

## Synthese und $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von (Trimethylsilyl)adamantan-Derivaten

Helmut Duddeck\* und Md. Rabiul Islam<sup>a)</sup>

Ruhr-Universität Bochum, Abteilung für Chemie,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 19. April 1983

Durch Umsetzung bromierter Ausgangsverbindungen mit Chlortrimethylsilan und Lithium in Tetrahydrofuran unter Zugabe einer kleinen Menge Brom erhielten wir eine Reihe siliciumhaltiger Adamantane. Neben einer unter weitgehender Inversion verlaufenden Substitution fanden wir auch im Falle der Reaktion mit dem Bromid **15** stereoselektive Reduktion zu den Alkoholen **16** und **17**. Die erhaltenen Verbindungen wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei besonderes Augenmerk auf die Auswirkungen intramolekularer Substituentenwechselwirkungen gelegt wurde.

### Syntheses and $^{13}\text{C}$ NMR Spectroscopic Investigations of (Trimethylsilyl)adamantane Derivatives

Reaction of brominated precursors with chlorotrimethylsilane and lithium in tetrahydrofuran and a trace of bromine afforded a number of silylated adamantanes. In addition to substitutions proceeding predominantly with inversion we found stereoselective reduction to the alcohols **16** and **17** if bromide **15** was used. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the compounds obtained were discussed in terms of intramolecular substituent interactions.

Im Zuge unserer Untersuchungen über die Strukturabhängigkeit von  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen benötigten wir Adamantanderivate, die elektropositive Substituenten – $\text{MR}_3$  (z. B.  $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$ ) tragen. Obwohl siliciumorganische Verbindungen seit langem und in letzter Zeit wieder besonders intensiv untersucht wurden<sup>1)</sup>, sind entsprechende Adamantanderivate erst in den letzten zehn Jahren bekannt geworden<sup>2)</sup>, jedoch handelt es sich dabei um Brückenkopf-silylierte oder Silaadamantane. Wir waren jedoch besonders an sekundären Trimethylsilylverbindungen, wie z. B. **3** interessiert, deren Synthese unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist.

### Darstellung von 2-Adamantyltrimethylsilan (**3**)

Wegen der schlechten Ausbeuten bei der Wurtz-Reaktion<sup>3,4)</sup> wählten wir die Gilman-Synthese<sup>5)</sup> (Schema 1 a) zur Darstellung von **3**.

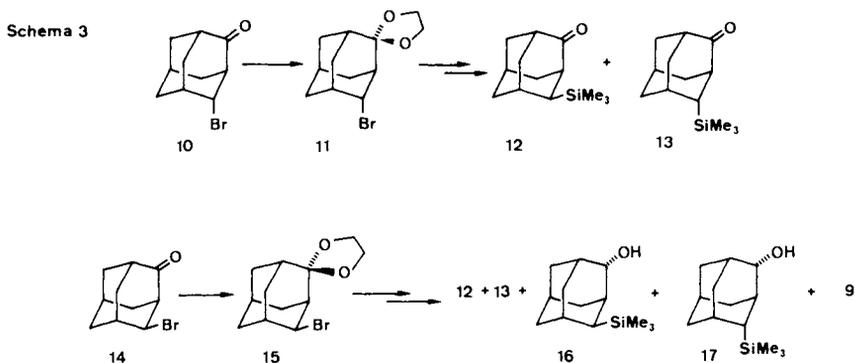
Dabei erhielten wir nach Zugabe von Lithium zu einer Lösung von 2-Bromadamantan (**1**)<sup>6)</sup> intermediär die Lithiumverbindung **2**<sup>7)</sup>, die sofort mit Chlortrimethylsilan zum gewünschten 2-Adamantyltrimethylsilan (**3**) abreagierte (Schema 1 a). Dabei bildete

<sup>a)</sup> Neue Anschrift: Jahangirnagar University, Department of Chemistry, Savar, Dacca, Bangladesh.



klären. Der Silylether **8** hydrolysierte beim Stehenlassen an der Luft langsam zum entsprechenden Alkohol, der mit authentischem Material<sup>11)</sup> übereinstimmte. Die Umsetzung des axialen\*) 4-Brom-2-adamantanon-Epimeren **14**<sup>6)</sup> lieferte – wie erwartet – nicht die erwünschten (Trimethylsilyl)adamantanone **12** bzw. **13**, aber auch keine zu **6–8** analogen Produkte. Vielmehr fanden wir nur 2-Adamantanon (**5**) zu 77% und 2-Adamantanol (**9**) zu 15%, wofür sich z. Z. keine überzeugende Erklärung anbietet.

