

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. 69 [1]

Zur Chemie der 1,3,5,7-Tetrasiladamantane

Von G. FRITZ und K. KREILEIN

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Es wird über Reaktionen der 1,3,5,7-Tetrasiladamantane berichtet (Abkürzung: Ad; vorgestellte Gruppen sind Substituenten an Si-Atomen, nachgestellte an den C-Atomen des Gerüsts). Br_4Ad wird durch Bromierung von H_4Ad zugänglich und me_3JAd durch Umsetzung von me_3HAD mit J_2 hergestellt ($\text{me} = \text{CH}_3$). Durch Photobromierung von me_4Ad wird me_4AdBr_2 gebildet. Die Umsetzung von me_3JAd mit $\text{LiCH}_2\text{-SiMe}_3$ in TMEDA/Pentan führt durch Si-Substitution zum $\text{me}_3(\text{me}_3\text{Si-CH}_2)\text{Ad}$ ($\sim 90\%$). me_3ClAd bzw. me_3BrAd reagieren unter gleichen Bedingungen bevorzugt unter C-Lithinierung an einer der zum Si-Brückenkopf benachbarten Gerüst- CH_2 -Gruppen. Die Umsetzung des Lithinierungsproduktes mit ClSiMe_3 führt z. B. zum $\text{me}_3\text{ClAd}(\text{SiMe}_3)$ ($\sim 80\%$). Damit wird wahlweise der Aufbau von Si-C-Adamantanen mit Carbosilanketten am Si-Atom, z. B. $\text{me}_3(\text{me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2\text{-CH}_2)\text{Ad}$ oder am Gerüst-C-Atom, z. B. $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3)$ möglich.

Durch Umsetzung von me_4Ad mit $n\text{-buLi}$ ($\text{bu} = \text{Butyl}$) entsteht zu $\sim 90\%$ me_4AdLi , das mit ClSiMe_3 das $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)$ bildet. $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)$ reagiert mit $n\text{-buLi}$ zu $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$, aus dem mit ClSiMe_3 $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ (Isomergemisch) entsteht. $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ läßt sich weiter lithinieren und bei anschließender Umsetzung mit ClSiMe_3 bilden sich Gemische des $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_3$.

**Formation of Organosilicon Compounds. 69.
The Chemistry of 1,3,5,7-Tetrasiladamantanes**

Abstract. Reactions of the 1,3,5,7-tetrasiladamantanes are reported (abbreviated: Ad; groups placed before "Ad" are substituents of the Si atoms of the adamantane-skeleton, groups placed behind are substituents of the C atoms). Br_4Ad is obtained by bromation of H_4Ad , and me_3IAd is formed by reaction of me_3HAD with J_2 ($\text{me} = \text{CH}_3$). Photobromination of me_4Ad yields me_4AdBr_2 . The reaction of me_3JAd in TMEDA/pentane with $\text{LiCH}_2\text{-SiMe}_3$ leads to the formation of $\text{me}_3(\text{me}_3\text{Si-CH}_2)\text{Ad}$ under substitution of Si ($\sim 90\%$). The same reaction conditions presupposed, me_3ClAd and me_3BrAd , respectively, react under C-lithiation of the CH_2 -group adjacent to the SiX-bridge head of the Ad-skeleton. With ClSiMe_3 , the lithiated compounds form $\text{me}_3\text{ClAd}(\text{SiMe}_3)$ ($\sim 80\%$) and $\text{me}_3\text{BrAd}(\text{SiMe}_3)$, resp. Thus, it is possible by choice to synthesize Si-adamantanes with carbosilane chains either at the Si atom [$\text{me}_3(\text{me}_3\text{Si-CH}_2\text{-SiMe}_2)\text{Ad}$, e. g.] or at the C atom of the molecular skeleton [$\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_2\text{-CH}_2\text{-SiMe}_3)$, e. g.].

me_4Ad reacts with $n\text{-buLi}$ to give me_4AdLi in $\sim 90\%$ yield, which forms $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)$ with ClSiMe_3 . $\text{me}_4\text{As}(\text{SiMe}_3)$ reacts with $n\text{-buLi}$ to yield $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$, from which $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ is obtainable (isomeric mixture). $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ can be lithiated, too, and forms $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_3$ (isomeric mixture) by reaction with ClSiMe_3 .

Der metallorganischen Synthese höherer Carbosilane sind trotz des schrittweisen Aufbaues linearer, cyclischer und polycyclischer Vertreter noch deutliche Grenzen gesetzt [2]. So gelang bisher nicht die übersichtliche metallorganische

Synthese eines 1,3,5,7-Tetrasiladamantans. Neben der Abtrennung aus den Pyrolyseprodukten des Tetramethylsilans [3], des $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ [4] und der Methylchlorosilane [5] läßt sich das 1,3,5,7-Tetrasiladamantan aus Reaktionen linearer und cyclischer Si-methylierter Carbosilane mit katalytischen Mengen AlCl_3 bzw. AlBr_3 herstellen [6, 7, 8]. Es ist deshalb naheliegend, von den so zugänglichen 1,3,5,7-Tetrasiladamantanen ausgehend den metallorganischen Aufbau höherer Carbosilane anzustreben. Dies setzt jedoch eine eingehende Kenntnis der Chemie dieses Grundkörpers voraus. Es werden deshalb jetzt Reaktionen an 1,3,5,7-Tetrasiladamantanen beschrieben, die eine Einführung von Carbosilanketten als Substituenten am Si- bzw. C-Atom dieses Gerüsts ermöglichen.

Bisher bekannte Umsetzungen des 1,3,5,7-Tetrachloro-1,3,5,7-tetrasiladamantans und des 1-Chlor(Brom)-3,5,7-Trimethyl-1,3,5,7-tetrasiladamantans wie Hydrierung, Halogenierung [5], Methylierung, Hydrolyse und Aminolyse [6, 9] zeigen eine gewisse Reaktionsfähigkeit der Si-X-Gruppe (Silicium-Brückenkopfatom); die Umsetzungen verlaufen aber unter viel schärferen Bedingungen, als sie für primäre, sekundäre oder andere tertiäre Siliciumhalogen-Verbindungen erforderlich sind [10, 11].

Zur Nomenklatur: „Ad“ bezeichnet das Gerüst des 1,3,5,7-Tetrasiladamantans; vorgestellte Gruppen kennzeichnen Substituenten am Si-Brückenkopfatom, nachgestellte solche an Gerüst-C-Atomen, z. B. Cl_4Ad , me_4AdBr_2 ($\text{me} = \text{CH}_3$).

I. Darstellung und Isolierung von 1,3,5,7-Tetrasiladamantanen

Die zur Untersuchung benötigten 1,3,5,7-Tetrasiladamantane wurden teilweise aus Pyrolyseprodukten isoliert; das me_4Ad **1** aus der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und das Cl_4Ad **2** aus der des me_3SiCl . me_4Ad **1** und me_3BrAd **9** wurden als Gemisch aus der Umsetzung von $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ mit AlBr_3 erhalten [7, 8].

Über die Hydrierung von Cl_4Ad **2** und me_3BrAd **9** mit LiAlH_4 und anschließende Umsetzung mit elementarem Halogen werden die Verbindungen Br_4Ad **3**, me_3ClAd **8** und me_3JAd **10** zugänglich.

1. Darstellung und Isolierung von Br_4Ad **3**

Die Pyrolyse von me_3SiCl liefert die Verbindungen Cl_4Ad **2** und me_3ClAd **8** im Verhältnis 170:1. Nach Filtrieren und Umkristallisieren wird die reine Verbindung Cl_4Ad **2** abgetrennt [5]. Nach orientierenden Untersuchungen eignet sich **2** nicht für die beabsichtigten Substitutionsreaktionen. Zum Austausch des Chlors gegen Brom wird deshalb Cl_4Ad **2** mit LiAlH_4 in Di-n-butyläther (100 bis 120°C, 10 Std.) umgesetzt. Das gebildete H_4Ad **4** reagiert mit elementarem Brom in CCl_4 bei 20°C quantitativ zu Br_4Ad **3**. **3** ist weiß kristallin, sublimiert bei 130°C/0,1 Torr; Smp. 346°C und ist unempfindlich gegen Licht und Luft. Das NMR-Spektrum enthält das Signal der Methylengruppe bei $\tau = 8,88$ ppm (gemessen in heißem CCl_4). Werte der massenspektrometrischen Untersuchung Tab. 2.

