C-5' und C-5, C-7, C-13, C-15, oder umgekehrt), 42.11 (d; C-2', C-6'), 46.67 (d; C-4, C-8, C-12, C-16). – MS (70 eV): *m/e* = 457 (40%, M⁺), 456 (100), 363 (75), 362 (55), 227 (50), 145 (60), 135 (60), 121 (60).

C₃₀H₄₀Si₂ (458.8) Ber. C 78.88 H 8.83 Gef. C 79.21 H 8.75

5) 2,2'-Spirobis(10,10-dimethyl-2,10-disilaheptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan) (7): Aus 1.29 g (2.82 mmol) **6**, 5.65 mmol BuLi-TMEDA-Komplex und 0.36 g (2.82 mmol) Dichlordimethylsilan isolierte man nach der oben angegebenen Arbeitsweise 0.14 g (10%) **7** als farblose Kristallmasse (aus Ether) vom Schmp. 192–194 °C. – IR (KBr): 2967, 2924, 2841, 1456, 1441, 1429, 1244, 1199, 903, 828, 816, 767, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.25 (s; 12 H, Si–CH₃), 1.32 (m; 24 H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂, 5'-H₂, 6'-H₂, 7'-H₂, 13'-H₂, 14'-H₂, 15'-H₂), 2.10 (enges m; 8 H, 4-H, 8-H, 12-H, 16-H, 4'-H, 8'-H, 12'-H, 16'-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –1.96 (q; Si–CH₃), 10.99 und 12.75 (2 s; C-1, C-3, C-1', C-3' und C-9, C-11, C-9', C-11', oder umgekehrt), 21.04 (t; C-6, C-14, C-6', C-14'), 21.48 (t; C-5, C-7, C-13, C-15, C-5', C-7', C-13', C-15'), 47.48 (d; C-4, C-8, C-12, C-16, C-4', C-8', C-12', C-16'). – MS (70 eV): *m/e* = 512 (40%, M⁺), 86 (45), 84 (65), 59 (50), 49 (100).



6) Versuch zur Darstellung von 2,10-Dimethyl-2,10-disila-2,10-(tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1,7-ano)heptacyclo[9.5.0.0^{1,12}.0^{3,8}.0^{3,9}.0^{4,9}.0^{11,16}]hexadecan (**8b**): Die Umsetzung von 7.80 g (24.2 mmol) **3b**, 72.6 mmol BuLi-TMEDA-Komplex und 3.56 g (24.2 mmol) Trichlormethylsilan in 1.2 l Hexan nach der oben angegebenen Vorschrift lieferte ein Rohprodukt, dessen ¹H-NMR- und Massenspektrum keinerlei Hinweise für das Vorhandensein von **8b** erbrachten. Aus dem Rohöl ließen sich bis 230 °C (Bad)/0.001 Torr keine flüchtigen Anteile herausdestillieren.

Ein zweiter, mit **3a** und Trichlorsilan durchgeführter Versuch war ebenfalls erfolglos.

- 1) U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3966 (1978).
- 2) U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, *Angew. Chem.* **90**, 904 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 848 (1978).
- 3) U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, *Nouv. J. Chim.* **3**, 357 (1979).
- 4) U. Szeimies-Seebach, A. Schöffner, R. Römer und G. Szeimies, *Chem. Ber.* **114**, 1767 (1981).
- 5) K. Mlinaric-Majerski und Z. Majerski, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1418 (1980).
- 6) P. G. Gassman und G. S. Proehl, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6862 (1980).
- 7) R. T. Taylor und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43**, 242 (1978).
- 8) Siehe z. B. E. W. Colvin, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 15 (1978), und dort zitierte Lit.
- 9) MULTAN 80. A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from x-ray diffraction data. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq and M. M. Woolfson, Univ. of York (U.K.) 1980.
- 10) G. M. Sheldrick, SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge (U.K.) 1978.
- 11) K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton und M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7402 (1972).
- 12) C. S. Gibbons und J. Trotter, *Can. J. Chem.* **51**, 87 (1973).
- 13) J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 3472 (1978).
- 14) K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson und K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **50**, 1976 (1969).
- 15) R. D. Suenram und M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4506 (1973).
- 16) C. Kabuto, T. Tatsuoka, I. Murata und Y. Kitahara, *Angew. Chem.* **86**, 738 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 669 (1974).
- 17) A. C. Hazell, R. M. Pagni und M. Burnett, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 2344 (1977).
- 18) J. Trotter, C. S. Gibbons, N. Nakatsuka und S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2792 (1967).
- 19) H. Irrgartinger und K. Lukas, *Angew. Chem.* **91**, 750 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 694 (1979).
- 20) 20a) W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961). – 20b) P. G. Gassman und G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2090 (1970).