Daraufhin schützten wir die Ketogruppen in den 4-Bromadamantanonen **10** und **14** durch Umsetzung mit Glycol zu den 1,3-Dioxolanen **11** und **15** und erhielten die in Schema 3 dargestellten Verbindungen:



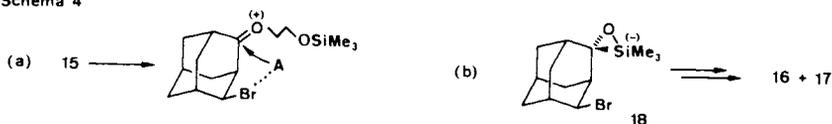
Das äquatoriale Epimere **11** ergab als Rohprodukt ein Gemisch der beiden silylierten Dioxolane, in dem bereits die Ketone **12** und **13** nachgewiesen werden konnten. Deren Bildung läßt sich durch  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ - bzw.  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ -katalysierte Ringöffnung des Dioxolans erklären; ähnliche Acetalspaltungen sind in der Literatur bekannt<sup>12)</sup>. Um die schwierige Trennung zu umgehen, hydrolysierten wir das Gemisch mit  $2\text{N HCl}$  und erhielten **12** und **13** mit 79% Ausbeute im Verhältnis ca. 5:2. Die Silylierung war also trotz des durch den Acetalring behinderten Angriffs unter weitgehender Inversion verlaufen<sup>13)</sup>.

Analog entstanden aus dem axialen Epimeren **15** die beiden Ketone **12** und **13** mit 70% Ausbeute. Hier war das Verhältnis ca. 1:2, d. h. auch hier überwog die Inversion. Daneben erhielten wir aber auch noch beträchtliche Mengen der (Trimethylsilyl)adamantanole **16** (15%) und **17** (10%), bei denen die Carbonylgruppe stereoselektiv zur äquatorial orientierten Hydroxygruppe reduziert worden war. Eine solche Reaktion ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden. Allenfalls läßt sich zum Vergleich die Reduktion alicyclischer Ketone zu den entsprechenden Cycloalkenen in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Zink<sup>14)</sup> heranziehen. Da ausgehend vom äquatorialen Bromid **11** keine Reduktion erfolgt, vermuten wir, daß ein potentiell reduzierend wirkendes Agens A erst durch die Nähe des axialen Broms – vielleicht unter Komplexierung – zur Reduktion der Acetalgruppierung bzw. eines durch Acetalspaltung entstandenen Oxoniumions befähigt ist (Schema 4a). Denkbar ist z. B. die Bildung eines Silaoxiranions **18**

\*) Die Bezeichnungen „axial“ und „äquatorial“ beziehen sich immer auf die Position des Substituenten relativ zum höchstsubstituierten Ring (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 und C-9).

( $\text{A} = \text{Me}_3\text{Si}^-$ ), das unter Umlagerung einen sekundären Silylether bilden kann<sup>1,15</sup> (Schema 4b).