Tabelle 1 ¹H-NMR-Daten

Verbindungen	τ -Werte ^{a)} ($\pm 0,02$ ppm)						
	CH ₂ Gerüst	CH Gerüst	(CH ₃) ₂ Si Brückenkopf	CH ₂ Kette	(CH ₃) ₂ Si Kette	(CH ₃) ₃ Si Kette	(C ₆ H ₅) ₂ Si Kette
3 Br ₄ Ad ^{b)}	8,88	—	—	—	—	—	—
5 (me ₃ SiCH ₂) ₄ Ad ^{b)}	10,25	—	—	10,17	—	9,98	—
10 me ₃ JAd ^{b)}	9,45 10,15	—	9,84	—	—	—	—
13 me ₃ [me ₂ (C ₆ H ₅)SiCH ₂]Ad ^{b)}	10,33	—	9,93	g)	9,72	—	2,75
14 me ₃ (me ₂ BrSiCH ₂)Ad ^{k)}	10,14 10,25	—	9,88	9,62	9,47	—	—
15 me ₃ (me ₃ SiCH ₂ Si me ₂ CH ₂)Ad ^{e)}	10,23 10,34	—	9,77	10,07 10,19	9,81	9,88	—
16 me ₃ ClAdLi ^{k)}	10,25—10,35 ^{e)} f)h)	11,32 ^{e)}	9,88—10,00 ^{h)}	—	—	—	—
17 me ₃ ClAd(Si me ₃) ^{c)} i)	10,20—10,60 ^{e)} f) 9,73— 9,88 ^{e)} f)	—	9,88 9,78	—	—	9,73	—
18 me ₃ ClAd[Si me ₂ (C ₆ H ₅)] ^{e)} i)	9,82— 9,88 ^{e)} f) 10,35—10,54 ^{e)} f)	g)	9,90 10,09	—	9,42 ^{l)}	—	2,67 ^{b)}
21 me ₄ AdBr ₂ ^{b)}	10,39— 9,72 ^{d)} e) J _(AB) = 13,4 Hz 10,32 ^{e)}	—	9,90 9,57	—	—	—	—
24 me ₄ AdLi ^{k)}	10,28 ^{e)} f) 10,36 ^{e)} g)	11,87	9,94 9,98	—	—	—	—
25 me ₄ Ad(Si me ₃) ^{c)}	10,41—10,16 ^{d)} e) J _(AB) = 13,6 Hz 10,37 ^{e)}	10,85 ^{e)}	9,74 9,79	—	—	9,87	—
26 me ₄ Ad[Si me ₂ (C ₆ H ₅)] ^{c)}	10,44—10,17 ^{d)} e) J _(AB) = 13,3 Hz 10,38 ^{e)}	10,48 ^{e)}	9,79 9,93	—	9,61	—	2,67 ^{b)}
28 me ₄ Ad(Si me ₂ CH ₂ Si me ₃) ^{c)}	10,37—10,09 ^{d)} e) J _(AB) = 13,1 Hz 10,35 ^{e)}	10,69 ^{e)}	9,78	10,12	9,68	9,89	—
29 me ₄ Ad(Si me ₃) ₂ ^{c)} i)	10,07—10,51 ^{e)} f)h)	10,82 ^{e)} 10,84 ^{e)}	9,63 9,71 9,78	—	—	9,84	—
me ₄ Ad(Si me ₃) ₂ ^{c)} l)	10,15—10,37 ^{e)} f)h)	10,82 ^{e)}	9,72	—	—	9,84	—
30 me ₄ Ad(Si me ₃) ₃ ^{c)} l)	10,12—10,53 ^{e)} f)h)	10,83 ^{e)}	9,63—9,78 ^{h)}	—	—	9,84	—

a) Gemessen mit Si me₄ als innerem Standard, $\tau = 10,00$; b) Gemessen in CCl₄; c) Gemessen in C₆H₆; d) AB-Spektren aufgelöst; τ -Werte des A- und des B-Teils und die Kopplungskonstante werden angegeben; e) Durch W-Kopplungen verbreiterte Signale; f) AB-Spektren nicht aufgelöst, erkennbare Bereiche werden angegeben; g) Signal wird von Bandengruppen überlagert und kann nicht exakt zugeordnet werden; h) Einzelne Signale können nicht exakt zugeordnet werden; Bereiche werden angegeben; i) Enantiomergemische; k) Aufnahme der Reaktionslösung.

2. Darstellung und Isolierung von me₄Ad 1 und me₃BrAd 9

Verbindung **1** läßt sich auf Grund ihres günstigen Kristallisationsvermögens leicht aus den Pyrolyseprodukten des me₄Si isolieren.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **1** bietet die Umsetzung von (me₂Si—CH₂)₃ mit AlBr₃. Je nach Reaktionsführung entstehen Gemische wechselnder Zusammensetzung aus **1** und **9**. Höherbromierte Si—C-Adamantane werden nur in geringen Mengen gebildet. Da die Abtrennung von me₃XAd (X = Cl, H)

Tabelle 2 Exakte Massenbestimmung

Ver- bin- dung	exakte Masse	gemessen	Differenz zur be- rechneten in ppm	Ver- bin- dung	exakte Masse	gemessen	Differenz zur be- rechneten in ppm	
3	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_6\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2$	515,66990	1,9	19	M—CH ₃			
	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_6\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}$	513,66946	6,7		$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{24}^{79}\text{Br}$	377,00698	1,5	
	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_6\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_4$	511,67494	1,7		$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{24}^{81}\text{Br}$	379,00377	1,6	
5	$^{28}\text{Si}_3\text{C}_{22}\text{H}_{56}$	544,24616	2,0	18	M—2 CH ₃			
	M—SiC ₄ H ₁₁				$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{10}\text{H}_{28}^{81}\text{Br}/2$	181,99069	1,3	
6	$^{28}\text{Si}_7\text{C}_{33}\text{H}_{81}$	457,19156	2,1	20	M—CH ₃			
	M—CH ₃ Si ₂ C ₆ H ₅				$^{28}\text{Si}_9\text{C}_{14}\text{H}_{28}^{31}\text{Cl}$	395,07240	0,5	
	$^{28}\text{Si}_7\text{C}_{33}\text{H}_{81}$	643,23814	0,9		$^{28}\text{Si}_9\text{C}_{14}\text{H}_{28}^{37}\text{Cl}$	397,06848	2,9	
7	M—2 CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₅			21	M—Cl			
	$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{23}\text{H}_{41}$	509,17826	8,0		$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{31}$	375,12676	1,2	
	M—CH ₃ Si ₂ CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₅				M—2 CH ₃			
10	$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{23}\text{H}_{41}$	529,23136	2,3	22	$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{15}\text{H}_{25}^{35}\text{Cl}/2$	190,02466	0,5	
	M—CH ₃ Si ₂ CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₅				20	M—CH ₃		
	$^{28}\text{Si}_{10}\text{C}_{27}\text{H}_{69}$	673,30804	1,7			$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{15}\text{H}_{27}$	385,15050	1,5
13	$^{28}\text{Si}_9^{29}\text{SiC}_7\text{H}_{69}$	674,30692	2,7	21		$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{10}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}_2$	411,91590	1,3
	M—2 CH ₂ Si ₂ CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₅				$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{10}\text{H}_{22}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	413,91469	1,9	
	$^{28}\text{Si}_8\text{C}_{21}\text{H}_{53}$	529,23136	2,3		M—CH ₃			
10	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{18}\text{J}$	367,97584	1,8	25	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{18}^{79}\text{Br}_2$	396,89239	1,7	
	M—CH ₃				$^{28}\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{18}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$	398,89111	0,2	
	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{18}\text{J}$	352,95234	2,0		25	M—CH ₃		
M—CH ₃ —J			$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{29}$	313,11192		1,1		
$^{28}\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{18}/2$	113,02413	1,3	M—2 CH ₃					
13	$^{28}\text{Si}_5\text{C}_{15}\text{H}_{34}$	390,15253	4,7	26	$^{28}\text{Si}_5\text{C}_{11}\text{H}_{28}/2$	149,04434	2,0	
	M—CH ₃				26	M—CH ₃		
	$^{28}\text{Si}_5\text{C}_{17}\text{H}_{31}$	375,12871	4,0			$^{28}\text{Si}_5\text{C}_{17}\text{H}_{31}$	375,12842	3,2
15	M—CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₄			28		$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{31}$	375,12842	3,2
	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{21}$	241,07180	1,0		28	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{16}\text{H}_{40}$	400,17531	1,9
	M—CH ₃					M—CH ₃		
$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{16}\text{H}_{40}$	400,17386	1,8	$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{15}\text{H}_{37}$	385,15039		1,8		
15	M—CH ₃			28	M—CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₅			
	$^{28}\text{Si}_4\text{C}_{15}\text{H}_{37}$	385,15286	4,6		$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{12}\text{H}_{29}$	313,11118	1,2	
	M—CH ₂ Si ₂ C ₆ H ₅				17	M—CH ₃		
$^{28}\text{Si}_5\text{C}_{12}\text{H}_{29}$	313,11090	2,1	$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{29}$	333,05698		0,1		
17	M—CH ₃			29		$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{29}$	335,05487	2,6
	$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{29}^{35}\text{Cl}$	333,05698	0,1		30	M—CH ₃		
	$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{11}\text{H}_{29}^{37}\text{Cl}$	335,05487	2,6			$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{10}\text{H}_{25}^{35}\text{Cl}/2$	159,01673	0,02
17	M—2 CH ₃			30		M—CH ₃		
	$^{28}\text{Si}_5\text{C}_{10}\text{H}_{23}^{35}\text{Cl}/2$	159,01673	0,02		$^{28}\text{Si}_6\text{C}_{16}\text{H}_{45}$	457,18992	1,4	

aus den Pyrolyseprodukten sehr aufwendig ist, wurde die Umlagerungsreaktion mit AlBr₃ so ausgearbeitet, daß je nach Reaktionsbedingungen entweder me₄Ad 1 oder me₃BrAd 9 als Hauptprodukt erhalten wird.

Dazu setzt man jeweils 10 g (me₂Si—CH₂)₃ mit 4 g AlBr₃ (gelb-braun, ungereinigt) bei verschiedenen Reaktionszeiten und Temperaturen (Tab. 3) um. Das zu 30–40% entstehende me₄Si wird aus dem Reaktionsgemisch abkondensiert, das verbleibende Produktgemisch (viskos bis fest) mit Pentan extrahiert, die Pentanphase hydrolysiert und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem Rückstand erhält man durch Sublimation bei 60°C/0,01 Torr die gebildeten 1,3,5,7-Tetrasiladamantane. Aus Gewicht und Integration der PMR-Spektren ergeben sich die Prozentanteile der einzelnen Verbindungen.

dungen. Aus den Produktgemischen der Reaktionen I und III werden durch Sublimation und Umkristallisieren die reinen Verbindungen $\text{me}_4\text{Ad 1}$ ($30^\circ\text{C}/0,1$ Torr) oder $\text{me}_3\text{BrAd 9}$ ($50^\circ\text{C}/0,1$ Torr) erhalten.

