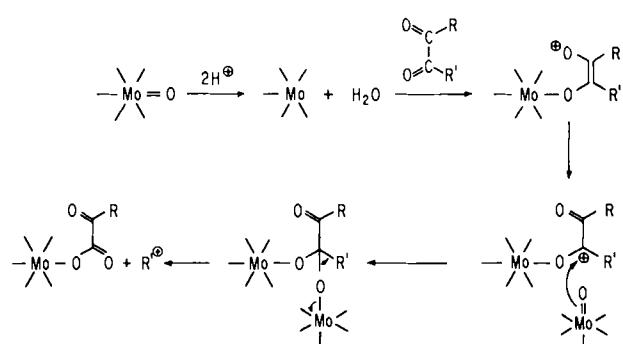


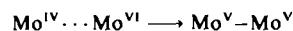
überbrückt sind. Auf diese Weise entsteht ein cyclisches tiafarförmiges Grundgerüst  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8]^0$ . Die Mo-Mo-Abstände innerhalb des Ringes sind abwechselnd kurz und lang (mit Durchschnittswerten von 2.578 bzw. 3.287 Å). Jedes der Mo-Mo-Paare mit kurzem Abstand ist von zwei Oxo- und jedes der Mo-Mo-Paare mit langem Abstand von zwei Methoxygruppen überbrückt. Die Methoxygruppen weisen vom Mo<sub>8</sub>-Ring weg, während die Oxogruppen in den vom Ring gebildeten Hohlraum ragen. Die Mo-Mo-Bindungslänge von 2.578 Å ist charakteristisch für Mo<sup>V</sup>-d<sup>1</sup>-Zentren in überbrückten zweikernigen Komplexen mit direkter Mo-Mo-Wechselwirkung<sup>[11]</sup> und erklärt den beobachteten Diamagnetismus von **8** als Konsequenz starker magnetischer Kopplung.

Besonders hervorzuheben an der Struktur von **8** ist, daß der Hohlraum der cyclischen Einheit  $[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8]^0$  von einer Oxalatgruppe  $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$  besetzt ist. Jedes Sauerstoffatom der Oxalatgruppe überbrückt zwei der weiter voneinander entfernten Mo-Zentren. Die Oxalatgruppe, die acht Mo-Zentren und die acht terminalen Oxogruppen bilden eine planare Einheit  $[\text{Mo}_8\text{O}_8(\text{C}_2\text{O}_4)]^{22-}$  (die maximale Abweichung von der besten Ebene durch alle Atome beträgt 0.02 Å). Die C-O-Abstände der Oxalat-Einheit sind deutlich verschieden (C1-O1 1.25(2), C1-O2 1.37(2) Å). Dies legt nahe, daß die C1-O1-Bindungen Mehrfachbindungscharakter haben.



Schema 1.

Die Synthese eines Mo<sup>V</sup>-Oxalat-Clusters aus Polyoxomolybdat(vi) und Rhodizonsäure zeigt, daß in diesem Fall die wohldokumentierte Carbonyl-Insertion mit einer Spaltung des Liganden und mit Redoxprozessen gekoppelt ist. Der Mechanismus dieser Reaktion ist bisher nicht im Detail bekannt. Vermutlich verläuft der Prozeß über aufeinanderfolgende Zweielektronenübergänge und kationische Zwischenstufen (siehe Schema 1). Da mehrkernige Mo-Cluster an der Reaktion beteiligt sind, liegen die formal vierwertigen Mo-Zentren, die im Verlauf der Elektronentransferschritte gebildet werden, in unmittelbarer Nachbarschaft zu oxidierten Mo<sup>VI</sup>-Zentren, und es ist eine rasche Komproportionierung zu erwarten:



Der Mechanismus erfordert die Bildung organischer Kationen, von deren Stabilität es abhängt, ob das Oxalat-Derivat isoliert werden kann. Während α-Glyoxal und Phenanthrenchinon die einfachen Insertionsprodukte **2** bzw. **3** ergeben, zerfallen Chloranilsäure **6** und Rhodizonsäure **7** unter Bildung der Oxalat-Derivate **4** bzw. **8**. Wie erwartet, fördert eine effiziente Stabilisierung der kationischen Abgangsgruppe die Bildung von Oxalatkomplexen. Beispielsweise reagiert Di-tert-butylglyoxal (2,2,5,5-Tetra-

methyl-3,4-hexandion) mit dem Molybdat **5** in 70% Ausbeute zum Komplex **8**. Momentan untersuchen wir, wie sich die Variation der Substituenten derartiger α-Diketone auf die Produkte der Carbonyl-Insertion in Oxometallat-Gerüste auswirkt.