Schema 4

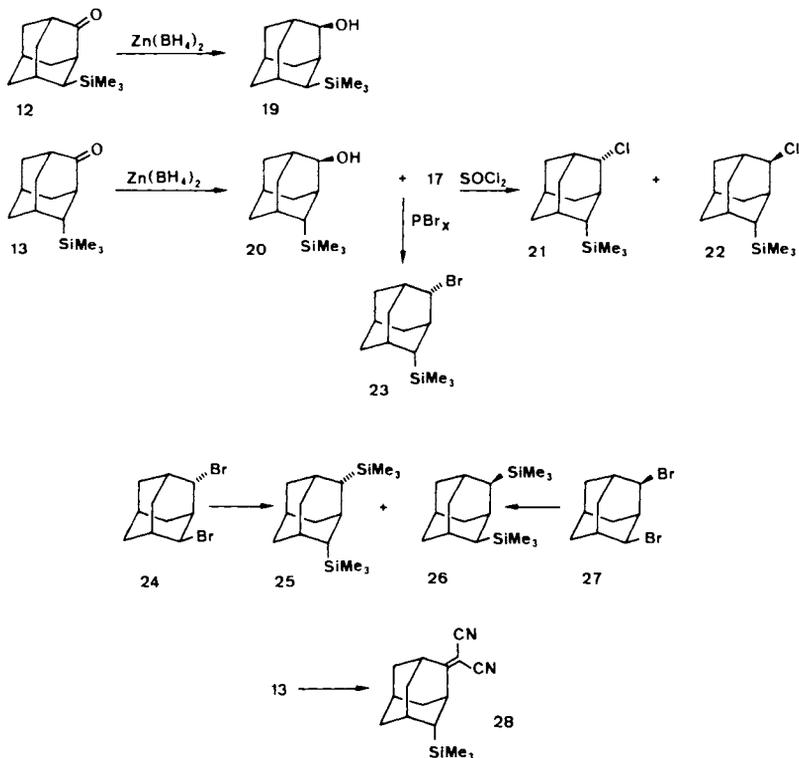


Schließlich sei noch erwähnt, daß bei der Reaktion mit **15** auch geringe Mengen (3%) 2-Adamantanol (**9**) gefunden wurden, das ausgehend von **11** nicht auftrat.

### Darstellung weiterer (Trimethylsilyl)adamantan-Verbindungen

Die Reduktion von **12** mit  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ <sup>16,17</sup> lieferte erwartungsgemäß ausschließlich den diaxialen Alkohol **19**, während mit **13** ein 3 : 1-Gemisch der beiden epimeren Alkohole **20** und **17** erhalten wurde. Alkohol **19** ließ sich mit Thionylchlorid unter Rückfluß nicht in das entsprechende Chlorid überführen, das Gemisch (**20** + **17**) dagegen ergab unter diesen Bedingungen die Chloride **21** und **22** im Verhältnis von ca. 3 : 1. Die Bromierung von (**20** + **17**) mit  $\text{PBr}_3/\text{PBr}_5$  lieferte überraschenderweise nur das diäquatoriale Brom(trimethylsilyl)adamantan **23**.

Schema 5



Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen silylierter Adamantane<sup>a)</sup>; die Klammerwerte sind Abweichungen ( $\Delta$ ) von berechneten Verschiebungen (Nichtadditivitätseffekte, siehe Text)

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	SiMe <sub>3</sub>
3	29.5	37.6	29.5	35.2	28.5	37.9	28.3	41.3	35.2	41.3	-0.6
12	47.0	218.3 (+9.3)	48.0	39.8 (+0.8)	28.9	40.3 <sup>b)</sup>	28.0	39.6 <sup>b)</sup>	37.1 (+0.5)	42.6	-1.8
13	46.9	218.1 (-2.0)	47.4	39.0 (0.0)	28.7	33.4	27.1	39.2	44.2 (+1.5)	35.5	-0.7
16	33.9	72.4 (+0.3)	35.9	37.9 (+1.4)	28.3	40.9	28.0	31.3	34.6 <sup>b)</sup> (+0.5)	35.0 <sup>b)</sup>	-0.7
17	34.6	76.8 (-1.4)	35.5	- <sup>c)</sup>	28.3	35.1	27.4	31.5	40.3 (+0.1)	28.6	-0.7
19	35.0	74.5 (+2.4)	35.9	34.6 (+3.6)	28.7	41.3	27.8	37.0	29.1 (+0.5)	39.5	-0.5
20	33.9	74.8 (-3.4)	35.9	33.9 (+2.9)	28.8	35.1	27.0	36.9	34.9 (+0.2)	34.6	-0.6
21	36.2	71.1 (-0.5)	36.9	38.6 (+0.5)	28.1	35.5	27.2	31.0	42.0 (+0.2)	28.1	-0.7
22	35.8	69.5 (-2.1)	37.1	31.0 (+0.1)	28.5	35.1	27.5	38.2	34.1 (-0.5)	37.7	-0.8
23	37.4	67.4 (+0.2)	37.4	39.5 (+0.9)	28.1	35.1	28.1	32.0	42.6 (+0.3)	28.7	-0.7
25	29.2	41.3 (+0.2)	- <sup>c)</sup>	41.3 (+0.2)	29.2	35.2	28.3	35.2	- <sup>c)</sup>	33.5	-0.6
26	29.6	- <sup>c)</sup>	26.9 (-3.9)	- <sup>c)</sup>	29.6	41.3	28.3	41.3	33.5 (+0.9)	52.6 (+7.8)	-0.6
28	39.0	194.3	39.9	41.2	28.7	33.2	26.8	39.4	45.2	36.1	-0.8