Tabelle 3 Ergebnis der Umsetzung von 10 g $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ mit 4 g AlBr_3

Reaktion Nr.	Zeit (Std.)	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Reaktionsmischung	Reaktionsprodukte (%)		
				TMS	me_1Ad	me_3BrAd
I	24	80	viskos	30	18,5	1,5
II	48	80	Kristallbrei	33	8	7
III	48	100	glasartig	37	1	12
IV	72	100	glasartig	40	0,5	9

3. Darstellung und Isolierung von $\text{me}_3\text{ClAd 8}$

Nach Hydrierung des $\text{me}_3\text{BrAd 9}$ mit LiAlH_4 in Diäthyläther läßt sich aus $\text{me}_3\text{HAD 11}$ mit Chlor in guten Ausbeuten $\text{me}_3\text{ClAd 8}$ erhalten [5]. Eine weitere Möglichkeit bietet eine Reaktion im Gaschromatographen. Bei der Trennung eines Gemisches aus $\text{me}_4\text{Ad 1}$ und $\text{me}_3\text{BrAd 9}$ (gelöst in CCl_4 , Trennung bei 220°C Säulentemperatur) wird neben $\text{me}_4\text{Ad 1}$ reines $\text{me}_3\text{ClAd 8}$ erhalten (70%, bezogen auf eingesetztes $\text{me}_3\text{BrAd 9}$). Es ist anzunehmen, daß die Reaktion über einen Radikalmechanismus verläuft. Diese Methode eignet sich besonders zur Abtrennung von $\text{me}_4\text{Ad 1}$ aus Gemischen, die **1** und $\text{me}_3\text{BrAd 9}$ in ungefähr gleichen Mengen enthalten. Wird bei der gaschromatographischen Trennung Pentan als Lösungsmittel verwendet, so bildet sich anstelle von **8** das $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_4$ in geringen Ausbeuten.

4. Darstellung von $\text{me}_3\text{JAd 10}$

Versetzt man eine Lösung von $\text{me}_3\text{HAD 11}$ in CCl_4 bei 20°C mit elementarem Jod, so tritt innerhalb einiger Stunden eine Entfärbung der CCl_4 -Phase ein, und es bildet sich quantitativ $\text{me}_3\text{JAd 10}$ nach Gl. (1)



Das gebildete HJ-Gas wird während der Reaktion aus der Lösung kondensiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation ($60^\circ\text{C}/0,1$ Torr) wird die weiße kristalline Verbindung **10** erhalten; Smp. 133°C . **10** zersetzt sich nur sehr langsam an der Luft und färbt sich am Tageslicht erst nach Wochen leicht gelb. NMR-Daten und massenspektrometrische Werte Tab. 1 u. 2.

II. Zur Halogenierung des $\text{me}_4\text{Ad 1}$; Bildung von me_4AdBr_2 **21**

Für die angestrebten Ziele werden auch Si-Adamantane benötigt, die am Gerüstkohlenstoff halogeniert sind. Die perhalogenierten Verbindungen $\text{Cl}_4\text{AdCl}_{12}$ und $\text{F}_4\text{AdCl}_{12}$ wurden bereits früher beschrieben [12]. Es waren noch keine Si-methylierten C-halogenierten Derivate bekannt.

Die Untersuchung ergab, daß auch bei Änderung der Konzentrationsverhältnisse ($\text{CCl}_4:\text{me}_4\text{Ad}:\text{Cl}_2$), der Bestrahlungsdauer und der Bestrahlungsintensität (100 W, 200 W, Hg-Hochdrucklampe, Quarzreaktionsgefäße; NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufes) schon zu Beginn

der Reaktion neben der Chlorierung der Methylengruppe auch eine Chlorierung der Methylgruppe einsetzt. Günstigere Verhältnisse ergeben sich bei der Photobromierung. Um die Möglichkeit der Bildung teilbromierter Si-Adamantane abzuschätzen, wurden 0,25 molare Lösungen von $\text{me}_4\text{Ad I}$ in CCl_4 mit wechselnden Mengen Brom versetzt (im molaren Verhältnis $\text{me}_4\text{Ad}:\text{Br}_2 = 1:1, 1:2, 1:4$ und $1:8$); die Mischungen mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt und nach Zeitabständen NMR-spektroskopisch untersucht. Das entstehende HBr-Gas wurde durch Aufrechterhalten eines geringen Unterdruckes teilweise aus der Lösung entfernt.

Tabelle 4 Photobromierung des $\text{me}_4\text{Ad I}$ in CCl_4 bei unterschiedlichem Verhältnis $\text{me}_4\text{Ad}:\text{Br}_2$ [Verhältnis bei Reaktion I (1:1), II (1:2), III (1:4), IV (1:8)]. Es werden die gebildeten Verbindungen und ihr prozentualer Anteil am Reaktionsprodukt angegeben (ermittelt aus den NMR-Spektren der Reaktionsgemische). $\text{me}_4\text{Ad I}$, me_4AdBr_2 **21**, me_3BrAd **9**

Reaktionszeit	Verbindungen im Reaktionsgemisch	% Anteil der Verbindungen am Reaktionsgemisch			
		I	II	III	IV
12 h	1	95	90	88	78
	21	5	10	7	6
	9	—	—	5	16
36 h	1	93	87	82	66
	21	7	13	10	7
	9	—	—	8	27
60 h	1	85 ^{a)}	70 ^{a)}	72	— ^{b)}
	21	15	30	15	10
	9	—	—	13	50
84 h	1	83	66	69	^{b)}
	21	17	34	17	
	9	—	—	14	

a) erneute Br_2 -Zugabe; b) Bildung weiterer höherbromierter Verbindungen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt. Aus dem PMR-Spektrum der Umsetzungsprodukte der Reaktionen I—IV (aufgenommen nach 12, 36, 60, 84 Std.) lassen sich die prozentualen Anteile der hauptsächlich gebildeten Verbindungen angeben. Bei den Umsetzungen I und II entsteht im wesentlichen me_4AdBr_2 **21**. Mit der Erhöhung der Bromkonzentration bei II verdoppelt sich in etwa die Bildung von **21**. Die Bestrahlungsdauer hat einen geringen Einfluß auf die Ausbeute, da erst nach erneuter Bromzugabe (36 Std.) die Anteile von **21** wieder steigen. Unter den Bedingungen der Reaktion III entstehen zu vergleichbaren Anteilen die Verbindungen me_4AdBr_2 **21** und me_3BrAd **9**. Da keine weitere Bromzugabe erfolgte, nehmen die Ausbeuten gleichmäßig, aber im Vergleich zu II langsam zu. Im Anfangsstadium der Umsetzung IV bildet sich **9** als Hauptprodukt, bevor eine Vielzahl weiterer höherbromierter Verbindungen das Reaktionsgeschehen unübersichtlich werden läßt.

Die Bildung von **9** erfolgt über eine Si—C-Spaltung. Die Intensität des Signals des entstehenden CH_3Br bei 155 Hz nimmt mit der Konzentration des me_3BrAd **9** zu. Arbeitet man in 0,5 bis 1 molaren Lösungen ($\text{me}_4\text{Ad}/\text{CCl}_4$), so läßt sich die Si—C-Spaltung noch selektiver gestalten.

Diese Umsetzungen z. B. Reaktion II lassen sich gut auf Grund der charakteristischen Farbe kleiner Bromkonzentrationen kontrollieren.

Wenn das eingesetzte $\text{me}_4\text{Ad 1}$ zu etwa 50% umgesetzt ist, wird die Bestrahlung abgebrochen, da sonst anschließend höherbromierte Produkte entstehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch Sublimation bei $30^\circ\text{C}/0,1$ Torr das nichtumgesetzte $\text{me}_4\text{Ad 1}$ zurück, und bei $60^\circ\text{C}/0,1$ Torr scheidet sich bei der weiteren Sublimation das $\text{me}_4\text{AdBr}_2 \mathbf{21}$ als weiße kristalline Verbindung ab; Smp. 114°C .

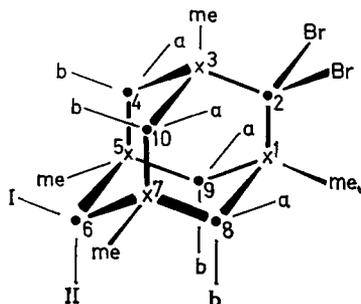


Abb. 1 Das 1,3,5,7-Tetramethyl-2-dibrom-1,3,5,7-tetrasilaadamantan $\text{me}_4\text{AdBr}_2 \mathbf{21}$

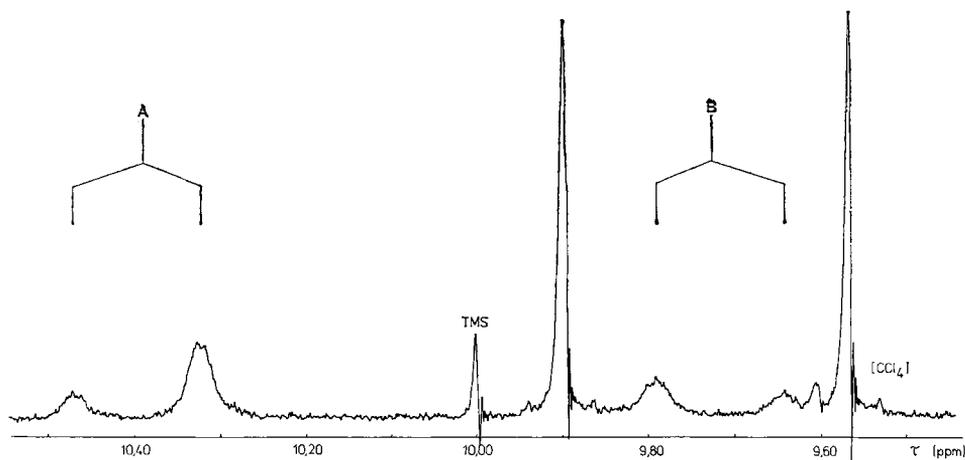
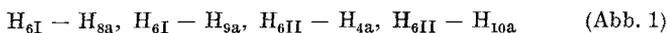


Abb. 2 ^1H -NMR-Spektrum des $\text{me}_4\text{AdBr}_2 \mathbf{21}$

Im $\text{Si}-\text{CH}_3$ -Bereich des ^1H -NMR-Spektrums von $\mathbf{21}$ sind bei $\tau = 9,9$ ppm und $\tau = 9,57$ ppm zwei Singulets (1:1) zu erkennen, wobei das Signal bei tieferem Feld den zur CBr_2 -Gruppe benachbarten Methylprotonen 1 und 3, das bei höherem Feld den in Stellungen 5 und 7 zugeordnet werden muß (Abb. 1 und 2). Die Methylenprotonen 4, 8, 9, 10 ergeben ein AB-Spektrum, bedingt durch ihre entweder axiale oder äquatoriale Lage zur CBr_2 -Gruppe ($\tau_A = 10,39$ ppm, $\tau_B = 9,72$ ppm, $J_{AB} = 13,4$ Hz). Die Resonanz der Methylenprotonen 6 überlagert das Signal bei $\tau = 10,32$ ppm, was der Integration entnommen werden kann. Mögliche Fernkopplungen zwischen Protonen unterschiedlicher chemischer Umgebung über vier Bindungen in einer Ebene (W- oder M-Anordnung) erklären die Verbreiterung der Signale des Methylgruppenbereiches [13].