Eingegangen am 27. Juni 1988 [Z 2828]

- [1] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science (Washington, DC)* 228 (1986) 533.
- [2] M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York 1983.
- [3] E. M. McCarron III, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6179.
- [4] T.-C. Hsieh, S. N. Shaikh, J. Zubieto, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4079.
- [5] R. D. Adams, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 491; R. D. Adams, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 256.
- [6] V. W. Day, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5973.
- [7] S. Liu, S. N. Shaikh, J. Zubieto, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [8] H. Knözinger, *Adv. Catal.* 25 (1976) 184.
- [9] 0.766 g (4.63 mmol) Rhodizonsäure **7** werden zu einer Suspension von 2.00 g (0.93 mmol) des Komplexes **5** in 50 mL MeOH gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird die grüne Lösung filtriert, und das Solvens wird im Vakuum entfernt. Das resultierende grüne Öl wird in Methanol gelöst und die Lösung vorsichtig mit Ether überschichtet. Nach acht Tagen haben sich hellgrüne Kristalle gebildet; Ausbeute: 25% **8**.
- [10] Kristalldaten:  $\text{C}_{42}\text{H}_{96}\text{N}_2\text{O}_{28}\text{Mo}_8$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.720(2)$ ,  $b = 13.450(2)$ ,  $c = 13.476(2)$  Å,  $\alpha = 73.28(1)$ ,  $\beta = 80.83(1)$ ,  $\gamma = 79.92(1)$ °,  $V = 1819.8(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ . 2215 Reflexe mit  $F_0 > 6\sigma(F_0)$  ( $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) wurden zur Strukturlösung herangezogen und verfeinert;  $R = 0.0486$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53330, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] B. Spivack, Z. Dori, *Coord. Chem. Rev.* 17 (1975) 99, zit. Lit.

## Reduktive Oligomerisierung von 1,2-Di-tert-butyl-1,1,2,2-tetrachlorsilan: Das Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octasilan- und das Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilan-System\*\*

Von Yoshio Kabe\*, Mutsumi Kuroda, Yoshihiro Honda, Osamu Yamashita, Takeshi Kawase und Satoru Masamune\*

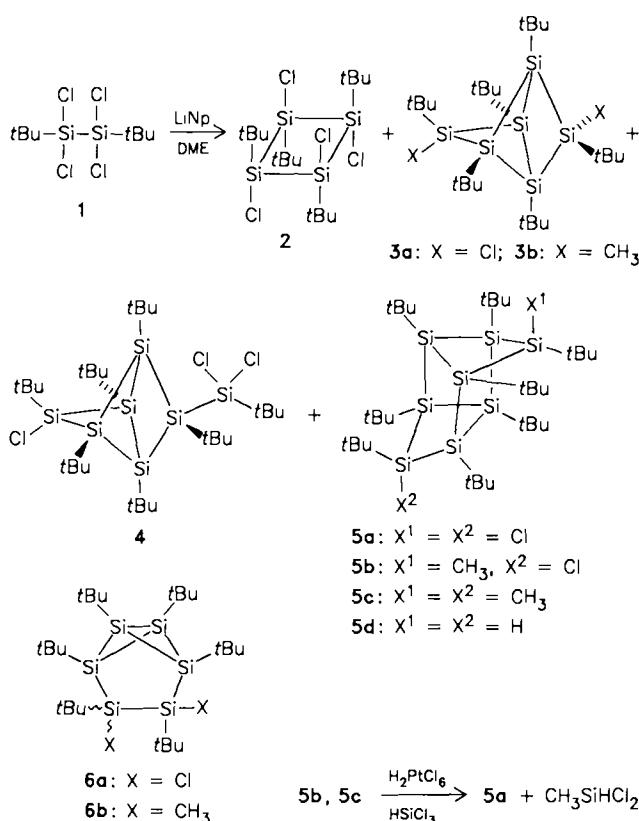
Zahlreiche neuere Veröffentlichungen belegen das Interesse an den theoretischen und synthetischen Aspekten gespannter polycyclischer Verbindungen<sup>[1,2]</sup>. Der glückliche Aufbau des Bicyclo[1.1.0]tetrasilinan-Systems<sup>[2a-e]</sup> legt es nahe, daß Trichlorsilane ( $\text{RSiCl}_3$ ) und 1,1,2,2-Tetrachlorsilane ( $\text{RSiCl}_2 - \text{SiCl}_2\text{R}$ ) mit geeigneten Liganden R als Vorläufer neuer Polycyclen dienen könnten, auch von Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{RSi})_{2n}$ . Wir beschreiben hier erste Untersuchungen zur reduktiven Oligomerisierung von 1,2-Di-tert-butyl-1,1,2,2-tetrachlorsilan **1**<sup>[3]</sup>, die in bisher einzigartiger und in mancher Hinsicht unerwarteter Weise zu Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilan- und Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octasilan-Derivaten führen<sup>[4]</sup>. In der nachfolgenden Kurzmitteilung werden wichtige Aspekte der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie dieser Ringe aufgezeigt<sup>[5]</sup>.