a) In Deuteriochloroform ohne TMS; Referenz war der mittlere Peak des  $\text{CDCl}_3$ -Signals ( $\delta = 77.05$ ). - b) Die Werte können paarweise vertauscht sein. -  
 c) Signale konnten nicht eindeutig identifiziert werden.

$\text{C}(\text{CN})_2$ : 76.0  
 CN: 111.9/111.7



trie wegen starker sterischer Abstoßung der Substituenten beruht. Die Abweichungen  $\Delta$  für das Keton **12** entsprechen weitgehend der Erwartung (vgl. Abb. 6 in Lit.<sup>21</sup>).

Auch die Nichtadditivitäten, die bei den Derivaten mit einem äquatorialen und einem axialen Substituenten (**16**, **20** und **22**) beobachtet werden, liegen innerhalb dessen, was aufgrund der Kenntnis bei analogen Verbindungen<sup>17,18</sup> vorausgesagt werden konnte. Die Effekte bei **20** und **22** wurden kürzlich von uns auf strukturelle Einflüsse auf die  $\gamma$ -anti-Substituenteneffekte und die Wirkung linearer elektrischer Felder zurückgeführt<sup>23</sup>.

Wir haben früher berichtet<sup>21</sup>, daß bei 4<sup>eq</sup>-substituierten 2-Adamantanonen (wie **13**) sich die Substituenten in zwei Klassen unterteilen lassen (Abb. 1): (a) Heterosubstituenten X mit freien Elektronenpaaren, die mit der Carbonylgruppe in eine elektronische Wechselwirkung treten, an der offenbar das freie Elektronenpaar von X( $n_X$ ) und das antibindende  $\sigma$ -Orbital der Carbonylgruppe ( $\sigma_{C=O}^*$ ) beteiligt sind; (b) Substituenten X ohne freie Elektronenpaare am Zentralatom (z. B. CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>R, CN, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, etc.), die nur einen relativ schwachen, einseitigen Feldeffekt auf die Carbonylgruppe ausüben.

Der entsprechende Datenpunkt für X = SiMe<sub>3</sub> (**13**) sollte nach diesen Überlegungen zu denen der Gruppe (b) gehören, was in Abb. 1 bestätigt wird. Auch die  $\Delta$ -Werte für X = SnMe<sub>3</sub><sup>24</sup> passen in dieses Bild. Dadurch wird unsere Annahme erneut unterstützt, daß das Unterscheidungskriterium für die Substituenten X die An- bzw. Abwesenheit eines freien Elektronenpaares und die damit verbundene  $n_X$ - $\sigma_{C=O}^*$ -Wechselwirkung ist. Analoges gilt auch für das Olefin **28**.