Mit Hilfe der hochauflösenden Massenspektrometrie lassen sich die Molekülmassen der häufigsten Bruchstückionen von **21** exakt vermessen (Tab. 2). Die intensivste Abbaumasse ist $M^+ - CH_3$ zuzuordnen.

III. Umsetzung von Br_4Ad **3** mit $LiCH_2 - Sime_3$

Umsetzungen von Cl_4Ad **2** mit LiR führen auf Grund der zu geringen Reaktionsfähigkeit des $ClSi$ -Brückenkopfes nicht zu R_4Ad . Es war zu erwarten, daß sich die $SiBr$ -Gruppe besser substituieren läßt. Deshalb wurde die Umsetzung von Br_4Ad **3** mit verschiedenen C-lithinierten Carbosilanen unter unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt.

Zur Darstellung von $(me_3Si - CH_2)_4Ad$ **5**

Reaktive Carbanionen werden durch Zugabe von TMEDA zu Li-organischen Verbindungen erhalten und es wurde bereits die erhöhte Reaktionsfähigkeit des me_3BrAd **9** bei der Umsetzung mit Lime/TMEDA beobachtet [11]. Eine Steigerung des Carbanioncharakters hat aber gleichzeitig eine Zunahme der Nebenreaktionen durch Ätherspaltung zur Folge. In Tab. 5 sind die Versuchsergebnisse

Tabelle 5 Umsetzung von Br_4As **3** mit $LiCH_2 - Sime_3$

Nr.	Ausgangsverbindungen		Lösungsmittelgemisch TMEDA:Et ₂ O:Pentan (Mol):(1):(1)	Reaktionsbedingungen		Ausbeute an $(me_3Si - CH_2)_4Ad$ 5 %
	Br_4Ad : (Mol)	$LiCH_2Sime_3$ (Mol)		Temp. °C	Reaktionszeit in Tagen	
I	1:6		5:10:—	25	4	6
II	1:6		5:—:10	25	6	17
III	1:6		—:—:10	Rückfluß	8	—

wiedergegeben. Der Ablauf der Umsetzung wurde NMR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der $LiCH_2$ -Signale verfolgt. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung hatte sich ein hochviskoser rotbrauner Rückstand gebildet, der bei Unterdruck bei langsamer Temperaturerhöhung kondensiert. Dabei bildeten sich ölige Tropfen am Kühlfinger, die jeweils spektroskopisch untersucht wurden. Da die NMR-Spektren auf Grund ihres Linienreichtums zu unübersichtlich waren, stützte sich die Zuordnung zunächst auf die massenspektrometrische Untersuchung. Bis $80^\circ C/0,1$ Torr sublimieren Verbindungsgemische mit drei bis vier Si-Atomen. Zwischen 80 und $100^\circ C/0,1$ Torr treten Verbindungen im erwarteten Massenbereich auf. Diese können mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie weiter aufgetrennt werden und aus ihnen läßt sich $(me_3SiCH_2)_4Ad$ **5** isolieren. Ab $100^\circ C/0,1$ Torr erscheinen teilsubstituierte Produkte und bei $130^\circ C/0,1$ Torr findet man Spuren des Br_4Ad **3**. Angaben über die prozentuale Verteilung lassen sich nur von der isolierten Verbindung $(me_3Si - CH_2)_4Ad$ **5** machen. Bei Reaktion I (Tab. 5) können 6%, bei II 17% von Verbindung **5** isoliert werden und bei III sind nur noch Spuren massenspektrometrisch nachzuweisen. Das NMR-Spektrum von **5** (Tab. 1) zeigt drei Signale im Verhältnis 36:8:12 im erwarteten Bereich; Daten der massenspektrometrischen Untersuchung Tab. 2. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß in polaren protischen Lösungsmitteln und TMEDA die Umsetzung nur zu geringen Anteilen ($\sim 7\%$) in der gewünschten Richtung läuft. Ätherspaltung und Ummetallierungsreaktionen (dazu Abs. IV) machen das Reaktionsgeschehen unübersichtlich. Unter unpolaren aprotischen Bedingungen und TMEDA erreicht man eine Steigerung der Ausbeute von Verbindung **5** auf 17%. In reinen unpolaren aprotischen Lösungsmitteln ist die Polarisierung der LiC -Bindung zu gering, um die nucleophile Substitutionsreaktion am Si-Brückenkopfatom zu erreichen. Entsprechend wurden durch Umsetzung von Br_4Ad **3** mit $LiCH_2 - Sime_2C_6H_5$ bzw. $LiCH_2 - Sime_2 - CH_2 - Sime_3$ die Verbindungen $[(C_6H_5)_2me_2Si - CH_2]_4Ad$ **6** und $(me_3Si - CH_2 - Sime_2 - CH_2)_4Ad$ **7** erhalten.

IV. Umsetzung von me_3ClAd 8, me_3BrAd 9 und me_3JAd 10 mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_3\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Sime}_3$)

Zur Aufklärung der Si-Substitution und der erwarteten Ummetallierungsreaktion am Gerüst-C-Atom wurden zunächst die Umsetzungen der Verbindungen 8, 9, 10 mit $\text{LiCH}_2\text{Sime}_3$ untersucht.

1. Umsetzung von me_3XAd 8, 9, 10 mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_3$

Alle Umsetzungen (Tab. 6) wurden unter gleichen Bedingungen in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt und dabei folgende Verhältnisse gewählt:

me_3XAd	$\text{LiCH}_2\text{—Sime}_3$	TMEDA	Pentan
1 Mol	1,5 Mol	1,2 Mol	3,5 l
(X = Cl, Br, J)			

Der Reaktionsablauf wurde jeweils NMR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der Signale der Ausgangsverbindungen 8, 9, 10 verfolgt.

Tabelle 6 Ergebnis der Umsetzung der Verbindungen me_3XAd 8, 9, 10 mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_3$ und anschließender Reaktion mit ClSime_3

Ausgangsverbindung	Reaktionsprodukte $\text{me}_3(\text{me}_3\text{Si—CH}_2)\text{Ad}$ 12	$\text{me}_3\text{XAd}(\text{Sime}_3)$	$\text{me}_3(\text{me}_3\text{Si—CH}_2)\text{Ad}(\text{Sime}_3)$ 20
I: me_3ClAd 8	6% ^a) (12) ^b)	90% (82)	4% (6)
II: me_3BrAd 9	30%	60%	10%
III: me_3JAd 10	90% (94)	—	10% (6)

a) % Angaben geschätzt aus der massenspektrometrischen Untersuchung der Gemische.

b) () nach der gaschromatographischen Auftrennung ermittelte %Anteile.

Die Spektren der Umsetzungsprodukte von me_3ClAd 8 und me_3BrAd 9 (Reaktionen I und II, Tab. 6) zeigen im Bereich der Gerüst-Methylengruppen breite Banden und bei $\tau = 11,3$ ppm und $\tau = 11,1$ ppm jeweils ein weiteres Signal. Signale solcher Breite und ähnlicher chemischer Verschiebung sind bei der Reaktion von me_3JAd 10 (Reaktion III, Tab. 6) nicht zu beobachten. Die Signaländerungen bei Reaktion I und II sind durch eine Umlithinierung an den Methylengruppen zu erklären, wodurch ihre paarweise Äquivalenz aufgehoben und ihre Resonanzen aufgespalten werden (W-Kopplungen) [13]. Die CHLi -Protonen sind den Signalen bei Hochfeld ($\tau = 11,1 - 11,3$ ppm) zuzuordnen.

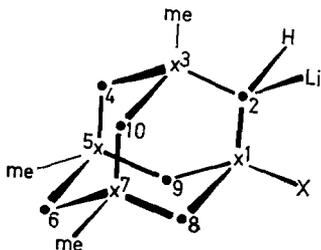


Abb. 3 Das 1-Halogen-2-lithium-3,5,7-trimethyl-1,3,5,7-tetrasilaadamantane me_3XAdLi 16

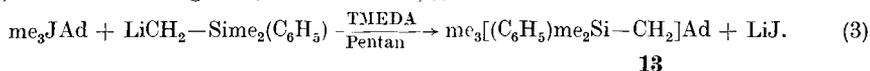
Verbindung **12** ist aus der Pyrolyse des $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bereits bekannt [3]. Verbindung $\text{me}_3\text{ClAd}(\text{Sime}_3)$ **17** erhält man durch Sublimation und Kristallisation aus den Produkten der Umsetzung I, Tab. 6. **17** ist weiß kristallin, Smp. 75°C ; NMR- und massenspektrometrische Untersuchung (Tab. 1 u. 2). In Verbindung **17** ist das C-Atom 2 im Gerüst asymmetrisch. Da die Ummetallierungsreaktion nicht stereospezifisch verläuft, muß nach der Umsetzung mit ClSime_3 ein Enantiomergemisch vorliegen. Durch das Asymmetriezentrum kann die magnetische Äquivalenz benachbarter Protonen oder Protonengruppen aufgehoben werden. Zusätzliche AB-Aufspaltung und W-Kopplungen [13] machen daher den Methylengruppenbereich des NMR-Spektrums unüberschaubar, so daß für die chemische Verschiebung dieser H-Atome nur größere Bereiche angegeben werden können. Das $\text{me}_3\text{BrAd}(\text{Sime}_3)$ **19** und das Isomergemisch der zweifach silylierten Derivate werden massenspektrometrisch nachgewiesen (Tab. 2). NMR-spektroskopisch rein sind diese Verbindungen bisher nicht zu erhalten.