[\*] Dr. Y. Kabe, M. Kuroda, Dr. Y. Honda, Dr. O. Yamashita  
Institute for Fundamental Research and  
Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation  
Ichikai-machi Haga-gun, Tochigi 321-34 (Japan)

Prof. Dr. S. Masamune, Dr. T. Kawase  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[\*\*] Der am MIT durchgeführte Teil dieser Arbeit wurde durch die National Science Foundation (USA) gefördert.

Umsetzung von 1 mit einer 1.2 M Lösung von Naphthalinlithium (LiNp) in Dimethoxyethan (DME) ergab nach 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit vom Molverhältnis LiNp/1 unterschiedliche Produkte. So lieferte die Reduktion von 1 mit 2.5 Äquivalenten LiNp nach der Trennung durch fraktionierende Kristallisation die vier Verbindungen 2 ( $t\text{Bu}_4\text{Si}_4\text{Cl}_4$ , 8–20% Ausbeute), 3a ( $t\text{Bu}_6\text{Si}_6\text{Cl}_2$ , 4%), 4 ( $t\text{Bu}_6\text{Si}_6\text{Cl}-t\text{BuSiCl}_2$ , 6%) und 5a ( $t\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{Cl}_2$ , 6%). Dagegen führte die Erhöhung des LiNp/1-Verhältnisses auf 5/1 nach chromatographischer Produkttrennung an einer Silicagel-Säule zu 3b ( $t\text{Bu}_6\text{Si}_6\text{Me}_2$ ), 5b ( $t\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{MeCl}$ ) und 5c ( $t\text{Bu}_8\text{Si}_8\text{Me}_2$ )<sup>[6]</sup> in 12% Gesamtausbeute. Die Summenformeln und die in Klammern angegebenen Zusammensetzungen der Verbindungen resultieren aus den Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Schema 1 und Tabelle 1).



Schema 1. Bei 5b-d ist die sterische Anordnung nicht gesichert.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren von **2** weisen auf einen symmetrischen Aufbau des Moleküls hin. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß **2** in all-*trans*-Konfiguration vorliegt, und schließt die all-*cis*- und die *cis-trans-cis*-Anordnung aus<sup>[6]</sup>.

Da das Fehlen der inzwischen wohlbekannten spektralen und chemischen Eigenschaften von Disilenen die Abwesenheit von Si-Si-Doppelbindungen sowohl in **3a** als auch in **3b** anzeigen, müssen beide Verbindungen aufgrund ihrer Zusammensetzung tricyclische Gerüste haben. Beide Si<sub>6</sub>-Spezies weisen anstelle von sechs nur drei Signale für die <sup>29</sup>Si-Kerne und für die *tert*-Butylprotonen auf. Durch diese Molekülsymmetrie werden die Strukturvorschläge eindeutig auf **3a** und **3b** oder **6a** und **6b** begrenzt. Allerdings sind die letztgenannten beiden Vorschläge nicht mit der bekannten Chemie des Bicyclo[1.1.0]tetrasilan-Systems vereinbar<sup>[2a]</sup>, so daß **3a** und **3b** das Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexasilan-Gerüst haben müssen und als Dichlor- bzw. Dimethyl-Derivat vorliegen. **3b** wird offensichtlich beim Einsatz