Aufgrund der Daten für 4<sup>eq</sup>-(Trimethylsilyl)- (**13**) und 4<sup>eq</sup>-(Trimethylstannyl)-2-adamantanon<sup>24</sup>, sind wir in der Lage, die Nichtadditivitätseffekte an C-9 dieser Verbin-

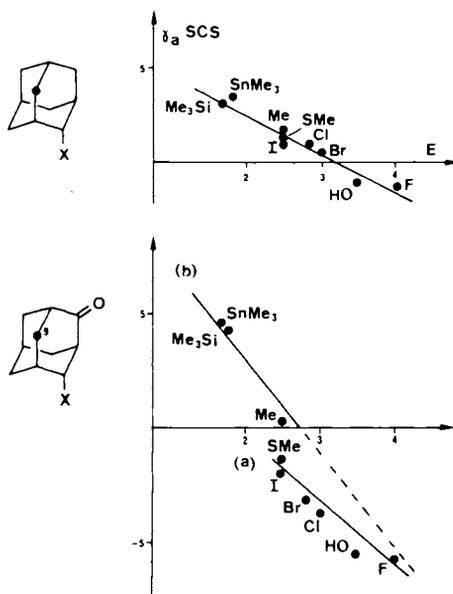


Abb. 2.  $\gamma$ -anti-Substituenteneffekte ( $\gamma_a$ -SCS) verschiedener 2-substituierter Adamantane und 4<sup>eq</sup>-substituierter 2-Adamantanone<sup>21</sup>, im gleichen Maßstab aufgetragen gegen die Elektronegativität nach Pauling

dungsreihe neu zu interpretieren. Diese Effekte sind für heterosubstituierte Adamantanone mit freien Elektronenpaaren an X durchweg negativ<sup>21</sup>); es fiel jedoch auf, daß die größeren Abweichungen bei denjenigen Substituenten beobachtet wurden, die die geringeren für die C-2- und C-4-Signale aufweisen. Während z. B. die C-2/C-4-Effekte bei den Halogeniden in der Reihe  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zunehmen, ist dies für die C-9-Signale umgekehrt. Dieser Widerspruch läßt sich durch folgende Überlegung auflösen: Es ist bekannt, daß in Reihen strukturell analoger Verbindungen die  $\gamma$ -anti-SCS elektronegativitätsabhängig sind<sup>18,23,25</sup>). Dies zeigt auch das obere Schaubild in Abb. 2.

Trägt man dagegen die  $\gamma$ -anti-SCS von X am C-9-Signal in 4<sup>eq</sup>-substituierten 2-Adamantanonen auf (unteres Schaubild von Abb. 2), so findet man keine gute Gesamtkorrelation. Faßt man jedoch die Substituenten wieder je nach An- bzw. Abwesenheit freier Elektronenpaare zusammen, so lassen sich die experimentellen  $\gamma$ -anti-SCS wie folgt verstehen: Offenbar existiert ein allgemeiner  $\gamma$ -anti-Effekt, der im wesentlichen von der Elektronegativität von X abhängig ist und durch die Gerade (b) dargestellt wird. Die  $n_{\text{X}}-\sigma_{\text{C-O}}^*$ -Wechselwirkung führt zu einer weiteren Abschirmung der C-9-Atome, die um so stärker ist, je größer die Wechselwirkung selbst ist, d. h. je größer die Nichtadditivitätseffekte an C-2/C-4 sind. Die Tatsache, daß im Falle der 2-substituierten Adamantane ein Gesamtbereich von nur ca. 5 ppm erreicht wird, bei den Ketonen dagegen ca. 10 ppm, ist nicht ungewöhnlich. Schon bei ähnlichen Verbindungen hatten wir einen solchen Unterschied gefunden<sup>23</sup>), obwohl auch dort die strukturelle Modifikation ( $\text{C}^{\gamma}-\text{H} \rightarrow \text{C}^{\gamma}-\text{OH}$ ) auf den ersten Blick geringfügig erschien. Offenbar hängt die Größe der  $\gamma$ -anti-SCS in sehr viel komplizierterer Weise von der Natur des Substituenten, aber auch von der Struktur des Molekülgerüsts ab, als bisher angenommen wurde. Weitere Untersuchungen zu diesem Problem, das interessante theoretische Aspekte birgt, sind im Gange.