Durch die Umsetzung von me_3ClAd **8** und me_3BrAd **9** mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_3$ und anschließende Reaktion mit ClSime_3 werden also Gerüst-C-silylierte Derivate mit Ausbeuten zwischen 50 und 80% zugänglich. Dagegen ermöglicht die Umsetzung von me_3JAd mit Li-Organen die Synthese brückenkopf-substituierter Derivate.

Die Ergebnisse machen auch verständlich, warum die Umsetzung von Cl_4Ad **2** bzw. Br_4Ad **3** (Abschn. III) nicht oder nur in einem geringen Umfang zu Si-substituierten 1,3,5,7-Tetrasilaadamantanen führt. Die Reaktion wird durch die C-Metallierung und die sich daraus ergebenden Folgereaktionen bestimmt.

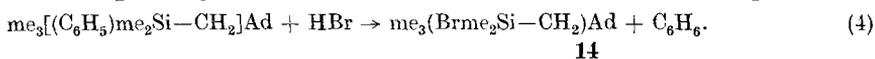
2. Umsetzung von me_3JAd **10** mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$

Nach Tab. 6 ist am me_3JAd **10** eine selektive Substitution am Si-Brückenkopfatom durchführbar. Die Umsetzung von **10** mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ führt nach Gl. (3) zu Verbindung **13** (Ausbeute 93%).

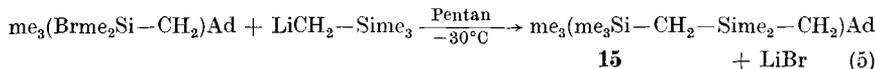


13 läßt sich gaschromatographisch abtrennen (viskose Flüssigkeit). Die NMR-Daten von **13** sind in Tab. 1 zusammengestellt; die der massenspektrometrischen Untersuchung in Tab. 2.

Die Phenylgruppe in **13** ermöglicht einen weiteren Aufbau an dem Si-Atom der Kette. Durch Spaltung mit HBr nach Gl. (4) entsteht Verbindung **14**

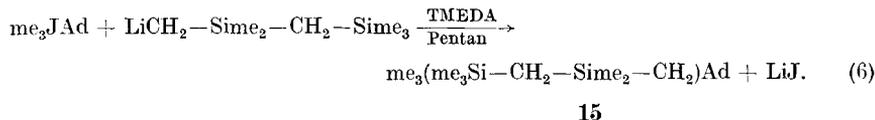


Die Umsetzung wird in Cyclohexan bei -78°C durchgeführt und ist NMR-spektroskopisch kontrollierbar; ^1H -NMR-Spektrum von **14** Tab. 1. Verbindung **14** läßt sich mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_3$ unter Verlängerung der Seitenkette nach Gl. (5) weiter umsetzen.



Nach hydrolytischer Aufarbeitung ist **15** gaschromatographisch in einer Ausbeute $>90\%$ abzutrennen. (NMR-Daten von **15** in Tab. 1, massenspektrometrische Daten in Tab. 2).

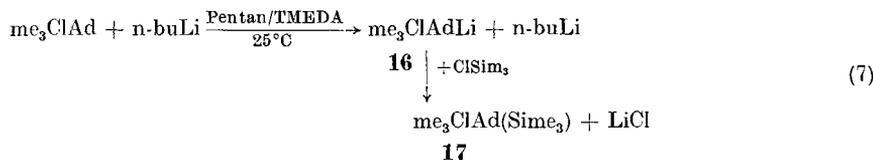
Verbindung **15** läßt sich auch direkt durch Umsetzung von me_3JAd **10** mit $\text{LiCH}_2\text{—Sime}_2\text{—CH}_2\text{—Sime}_3$ nach Gl. (6) darstellen.



Auch auf diesem Wege wird **15** in Ausbeuten $>90\%$ zugänglich.

V. C-Lithinierung des me_3ClAd **8** durch Umsetzung mit n-buLi (bu = Butyl)

Die Umsetzung von me_3ClAd **8** mit n-buLi gibt weitere Informationen über Ummetallierungsprozesse und ihre Selektivität bei den chlorierten Si-Adamantanen. Die Umsetzung verläuft nach Gl. (7)



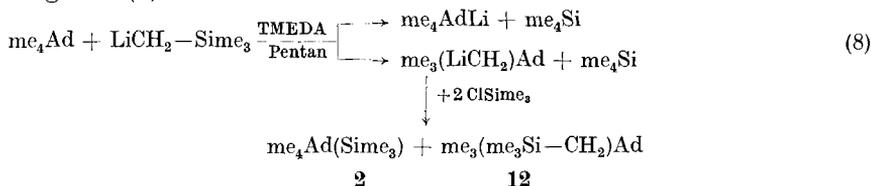
Die Metallierung erfolgt ausschließlich an der zur $\equiv\text{SiCl}$ -Gruppe benachbarten CH_2 -Gruppe des Gerüsts. Die NMR-Spektren der Reaktionsmischungen geben zu erkennen, daß n-buLi nicht im Überschuß zugesetzt werden darf, da sonst höherlithinierte Derivate gebildet werden. Bei äquimolarem Verhältnis von me_3ClAd **8**:n-buLi:TMEDA ist das fast reine me_3ClAdLi **16** NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Tab. 1). Auch dieses Molekül hat ein Asymmetriezentrum. Es ist deshalb sinnvoll, nur Bandengruppen (keine Einzelsignale) zuzuordnen, da nicht aufgelöste AB-Aufspaltungen und W-Kopplungen auftreten. Der Reaktionsverlauf ist NMR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der Signale des me_3ClAd **8** zu verfolgen. Bei längerer Reaktionszeit nehmen die charakteristischen CHLi-Resonanzen in ihrer Intensität wieder ab und weitere Banden im CH_2Li -Bereich treten auf. Nach der Umsetzung von me_3ClAdLi **16** mit ClSime $_3$ oder ClSime $_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ und dem hydrolytischen Aufarbeiten werden die Verbindungen $\text{me}_3\text{ClAd}(\text{Sime}_3)$ **17** bzw. $\text{me}_3\text{ClAd}[\text{Sime}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$ **18** durch Sublimation und Kristallisation in Ausbeuten um 80% isoliert. Die NMR- und massenspektrometrischen Untersuchungen (Tab. 1, 2) bestätigen **17** und **18**. In Verbindung **18** ist die Aufhebung der Äquivalenz bestimmter Protonengruppen bei Anwesenheit eines Asymmetriezentrums gut zu beobachten. Sowohl die Methylgruppen an den beiden vom Substitutionszentrum entfernten Si-Atomen des Adamantangerüsts als auch die des $(\text{CH}_3)_2\text{SiC}_6\text{H}_5$ -Restes zeigen in CCl_4 jeweils zwei Signale. In benzolischer Lösung ist dieses Phänomen nur noch in geringem Maße bei den Methylgruppen des Silylrestes zu beobachten. Ähnliche Aufspaltungen sind bei dem analogen brückenkopf-substituierten Derivat nicht zu sehen.

Über Umlithinierungsreaktionen zwischen me_3ClAd 8 und $n\text{-buLi}$ werden 1,3,5,7-Tetrasiladamantane mit der Seitenkette am Gerüst-C-Atom in Nachbarschaft zur SiCl -Gruppe zugänglich. Die SiCl -Gruppe beeinflusst die Substitution und an ihr sind z. B. über die Hydrierung weitere Reaktionen möglich.

VI. Bildung C-lithinierter Derivate des me_4Ad 1 und ihre Umsetzung mit Halogensilanen

1. Umsetzung von me_4Ad 1 mit $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ und ClSime_3

Bei der Umsetzung von me_3ClAd 8 mit $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ hat sich gezeigt, daß am Gerüst-C-Atom in Nachbarstellung zum SiCl -Brückenkopfatom eine Lithinierung einsetzt, aufgrund der sich bei der anschließenden Reaktion mit ClSime_3 das $\text{me}_3\text{ClAdSime}_3$ 17 ($\sim 80\%$) bildet. Die Übertragung dieser Reaktionen auf das me_4Ad zeigt Gl. (8).



Das Reaktionsgemisch enthält Verbindung 25 (58%), Verbindung 12 (10%) und die nicht umgesetzte Ausgangsverbindung me_4Ad 1 (32%). Verbindung 25 ist weiß kristallin, Smp. 31°C . Danach ist die Lithinierung der Gerüst-C-Atome eindeutig gegenüber der von $\equiv\text{SiCH}_3$ -Gruppen begünstigt. Da der elektronegative Substituent am Si-Brückenkopfatom fehlt, verläuft die Umsetzung langsamer und weniger selektiv als am me_3ClAd 8. Die Daten der NMR- und massenspektrometrischen Untersuchung von 25 sind in Tab. 1 u. 2 angegeben.

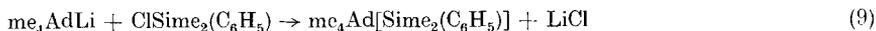
2. Umsetzung von me_4Ad 1 mit n - bzw. t - buLi und ClSime_3

Die Umsetzung von 1 mit stärkeren Lithinierungsmitteln (n - und t - buLi) begünstigt die C-Lithinierung von 1. Die günstigsten Ergebnisse werden erzielt, wenn folgende Verhältnisse eingehalten werden: $\text{me}_4\text{Ad}(\text{Mol}):\text{buLi}(\text{Mol}):\text{TMEDA}(\text{Mol}):\text{Hexan}(1) = 1:1,5:1,2:3,5$; Reaktionstemperatur 40°C , Reaktionszeit 4 Std. Die Umsetzung läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen. Nach Reaktion der Lithinierungsprodukte mit ClSime_3 und der gaschromatographischen Auftrennung ergeben sich die in Tab. 8 zusammengestellten Ergebnisse. Die Lithinierung des Gerüst-C-Atoms erfolgt mit n - buLi zu 94%. Die Dilithinierung, die an den Verbindungen $\text{me}_4\text{Ad}(\text{Sime}_3)_2$ (Gemische) sichtbar wird, hat eine sehr untergeordnete Bedeutung.