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften von **2**, **3a**, **3b**, **4**, **5a**, **5b**, **5c** und **5d**.  $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^{13}\text{C}$ -NMR (67.9 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $^{29}\text{Si}$ -NMR (53.7 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

**2:**  $\text{Fp} = 214^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.30$  (s, 36 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 26.59$  (s), 28.41 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = 19.20$ ;  $\text{MS}$  (EI, 20 eV): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Si}_4\text{Cl}_4$   $m/z$  480.0648, gef. 480.0654

**3a:**  $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.28$  (s, 18 H), 1.39 (s, 18 H), 1.44 (s, 18 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 23.46$  (s), 23.87 (s), 27.69 (s), 29.34 (q), 33.77 (q), 33.92 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -58.27$ , -53.00, 75.74; MS (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Si}_6\text{Cl}_2$  m/z 580.2218, gef. 580.2242

**3b:**  $\text{Fp} = 208^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.87$  (s, 6 H), 1.33 (s, 18 H), 1.34 (s, 1 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 1.04$  (q), 30.99 (q), 31.03 (s), 33.70 (s), 34.32 (q), 34.41 (q), 34.82 (s);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -59.21$ , -39.83, 54.25; MS (EI, 20 eV): ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}$ ,  $m/z$  540.3311, gef. 540.3310

**4: Fp > 300°C;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.23$  (s, 9 H), 1.35 (s, 9 H), 1.38 (s, 9 H), 1.41 (s, 9 H), 1.45 (s, 9 H), 1.47 (s, 9 H), 1.51 (s, 9 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 22.06$  (s), 22.24 (s), 24.12 (s), 25.05 (s), 25.40 (s), 26.38 (s), 27.08 (q), 27.69 (s), 29.89 (q), 33.91 (q), 34.30 (q), 34.32 (q), 34.45 (q), 34.65 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -61.02$ , -51.53, -51.09, -32.63, 37.71, 43.39, 75.42; MS (EI, 20 eV): ber. für  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Si}_3\text{Cl}_3$ ;  $m/z$  700.2380, ref. 700.2369**

**5a:**  $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.39$  (s, 18 H), 1.47 (s, 18 H), 1.48 (s, 18 H), 1.50 (s, 18 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 26.10$  (s), 26.15 (s), 26.81 (s), 27.18 (s), 29.53 (q), 32.71 (q), 33.79 (q), 34.69 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -41.99$ , -20.78, 8.11, 53.06; MS (EI, 79 eV): ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ;  $m/z$  750.3166, gef. 750.3184

**5b:**  $\text{Fp} = 261^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.78$  (s, 3 H), 1.27 (s, 9 H), 1.37 (s, 9 H), 1.38 (s, 9 H), 1.43 (s, 9 H), 1.44 (s, 9 H), 1.52 (s, 9 H), 1.53 (s, 18 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -3.37$  (q), 21.78 (s), 25.90 (s), 26.11 (s), 26.16 (s), 26.37 (s), 26.65 (s), 26.94 (s), 27.05 (s), 29.82 (q), 30.78 (q), 32.86 (q), 32.94 (q), 34.11 (q), 34.90 (q), 35.00 (q), 36.85 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -41.15$ , -37.42, -21.84, -16.04, 6.30, 10.50, 12.96, 50.68;  $\text{MS}$  (EI, 20 eV): ber. für  $\text{C}_{33}\text{H}_{75}\text{Si}_8\text{Cl}$   $m/z$  730.3731, gef. 730.3742

**5c:**  $\mathbf{Fp} > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.83$  (s, 6 H), 1.31 (s, 18 H), 1.42 (s, 18 H), 1.44 (s, 18 H), 1.48 (s, 18 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = -2.95$  (q), 21.76 (s), 26.05 (s), 26.27 (s), 26.55 (s), 31.06 (q), 33.10 (q), 34.16 (q), 35.22 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -36.12$ , -17.19, 8.09, 8.79; MS (EI, 20 eV): ber. für  $\text{C}_{34}\text{H}_{78}\text{Si}_8$   $m/z$  710.4258, gef. 710.4247