Für diäquatorial disubstituierte Adamantane hatten wir gezeigt, daß qualitativ die gleichen Argumente gelten, wie für die äquatorial substituierten Ketone<sup>17,18,22</sup>). Demzufolge finden wir für die entsprechenden siliciumhaltigen Derivate **17**, **21**, **23** und **25** keine  $\Delta$ -Werte, die wesentlich über  $|1|$  ppm hinausgehen.

H. D. dankt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung, M. R. I. dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Shimadzu IR-400; in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Spektrometer Varian T-60 und Bruker WP-80; in Deuteriochloroform ohne TMS; Referenz:  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta = 7.27$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Spektrometer Bruker WP-80, WH-90 und WM-250; in Deuteriochloroform ohne TMS; Referenz:  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.05$ ). – Massenspektren: Gerät Varian MAT CH 7 (70 eV); die Massenangaben beziehen sich auf das Isotopomere der höchsten Häufigkeit ( $^{28}\text{Si}$ ). Chromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel mit Gemischen aus Petrolether und Aceton. In schwierigen Fällen wurden Lobar-Fertigsäulen (1–3 bar) der Fa. Merck verwendet.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen nach Schema 1b*: 30 mmol Lithium-Schnitzel und zwei Tropfen Brom werden unter Argon bei  $0^\circ\text{C}$  in 10 ml Tetrahydrofuran (THF) 30 min ge-

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten sowie Analysendaten silylierter Adamantanverbindungen

Ausb.	Schmp. [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR	MS <sup>a)</sup> m/e (Intensität)	Summenformel (Molmasse)	Analysen
						C H N
3	51%	152–153	2885; 2840; 1450; 1095	208 (12%, M <sup>+</sup> ); 193 (27%, M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ); 135 (35%, M <sup>+</sup> - SiMe <sub>3</sub> ); 73 (100%, SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> )	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Si (208.4)	Ber. 74.92 11.60 Gef. 74.80 11.45
8	12%	b)	2875; 2840; 1440; 1225; 1110; 980; 810	238 (1%, M <sup>+</sup> ); 223 (85%, M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ); 151 (29); 133 (4); 91 (12); 75 (100); 73 (37)		
12	56% (aus 11) 22% (aus 15)	68–69	2900; 2845; 1695; 1440; 1240; 1060; 910; 885; 830	222 (42%, M <sup>+</sup> ); 207 (21%, M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ); 179 (37); 155 (7); 91 (12); 73 (100)	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> OSi (222.4)	Ber. 70.20 9.97 Gef. 70.40 10.10
13	23% (aus 11) 48% (aus 15)	41	2890; 2845; 1695; 1440; 1240; 1105; 1040; 905; 885; 820	222 (18%, M <sup>+</sup> ); 207 (18%, M <sup>+</sup> - CH <sub>3</sub> ); 179 (14); 152 (11); 79 (30); 73 (100)	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> OSi (222.4)	Ber. 70.20 9.97 Gef. 70.40 10.20
16	15%	99–100	3575; 2860; 2825; 1435; 1230; 1080; 990; 810	224 (10%, M <sup>+</sup> ); 209 (4); 207 (18); 206 (3); 150 (7); 134 (86); 92 (62); 91 (33); 73 (100)	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> OSi (224.4)	Ber. 69.58 10.78 Gef. 69.60 10.60
17	10% (aus 15)	130–132	3575; 3400; 2875; 2825; 1445; 1040; 1000; 895	224 (1%, M <sup>+</sup> ); 207 (2); 152 (7); 135 (11); 134 (100); 92 (58); 91 (27); 79 (54); 73 (18)	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> OSi (224.4)	Ber. 69.58 10.78 Gef. 69.60 10.75

Tab. 2 (Fortsetzung)