Tabelle 8 Zusammensetzung der Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von me_4Ad 1 mit n - bzw. t - buLi und anschließender Reaktion mit ClSime_3 nach der gaschromatographischen Auftrennung (bu = Butyl)

	me_4Ad	$\text{me}_3(\text{me}_3\text{SiCH}_2)\text{Ad}$	$\text{me}_4\text{Ad}(\text{Sime}_3)$	$\text{me}_4\text{Ad}(\text{Sime}_3)_2$
I. t - buLi	1%	28%	58%	13%
II. n - buLi	3%	2%	94%	1%

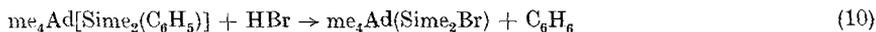
Diese bevorzugte C-Lithinierung läßt sich zum Aufbau von Si—C-Adamantanen mit Gruppen am Gerüst-C-Atom ausnutzen. Ein Beispiel zeigt Gl. (9)



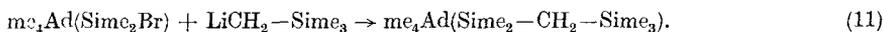
26

nach dem **26** zu 95% gebildet wird und $\text{me}_3[\text{me}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCH}_2]\text{Ad}$ **13** nur zu 3% entsteht. **26** ist weiß kristallin, Smp. 82°C. NMR-Daten und massenspektrometrische Daten Tab. 1 u. 2.

Von Verbindung **26** aus ist nach Abspaltung der Si-Phenylgruppe nach Gl. (10) und anschließende Umsetzung mit $\text{LiCH}_2-\text{SiMe}_3$ Gl. (11) eine Verlängerung der Kette möglich.



27



28

Die Umsetzung nach Gl. (11) bei -30°C in Pentan liefert Verbindung **28** mit einer Ausbeute von 90%. **28** ist weiß kristallin, Smp. 41°C. Analytische Daten Tab. 1 u. 2. Verbindung **28** wird auch bei Umsetzung von me_4AdLi mit $\text{ClSiMe}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$ mit einer Ausbeute von 93% gebildet.

VII. Die Bildung höhersilylierter Derivate des me_4Ad 1

1. Umsetzung von $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)$ **25** mit *n*-BuLi und ClSiMe_3

Durch Umsetzung von $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)$ **25** mit *n*-BuLi und me_3SiCl werden zweifach silylierte Derivate nach Gl. (12) zugänglich.

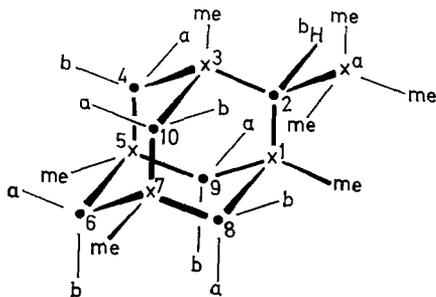
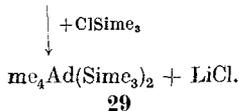
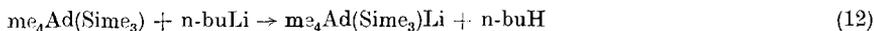


Abb. 4

Abb. 4 Bezeichnung der möglichen Positionen zweier SiMe_3 -Gruppen an den Gerüst-C-Atomen des 1,3,5,7-Tetrasiladadamantans

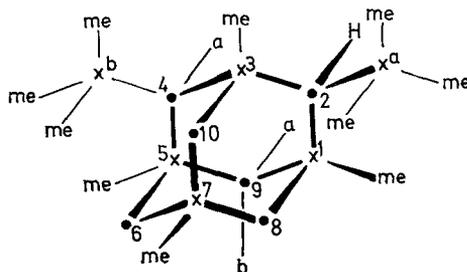


Abb. 5

Abb. 5 Beispiel eines 1,3,5,7-Tetrasiladadamantans mit zwei SiMe_3 -Gruppen an den Gerüst-C-Atomen 2a—4b. Weitere Möglichkeiten: 2a—4a; 2a—9a; 2a—9b

Eine Modellbetrachtung (Abb. 4) zeigt, daß zwei Substituenten am Gerüst des 1,3,5,7-Tetrasiladamantans acht Stellungen zueinander einnehmen können, wobei u. a. Enantiomerenpaare entstehen. Diese werden durch Substitution entweder oberhalb oder unterhalb der Spiegelebene gebildet, die durch die Atome 2, 5, 7 aufgespannt ist: (2a, 4a–2a, 9a), (2a, 10a–2a, 8a), (2a, 6a–2a, 6b). Die Umsetzung wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Man erkennt die charakteristische Verschiebung aller Protonensignale zu Hochfeld, die bei der Einführung eines Li-Atoms erwartet wird. Der Bereich der CHLi-Resonanzen ist stark verbreitert, was die Bildung eines Gemisches von lithinierten Isomeren anzeigt. Nach der anschließenden Reaktion mit ClSiMe₃ erhält man bei der gaschromatographischen Auftrennung im Molgewichtsbereich um 400 [me₄Ad(SiMe₃)₂ 29] zwei sich teilweise überdeckende Fraktionen von 50 bzw. 33% des Reaktionsgemisches. Dieses enthält noch 17% der Ausgangsverbindung me₄Ad(SiMe₃) 25, Verbindungen, die aus einer zweifachen Lithinierung des me₄Ad(SiMe₃) 25 stammen, werden nicht beobachtet. Am Modell (Abb. 5) ist der starke sterische Einfluß der SiMe₃-Gruppe auf die Methylenprotonen 8 und 10 zu erkennen. Schließt man eine Reaktion an diesen Positionen aus, so ist eine Substitution an den Atomen 6, 4 oder 9 zu erwarten. Bei dem Isomerenpaar (2a, 6a–2a, 6b) sind die Silylreste soweit wie möglich voneinander entfernt (6-Bindungen), wodurch das Molekül eine längliche Form erhält. Bei einer Substitution an den Atomen 4 oder 9 liegen dagegen zwischen den Resten nur vier Bindungen. Diese vier Isomeren haben eine kugelförmige Gestalt, was sich auf die physikalischen Eigenschaften auswirken wird. Berücksichtigt man das statistische Verhältnis von 4:2, sollte die Fraktion von 50% den Verbindungen (2a, 4a–2a, 4b), (2a, 9a–2a, 9b) und die von 33% den Substanzen (2a, 6a–2a, 6b) entsprechen. Die Massenspektren beider Fraktionen sind gleich. Eine Zuordnung ist anhand der NMR-Spektren möglich. Dazu eignen sich die Signale der Methylprotonen an den Brückenkopf-Atomen. Wie schon beim me₄Ad(SiMe₃) 25 festgestellt wurde, wird durch den sterischen Einfluß der –Si(CH₃)₃ Gruppe das Signal der benachbarten ≡Si–CH₃ Gruppe um $\Delta\tau = 0,05$ ppm zu Tieffeld verschoben. Durch die Einführung einer zweiten me₃Si-Gruppe sollte man je nach Lage der Substituenten unterschiedliche Verschiebungen der Methylprotonen 1, 3, 5, 7 erwarten, je nachdem, ob sie dem sterischen Einfluß einer oder zweier –SiMe₃-Gruppen unterliegen. Das NMR-Spektrum der Fraktion 50% zeigt in diesem Bereich drei Signale mit einem Verhältnis von 1:2:1, wobei das mittlere Dublettcharakter erkennen läßt. Das Signal bei $\tau = 9,63$ ppm entspricht einer zweifach abgeschirmten Methylgruppe (3) (Abb. 5), das schwach aufgespaltete bei $\tau = 9,71$ ppm zwei einfach abgeschirmten Gruppen (1 u. 5), während das bei $\tau = 9,78$ ppm (7) keinen Einfluß einer SiMe₃-Gruppe zeigt. Es erscheint daher in ähnlicher Lage wie das Signal der Methylgruppen im me₄Ad 1. Diese Aufspaltung der Brückenkopfmethylprotonen ist nur bei den Isomeren (2,4–2,9) möglich.

Im Bereich der Methylenprotonen zwischen $\tau = 10,07$ ppm bis $\tau = 10,51$ ppm erkennt man die erwartete unsymmetrische Verteilung sich überlagernder AB-

Spektren und Einzelbanden verschiedener Intensitäten. Die Breite der Signale verdeutlicht die im Gerüst möglichen W-Kopplungen. Daß es sich bei dieser Fraktion um ein Gemisch handelt, erkennt man am Aussehen der Banden der tertiären Wasserstoffatome. Diese stehen entweder axial-axial oder axial-äquatorial zu einem Sechsring des Adamantangerüsts; bei $\tau = 10,82$ ppm und $\tau = 10,84$ ppm sieht man deshalb zwei Banden unterschiedlicher Intensität. Das Signal bei $\tau = 9,84$ ppm entspricht in seiner chemischen Verschiebung und seiner Intensität den beiden SiMe_3 -Gruppen.