**5d:**  $\text{Fp} > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.34$  (s, 18 H), 1.39 (s, 18 H), 1.48 (s, 18 H), 1.52 (s, 18 H), 4.45 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 21.28$  (s), 24.50 (s), 24.59 (s), 25.28 (s), 31.60 (q), 32.90 (q), 32.96 (q), 33.95 (q);  $^{29}\text{Si-NMR}$ :  $\delta = -39.71, -25.63, -17.14, 9.90$ ;  $\text{MS}$  (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Si}_5$   $m/z$  682.3945, gef. 682.3936

größerer Mengen des Reduktionsmittels in Gegenwart des Lösungsmittels DME auf Kosten von **3a** erhalten. Es ist bekannt, daß Silyl-Anionen mit DME zu Methyl-Derivaten reagieren<sup>[9]</sup>:

Die Struktur von 4 ist durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> (Abb. 1) gesichert. Wahrscheinlich wird 4 aus 3a gebildet. Das durch Reduktion von 3a resultierende Anion greift vermutlich 1 an, wobei es zu einer SiSi-Bindungsspaltung und einer Eliminierung eines Silyl-Anions anstelle eines Chlorid-Ions kommt.

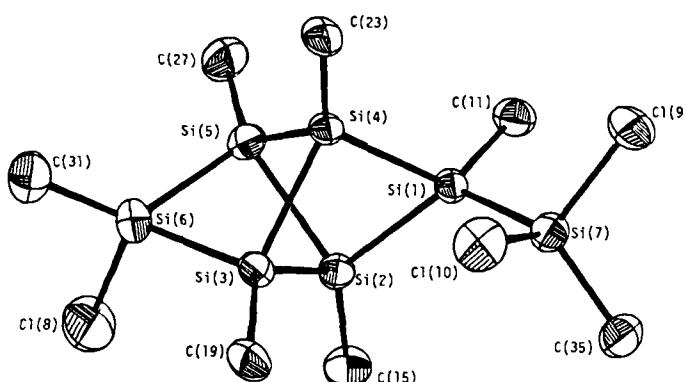
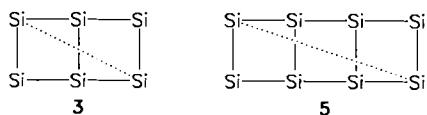


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, ohne H-Atome; die *tert*-Butylgruppen sind jeweils nur durch ein C-Atom repräsentiert). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Si-Si-Bindungs-längen (Standardabweichungen) [Å]: Si1-Si2 2.366, Si1-Si4 2.370(2), Si1-Si7 2.384, Si2-Si3 2.364(2), Si2-Si5 2.407(2), Si3-Si4 2.392(2), Si3-Si6 2.351(2), Si4-Si5 2.389(2), Si5-Si6 2.345(2).



Durch Benkeser-Reaktion, die unter  $H_2PtCl_6$ -Katalyse gezielt zum Me/Cl-Austausch mit  $HSiCl_3$  führt<sup>[11]</sup>, werden Sb und Sc quantitativ in **5a** umgewandelt. Umsetzung von **5a** mit LiNp in Toluol (anstelle von DME) liefert nach Protolyse **5d**. Diese chemische Beweisführung lässt wenig Zweifel daran, daß die Verbindungen **5a**–**5d** das gleiche Si<sub>8</sub>-Gerüst haben. Deshalb vermag die Ermittlung der Molekülstruktur von **5a** durch Röntgenbeugung (Abb. 2)<sup>[10]</sup> den Aufbau aller Verbindungen **5** zu sichern. Zudem sind diese Strukturen mit den aus den NMR-Daten (Tabelle 1) abgeleiteten Symmetrien in Einklang.