	Ausb.	Schmp. [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ]	$^1\text{H}$ -NMR	MS <sup>a</sup> m/e (Intensität)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
							C H N
19	72%	54–55	3595; 3400; 2875; 2830; 1440; 1240; 1080; 1010; 900; 830	3.93 (m, 1H, 2-H); 2.3–1.71 (m, 14H); 0.13 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> )	kein M <sup>+</sup> -Peak; 209 (7%); 134 (41); 92 (39); 75 (100); 73 (21)	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> OSi (224.4)	
21/22 <sup>c</sup>	83%	Öl	2875; 2830; 1440; 1240; 910; 895; 810	4.43 (m, 2H, 2-H); 2.42–1.48 (m, 26H); 0.1 und 0.06 (2 s, je 9H, SiCH <sub>3</sub> )	244/242 (1/2%, M <sup>+</sup> ); 227 (11%, M <sup>+</sup> – Me); 229 (4); 191 (4); 170 (28); 134 (100); 92 (51); 86 (62); 73 (32)		
23	63%	Öl	2875; 2830; 1440; 1240; 880; 810	4.81 (m, 1H, 2-H); 2.6–1.3 (m, 13H); 0.18 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> )	288/286 (2/2%, M <sup>+</sup> ); 273/271 (3/3%); 207 (20); 134 (69); 91 (36); 73 (100)	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> BrSi (287.3)	Ber. 54.34 8.07 Gef. 54.20 8.00
25/26 <sup>d</sup>	38%	Öl	2875; 2825; 1440; 1235; 1040; 900; 810	2.3–1.53 (m, 28H); 0.13 (s, 36H, SiCH <sub>3</sub> )	280 (6%, M <sup>+</sup> ); 265 (6); 208 (8); 193 (18); 145 (21); 136 (22); 135 (10); 129 (12); 93 (20); 79 (28); 73 (100)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> Si <sub>2</sub> (280.6)	Ber. 68.48 11.50 Gef. 68.50 11.30
28	65%	65–66	2990; 2855; 2210; 1570; 900; 850; 825	3.3 (m, 2H, 1-H/ 3-H); 2.4–1.3 (m, 11H); 0.18 (s, 9H, SiCH <sub>3</sub> )	270 (23%, M <sup>+</sup> ); 255 (17); 229 (6); 73 (100)	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Si (270.5)	Ber. 71.05 8.12 10.30 Gef. 71.10 8.09 9.80

<sup>a</sup>) Die Massenangaben beziehen sich auf das Isotopomere der höchsten Häufigkeit ( $^{28}\text{Si}$ ). – <sup>b</sup>) Feuchte Kristallmasse. – <sup>c</sup>) Nicht trennbares 3 : 1-Gemisch; Identifizierung über das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. – <sup>d</sup>) Nicht trennbares 1 : 1-Gemisch; Identifizierung über das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum.

rührt, wobei die Lithiumoberfläche silbrig wird. Dann gibt man eine Lösung von 3 mmol Chlortrimethylsilan in 5 ml THF zu, tropft ganz langsam eine Lösung von 2.5 mmol des Bromids in 15 ml THF zu und rührt noch weitere 2 h bei 0°C. Danach wird das überschüssige Lithium über Glaswolle abfiltriert und die organische Phase mit gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Nach dreimaliger Etherextraktion trocknet man die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat, filtriert und dampft ein. Das erhaltene Rohprodukt wird über Kieselgel gereinigt bzw. in die Komponenten aufgetrennt.

Bei der Synthese von **3** erwies es sich zur Unterdrückung der Nebenreaktion zu 2,2'-Biadaman-tan (**4**) als vorteilhaft, die Umsetzung bei -15°C durchzuführen.

Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Daten sowie Mikroanalysen sind in Tab. 2 zusammenge-stellt. Die Verbindung **20** wurde zu 50% im 3:1-Gemisch mit **17** aus **13** erhalten und mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Daten identifiziert. Alle Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Substanz nach chromatographischer Reinigung.