Die Fraktion von 33% läßt sich selbst nach mehrmaliger gaschromatographischer Trennung nicht völlig rein erhalten. Aus Änderungen der NMR-Spektren verschiedener Teilfraktionen sind die erwarteten Produkte zu erkennen. Im Bereich der Methylprotonen erscheinen zwei Signale mit einem relativen Intensitätsverhältnis 2:3. Die Signale bei $\tau = 9,72$ ppm entsprechen den Methylprotonen 1, 3, 5, 7, die bei einer Substitution an den C-Atomen 2 und 6 gleiche chemische Umgebung erhalten, wobei jede einzelne dem Einfluß nur einer me_3Si -Gruppe unterliegt (Abb. 6). Die SiMe_3 -Substituen-

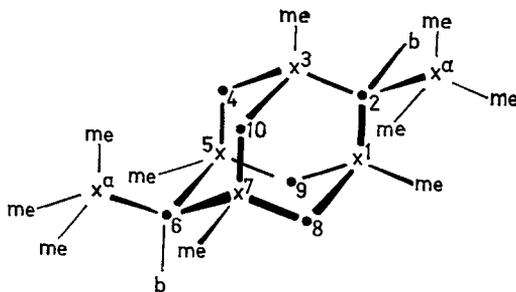
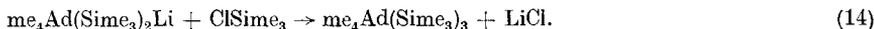
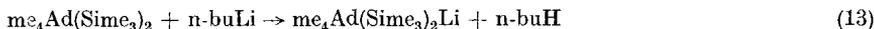


Abb. 6 Beispiel eines 1,3,5,7-Tetrasilaadamantans mit zwei SiMe_3 -Gruppen an den Gerüst-C-Atomen 2a–6a. Weitere Möglichkeit: 2a–6b

ten ergeben das Signal bei $\tau = 9,84$ ppm. Der Methylgruppenbereich wird durch vier breite Banden charakterisiert (10,15 ppm, 10,23 ppm, 10,29 ppm, 10,37 ppm), die nicht zugeordnet werden können (AB-Aufspaltung, W-Kopplungen). Die tertiären Protonen sind chemisch äquivalent und ergeben ein breites Signal (W-Kopplungen) bei $\tau = 10,82$ ppm.

2. Umsetzung von $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ **29** mit *n*-BuLi und ClSiMe_3

Da ein Isomergemisch des $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ **29** für die Reaktion zur Verfügung stand, konnte lediglich untersucht werden, ob eine weitere Lithinierung bzw. Silylierung möglich ist. Diese erfolgt nach Gl. (13) u. (14)



30

Gaschromatographisch ließ sich das nicht umgesetzte $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_2$ **29** abtrennen (35%). Nach der massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde $\text{me}_4\text{Ad}(\text{SiMe}_3)_3$ **30** gebildet. Im NMR-Spektrum des Gemisches sind zwischen $\tau = 9,63$ und $\tau = 9,65$ ppm die Signale von $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ Protonen sichtbar, die durch zwei $-\text{SiMe}_3$ -Gruppen beeinflusst werden, zwischen $\tau = 9,72$ und $\tau = 9,73$ ppm solche, die nur dem Einfluß eines SiMe_3 -Substituenten

unterliegen. Bei $\tau = 9,78$ ppm erscheinen die Signale von $\equiv\text{Si}-\text{me}$ Protonen, die denen im me_4Ad **1** entsprechen. Am Modell lassen sich alle diese Möglichkeiten der Abschirmung der Brückenkopfmethylgruppen beim Einführen von drei $-\text{Si}\text{me}_3$ -Gruppen an C-Atomen des Gerüsts veranschaulichen. Die Sime_3 -Protonen ergeben das Signal bei $\tau = 9,84$ ppm. Die CH_2 -Protonen am Gerüst erkennt man an der Breite und Vielzahl der Banden unterschiedlicher Intensität zwischen $\tau = 10,12$ ppm und $\tau = 10,53$ ppm; die tertiären Protonen an ihrer charakteristischen chemischen Verschiebung zu Hochfeld bei $\tau = 10,83$ ppm.

Setzt man das Gemisch von $\text{me}_4\text{Ad}(\text{Si}\text{me}_3)_3$ **30** weiter mit *n*-BuLi und ClSime_3 um, so entstehen zu 40% Verbindungen mit Molgewichten um 544 ($\text{Si}_8\text{C}_{22}\text{H}_{56}$). Einzelsubstanzen konnten nicht isoliert werden. Da die drei Silylreste den Zugang zu den Gerüst-Methylen-Protonen weitgehend unterbinden, dürfte das Produktgemisch hauptsächlich seitenkettensubstituierte Derivate enthalten.

VIII. Experimentelle Einzelheiten

Alle Reaktionen wurden unter Schutzgas (N_2) in ausgeheizten Glasapparaturen durchgeführt, die über einen Rückflußkühler und eine Kühlfalle mit einer Vakuumpumpe verbunden waren. Alle Lösungsmittel wurden mit LiAlH_4 oder P_2O_5 getrocknet und unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt.

1. Bromierung des H_4Ad **4** zu Br_4Ad **3**. 4 g H_4Ad **4** (0,02 Mol) werden in 40 ml CCl_4 gelöst (100 ml Zweihalskolben, Rückflußkühler, Tropftrichter, Magnetrührer) und bei 20°C innerhalb einer Stunde 14 g Br_2 (0,09 Mol) (gelöst in 20 ml CCl_4) zugegeben, wobei das entstehende HBr -Gas in einer Kühlfalle ausgefrenen wird (fl. N_2). Anschließend wird noch 8 h gerührt und dann das überschüssige Brom mit dem Lösungsmittel abkondensiert. Der verbleibende Rückstand wird bei $130^\circ\text{C}/0,1$ Torr sublimiert. Man erhält 9,8 g Br_4Ad **3**, Ausbeute: 95%.

Tabelle 9 Schmelzpunkte

Verbindung	Schmelzpunkt ($^\circ\text{C}$)
3 Br_4Ad	346 ($\pm 1,5$)
10 me_3JAd	133 ($\pm 1,0$) ^{a)}
17 $\text{me}_3\text{ClAd}(\text{Si}\text{me}_3)$	75 ($\pm 1,5$) ^{b)}
18 $\text{me}_3\text{ClAd}[\text{Si}\text{me}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$	103 ($\pm 0,5$) ^{b)}
21 me_4AdBr_2	114 ($\pm 0,5$)
25 $\text{me}_4\text{Ad}(\text{Si}\text{me}_3)$	31 ($\pm 0,5$)
26 $\text{me}_4\text{Ad}[\text{Si}\text{me}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$	82 ($\pm 0,5$)
28 $\text{me}_4\text{Ad}(\text{Si}\text{me}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\text{me}_3)$	41 ($\pm 0,5$)

a) Gelbfärbung und teilweise Zersetzung der Schmelze an der Luft;

b) Enantiomeregemisch

Alle dargestellten brückenkopf-substituierten 1,3,5,7-Tetrasiladamantane mit Carbosilansseitenketten sind ölige Flüssigkeiten.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem „Mikroskop Thermopan“ (Kofler Mikroheiztisch) der Firma C. Reichert, Wien, bestimmt.

2. Jodierung des me_3HAD **11** zu me_3JAd **10**. In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Schüttbirne (für J_2) und Magnetrührer werden 2,42 g me_3HAD **11** (0,01 Mol) in 20 ml CCl_4 gelöst und bei 20°C innerhalb von 8 h portionsweise 2,6 g Jod zugegeben. Das entstehende HJ -Gas kondensiert man in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle, in die nach beendeter Reaktion alle in Ölpumpenvakuum flüchtigen Bestandteile destilliert werden. Der verbleibende Rückstand wird bei $60^\circ\text{C}/0,1$ Torr sublimiert. Ausbeute 3,5 g me_3JAd **10** (96%).

3. Photobromierung des $\text{me}_4\text{Ad 1}$ zu me_4AdBr_2 **21**. 2,56 g $\text{me}_4\text{Ad 1}$ (0,01 Mol) werden in 40 ml CCl_4 gelöst (100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Magnetrührer), mit 3 g Brom versetzt und mit einer Hg-Hochdrucklampe (Original Hanau TQ 700) von außen bestrahlt. Das entstehende HBr-Gas wird in einer Kühlfalle mit flüssigem N_2 ausgefroren. Die Reaktionslösung wird in Abständen von 24 h $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dabei wird jeweils eine geringe Menge Br_2 (0,5 g) neu zugesetzt. Nach 14 Tagen wurde die Reaktion unterbrochen (etwa 50–60% Umsatz nach NMR-Spektren), alle flüchtigen Bestandteile in die Kühlfalle kondensiert und bei $30^\circ\text{C}/0,1$ Torr $\text{me}_4\text{Ad 1}$ aus dem verbleibenden Rückstand absublimiert. Bei der weiteren Sublimation erhält man neben einer Zwischenfraktion bei $60^\circ\text{C}/0,1$ Torr 1,6 g me_4AdBr_2 **21** (39%).

4. Reaktionen zwischen $\text{Br}_4\text{Ad 3}$ und $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Sime}_3$). In einem 50 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Magnetrührer und „Quickfit“ mit Silicongummimembran werden 0,516 g (1 mMol) $\text{Br}_4\text{Ad 3}$ vorgelegt. Zur genauen Dosierung werden alle flüssigen Reagenzien mit Spritzen nach Durchstechen des Silicongummiverschlusses zugetropft. Außerdem wird so das Einschleppen von Schliffett in die Reaktionslösungen vermieden. Die vorgelegte Ausgangsverbindung schlemt man in 4 ml Lösungsmittel (Tab. 5) auf – nur teilweise löslich in Äther oder Pentan – versetzt mit 6 ml 1 m $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_2\text{R}$ -Lösung und gibt 0,6 ml TMEDA zu. Die Mischung wird 10 min gerührt, dann entnimmt man eine NMR-Probe und schmilzt das Röhrchen ab. Die Reaktionen können so spektroskopisch verfolgt werden. Es ist wichtig, vor jeder Messung alle festen Bestandteile in den Kopf des $^1\text{H-NMR}$ -Röhrchens zu zentrifugieren, den man zu diesem Zweck aus dickwandigem Glas anfertigt läßt.

Bei den Reaktionen I und II (Tab. 5) werden nach 5–7 Tagen nur noch Spuren der Lithiumverbindungen (CH_2Li -Resonanz) beobachtet, bei III nach 8 Tagen. Die Reaktionsmischungen werden dann jeweils unter N_2 -Atmosphäre filtriert, die Rückstände mit Pentan oder Äther ausgewaschen und bei $130^\circ\text{C}/0,1$ Torr sublimiert, um unumgesetztes $\text{Br}_4\text{Ad 3}$ zu bestimmen. Bei I und II wird keine Ausgangssubstanz zurückgewonnen, bei III ungefähr 50%.