- <sup>1)</sup> E. Colvin, Silicon in Organic Synthesis, Butterworth, London 1981; vgl. auch darin zitierte Literatur.
- <sup>2)</sup> V. F. Mironov, T. K. Gar, N. S. Fedotov und G. E. Evert, Usp. Khim. **50**, 485 (1981); engl. Übersetzung: Russ. Chem. Rev. **50**, 262 (1981).
- <sup>3)</sup> R. M. G. Roberts, J. Organomet. Chem. **63**, 159 (1973).
- <sup>4)</sup> Literaturzitate 14 und 20 in Lit. <sup>2)</sup>.
- <sup>5)</sup> H. Gilman und H. J. S. Winkler, in Organometallic Chemistry, S. 270, H. Zeiss (Hrsg.), Reinhold Publishing Corp., New York 1960; D. Wittenberg und H. Gilman, Q. Rev., Chem. Soc. **13**, 116 (1959); F. W. G. Fearson und H. Gilman, J. Organomet. Chem. **9**, 403 (1967).
- <sup>6)</sup> H. Duddeck, Org. Magn. Reson. **7**, 151 (1975).
- <sup>7)</sup> G. Molle, J. E. Dubois und P. Bauer, Synth. Commun. **8**, 39 (1978); G. Molle, J. E. Dubois und P. Bauer, Tetrahedron Lett. **1978**, 3177.
- <sup>8)</sup> J. Wieringa, Dissertation, Univ. Groningen 1973.
- <sup>9)</sup> W. S. Still, J. Org. Chem. **41**, 3063 (1976).
- <sup>10)</sup> A. Ekouya, J. Dunoguès und R. Calas, J. Chem. Res. (S) **1978**, 296.
- <sup>11)</sup> H. Duddeck, F. Hollowood, A. Karim und M. A. McKervey, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 360.
- <sup>12)</sup> M. E. Jung, W. A. Andrus und P. L. Ornstein, Tetrahedron Lett. **1977**, 4175.
- <sup>13)</sup> Zum Mechanismus dieser Reaktion vgl.: W. H. Glaze, C. M. Selman, A. L. Ball jr. und L. E. Bray, J. Org. Chem. **34**, 641 (1969).
- <sup>14)</sup> W. B. Motherwell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 935; P. Hodge und M. N. Khan, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 809.
- <sup>15)</sup> A. G. Brooke und A. R. Bassindale, Molecular Rearrangements of Organosilicon Compounds, in Rearrangements in Ground and Excited States, P. de Mayo (Hrsg.), Academic Press, New York 1980; H. Gilman und T. C. Wu, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2935 (1953); **76**, 2502 (1954); H. Gilman und G. D. Lichtenwalter, ebenda **80**, 2680 (1958).
- <sup>16)</sup> W. J. Gensler, F. Johnson und A. D. B. Sloan, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6074 (1960); E. R. H. Walker, Chem. Soc. Rev. **5**, 23 (1976).
- <sup>17)</sup> H. Duddeck, Tetrahedron **34**, 247 (1978).
- <sup>18)</sup> H. Duddeck, unveröffentlichte Ergebnisse aus der Habilitationsschrift, Univ. Bochum 1978.
- <sup>19)</sup> A. W. J. D. Dekkers, J. W. Verhoeven und W. N. Speckamp, Tetrahedron **29**, 1691 (1973).
- <sup>20)</sup> Ch. LeCocq und J.-Y. Lallemand, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1981**, 150; D. J. Cookson und B. E. Smith, Org. Magn. Reson. **16**, 111 (1981); D. W. Brown, T. T. Nakashima und D. L. Rabenstein, J. Magn. Reson. **45**, 302 (1981).
- <sup>21)</sup> H. Duddeck und H. T. Feuerhelm, Tetrahedron **36**, 3009 (1980).
- <sup>22)</sup> H. Duddeck und M. R. Islam, Tetrahedron **37**, 1193 (1981).
- <sup>23)</sup> H. Duddeck und M. R. Islam, Org. Magn. Reson., im Druck.
- <sup>24)</sup> H. Duddeck und M. R. Islam, Chem. Ber. **117**, 565 (1984), nachstehend.
- <sup>25)</sup> H.-J. Schneider und V. Hoppen, Tetrahedron Lett. **1974**, 579; H. Beierbeck und J. K. Saunders, Can. J. Chem. **54**, 2985 (1976); T. P. Forrest und J. G. K. Webb, Org. Magn. Reson. **12**, 371 (1979); J. B. Lambert und A. R. Vagenas, ebenda **17**, 270 (1981).

[138/83]