Die flüssigen Phasen hydrolysiert man mit verdünnter H_2SO_4 , trocknet mit geglühtem Na_2SO_4 und zieht alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab. Das Abkondensieren erfolgt bereits in einer Sublimationsapparatur, in der man anschließend durch langsame Temperaturerhöhung die Rückstände kondensiert oder sublimiert. Dabei scheiden sich viskose Flüssigkeiten am Kühlfinger ab, welche jeweils abgenommen und spektroskopisch vermessen werden. Zur Reinigung der Fraktionen um $80^\circ\text{C}/0,1$ Torr bringt man ungefähr 20 mg Substanz (gelöst in Pentan) auf eine mit einer 1 mm Schicht Kieselgel G nach Stahl (Merck 7731) belegten $20 \cdot 20$ cm Glasplatte auf. Als Laufmittel benutzt man ein Äther-Pentan-Gemisch (1:5). Zur Markierung bringt man eine analoge $5 \cdot 20$ cm Platte nach erfolgter Wanderung des Lösungsmittels in eine J_2 -Atmosphäre, wodurch verschiedene Zonen sichtbar werden. Die vergleichbaren Bereiche der großen Platte kratzt man ab, extrahiert mit CCl_4 und zieht das Lösungsmittel ab.

5. Reaktionen zwischen me_3XAd , $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ und ClSime_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). In einem länglichen, schlenkgefäßartigen 30 ml Zweihalsreaktionsgefäß mit Rückflußkühler, „Quickfit“ mit Silicongummimembran und Magnetrührer versetzt man 1 mMol me_3XAd mit 2 ml Pentan. Dazu tropft man bei 20°C aus einer Spritze nach Durchstechen des Gummiverschlusses 1,5 ml einer 1 m Lösung von $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ in Pentan und aus einer weiteren Spritze 0,14 ml TMEDA. Nach dem Durchmischen entnimmt man mit einer Spritze eine NMR-Probe, welche abgeschmolzen wird. Die Reaktionen werden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bis zum Verschwinden der 1,3,5,7-Tetrasiladaman-tanresonanzen verfolgt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Proben kurzzeitig einer erhöhten Temperatur bei den Messungen ausgesetzt sind (Varian 60 MHz-Gerät, Probenkopf 36°C), während die Reaktionslösungen bei 20°C gehalten werden. Nach 4–6 h gibt man bei 0°C tropfenweise 0,2 ml ClSime_3 zu und rührt unter langsamen Schmelzen des Eisbades über Nacht.

Die Reaktionslösungen können mit verdünnter H_2SO_4 hydrolytisch aufgearbeitet und danach kondensiert oder gaschromatographisch getrennt werden. Um eine Siloxanbildung zu vermeiden, zieht man besser im Ölpumpenvakuum alle bis 30°C flüchtigen Substanzen in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle, nimmt in Pentan auf und filtriert ausfallende Lithiumhalogenide ab. Nach Abziehen

des Lösungsmittels kondensiert oder sublimiert man bei 100°C/0,1 Torr die Produkte aus dem verbleibenden Rückstand. Massenspektren ergeben einen Überblick über die Verteilung der gebildeten Verbindungen (Tab. 6). Die Substanzgemische können gaschromatographisch weiter aufgetrennt werden: Temperatur: 220°C; Trägergas: Helium; Säulenabmessung: Länge 6 m, Querschnitt 1 cm; Füllmaterial: Silicongummi SE 52, 5% auf Kieselgur (Perkin Elmer). Bei präparativen Trennungen in diesem Temperaturbereich ist mit Substanzverlusten zwischen 20 und 40% zu rechnen, wie aus Vergleichsmessungen mit me_4As **1** ermittelt wurde. Diese Werte sind in Tab. 6 berücksichtigt.

6. Reaktionen zwischen me_3ClAd **8**, $n\text{-buLi}$ und ClSime_2R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$). In einem 30 ml Reaktionsgefäß löst man 0,277 g (1 mMol) me_3ClAd **8** in 2 ml Hexan und tropft bei 20°C 0,75 ml einer 1,5 m $n\text{-buLi}$ /Hexan-Lösung und 0,12 ml TMEDA zu. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer abgefüllten Probe zeigt nach 20–30 min das me_3ClAdLi . Die Reaktionslösung wird bei 0°C mit 1,5 mMol ClSime_3 oder 1,5 mMol $\text{ClSime}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ versetzt und unter langsamen Auftauen des Eisbades 10 h gerührt. Anschließend kondensiert man alle bis 30°C im Ölpumpenvakuum flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle, nimmt in Pentan auf und filtriert vom ausfallenden Lithiumhalogenid ab. Die Pentanphase wird eingeeengt. Bei –78°C fallen die Verbindungen **17** und **18** aus (weiß und kristallin). Ausbeute: $\text{me}_3\text{ClAd}(\text{Sime}_3)$ **17** 264 mg = 76%; $\text{me}_3\text{ClAd}[\text{Sime}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]$ **18** 320 mg = 78%.

7. Reaktionen zwischen me_3JAd **10** und $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{Sime}_3$). In einem 30 ml Reaktionsgefäß löst man 0,368 g (1 mMol) me_3JAd **10** in 2 ml Pentan und tropft bei 20°C 1,2 ml 1 m $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_2\text{R}$ /Pentan-Lösung und 0,12 ml TMEDA zu. Nach 8 h hydrolysiert man bei 0°C mit verdünnter H_2SO_4 , trocknet die Pentanphase mit geglühtem Na_2SO_4 und trennt am Gaschromatograph. Ausbeute: 90% (Verluste am Gaschromatograph berücksichtigt).

8. Reaktionen von **13** und **26** mit HBr und anschließende Umsetzung mit $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$. 1 mMol von **13** bzw. **26** werden in 2 ml Pentan gelöst, die Reaktionsmischung mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend 1,5 mMol HBr aufkondensiert. Dann wechselt man das N_2 -Kühlbad gegen ein Methanol-Trockeneis-Bad aus, rührt eine Stunde, erwärmt auf 20°C und zieht alle im Ölpumpenvakuum flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle ab und löst den Rückstand in Pentan. Das bromierte Produkt ist $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch rein. Nun tropft man bei –30°C 1,2 ml 1 m $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ /Pentan-Lösung zu und rührt über Nacht unter langsamen Auftauen des Kühlbades. Die Reaktionsmischung wird mit verdünnter H_2SO_4 hydrolysiert, die organische Phase mit geglühtem Na_2SO_4 getrocknet und gaschromatographisch getrennt. Ausbeuten: ~90% (Verluste am Gaschromatograph berücksichtigt).

9. Reaktionen zwischen me_4Ad **1**, $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ und ClSime_3 . Man löst 0,256 g (1 mMol) me_4Ad **1** in 2 ml Pentan und tropft bei 20°C 1,5 ml 1 m $\text{LiCH}_2\text{-Sime}_3$ /Pentan-Lösung und 0,13 ml TMEDA zu. Bei 20°C ist nach 3 Tagen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Bildung eines ummetallierten Produkts (CHLi -Resonanz) zu beobachten. Bei 0°C werden 0,2 ml ClSime_3 zugesetzt und 10 h gerührt. Nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile (20°C/0,1 Torr) löst man in Pentan, filtriert und trennt am Gaschromatographen.

10. Metallierung von **1** bzw. **25** oder **29** mit $n\text{-buLi}$ und Umsetzungen mit ClSime_2R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Sime}_3$). In einem 30 ml Reaktionsgefäß löst man 1 mMol der zu lithinierenden Substanz in 2 ml Hexan. Dazu tropft man bei 25°C 1,5 mMol $n\text{-buLi}$ /Hexanlösung und 0,12 ml TMEDA. Anschließend rührt man 3–4 h bei 45°C, wobei sich die Lösung gelborange färbt. Dilithinierte Zwischenprodukte können $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet werden (Tab. 1). Danach versetzt man bei 0°C mit ClSime_3 (oder einer anderen Cl-Si -Komponente) und rührt über Nacht unter langsamen Auftauen des Eisbades. Man zieht alle bis 20°C in Ölpumpenvakuum flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle, löst in Pentan und filtriert. Die Pentanphase wird gaschromatographisch getrennt.

Dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung. Die Bayer AG, Leverkusen und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim (Harz) unterstützten uns mit Chemikalien. Herrn DOMNICK danken wir für die NMR-Aufnahmen, Herrn Dr. SCHEER für die massenspektrometrische Untersuchung.

Literatur

- [1] 68. Mitt. G. FRITZ u. U. FINKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **430**, 137 (1977).
- [2] G. FRITZ, *Top. Current Chemistry* **50**, 43 (1974).
- [3] G. FRITZ, *Fortschr. Chem. Forsch.* **4**, 459 (1963); G. FRITZ u. G. MARQUARDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **404**, 1 (1974).
- [4] G. FRITZ u. J. MAAS, unveröffentlicht. Diss. J. MAAS, Karlsruhe 1972.
- [5] G. FRITZ, J. GROBE u. D. KUMMER, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **7**, 349 (1965); G. FRITZ, W. KÖNIG u. H. SCHEER, *Z. anorg. allg. Chem.* **377**, 240 (1970).
- [6] A. L. SMITH u. H. A. CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 3345 (1961).
- [7] L. C. FRYE, J. M. KLOSOWSKI u. D. R. WEYENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6379 (1970); U. S. Patent 3, 631, 195 (1971).
- [8] G. FRITZ u. J. NEUTZNER, unveröffentlicht.
- [9] L. C. FRYE u. J. M. KLOSOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 7186 (1972).
- [10] L. H. SOMMER, *Stereochemistry, Mechanism, and Silicon*, Mac Grow-Hill, New York 1965.
- [11] G. D. HOMER u. L. H. SOMMER, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7700 (1973); *J. Organomet. Chem.* **49**, C 13 (1973).
- [12] G. FRITZ, M. BERNDT u. R. HUBER, *Z. anorg. allg. Chem.* **391**, 219 (1972).
- [13] G. FRITZ, H. KÖHLER u. D. KUMMER, *Z. anorg. allg. Chem.* **374**, 54 (1970).

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. FRITZ und Dr. K. KREILEIN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ.,
D-7500 Karlsruhe, Englerstr. 11