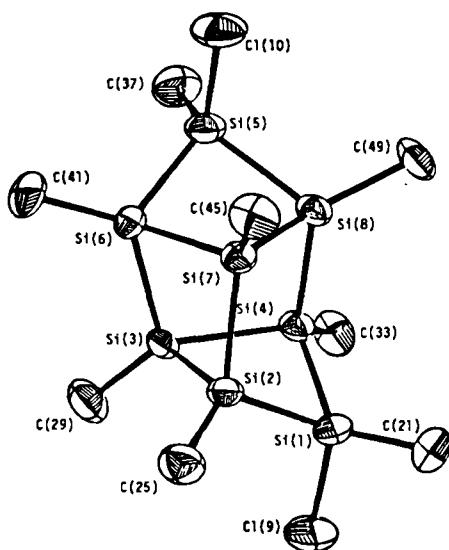


Abb. 2. Struktur von **5a** im Kristall (ORTEP, ohne H-Atome; die *tert*-Butylgruppen sind jeweils nur durch ein C-Atom repräsentiert). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wegen des Vorliegens von zwei (enantiomeren) Molekülen in der asymmetrischen Einheit sind jeweils zwei SiSi-Bindungslängen (Standardabweichungen) [Å] für die einander entsprechenden Bindungen angeführt: Si1-Si2 2.335(2), 2.337(2), Si5-Si6 2.335(2), 2.342(2), Si1-Si4 2.371(2), 2.383(2), Si5-Si8 2.370(2), 2.371(2), Si2-Si3 2.376(2), 2.375(2), Si6-Si7 2.378(2), 2.377(2), Si2-Si7 2.395(2), 2.393(2), Si3-Si6 2.393(2), 2.397(2), Si3-Si4 2.438(2), 2.452(2), Si7-Si8 2.447(2), 2.445(2), Si4-Si8 2.362(2), 2.363(2).

Die Struktursicherung macht auch die Bildung dieser Produkte verständlich. Der letzte Schritt zu den tri- und tetracyclischen Systemen, eine intramolekulare Ringschlußreaktion, ist durch gestrichelte Linien in den Gerüsten von **3** und **5** angedeutet. Bisher gibt es keinen Hinweis auf das Vorliegen auch nur geringster Mengen an Octasilacuban<sup>[12]</sup> und Hexasilaprisman-Derivaten unter den Reduktionsprodukten von **1**.

Es ist anzumerken, daß das Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexan-Gerüst interessanterweise häufig bei anorganischen Polycyclen anzutreffen ist<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 5. Juli 1988 [Z 2848]

Rauk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2564; e) P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; Spiro[2.2]pentasilane: f) P. Boudjouk, R. Sooriyakumaran, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 777; Bicyclo[2.2.0]hexasilane: g) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *ibid.* 1987, 1316; theoretische Behandlung einiger  $(SiH)_{2n}$ -Systeme: h) A. Sax, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 98 (1986) 634; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 651; i) D. A. Clabo, H. F. Schaffer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4344; j) B. F. Yates, D. A. Clabo, H. F. Schaffer, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 421; k) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60; l) A. F. Sax, J. Kalcher, *ibid.* 1987, 809.

[3] Verbindung **1** wurde durch reduktive Kupplung von käuflichem *tert*-Butylchloridphenylsilan zu 1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetraphenylsilan und nachfolgenden  $AlCl_3$ -katalysierten Ph/Cl-Austausch erhalten. **1** und **2** wurden auch von Prof. R. West dargestellt (persönliche Mitteilung).

[4] Während (Carbo)Tricyclo[2.2.0.0<sup>2,5</sup>]hexan-Derivate beschrieben werden sind [J. A. Uliana, *Diss. Abstr. Int. B* 37 (10) (1977) 5099], ist das (Carbo)Tetracyclo[3.3.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,6</sup>]octan-System offensichtlich unbekannt.

[5] M. Kuroda, Y. Kabe, M. Hashimoto, S. Masamune, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) Nr. 12.

[6] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** wurden durch Kristallisation aus DME in einen Handschuhkasten erhalten. **2**: Orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 13.057(2)$ ,  $b = 14.854(2)$ ,  $c = 13.698(2)$  Å,  $V = 2656$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.20$  g cm<sup>-3</sup>, 1433 gemessene Reflexe [ $2\theta \leq 63^\circ$ ,  $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$ ] (Rigaku-Vierkreisdiffraktometer,  $CuK\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418$  Å). Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden (MULTAN 80) [7]. Die großen Schweratome (Si, Cl) lieferten eine zufriedenstellende Lösung für das Si-Gerüst. Allerdings führte die starke Fehlordnung der *tert*-Butylgruppen nur zu einer mäßigen Qualität der Verfeinerung [8].

[7] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson: *MULTAN 80, a system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data*, University of York (England) und Louvain-la-Neuve (Belgien), 1980.

[8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53324, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] D. Wittenberg, D. Aoki, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5933.

[10] Zur Durchführung siehe [6]. **4**: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 22.517(4)$ ,  $b = 14.448(2)$ ,  $c = 12.485(2)$  Å,  $\beta = 90.47(1)^\circ$ ,  $V = 4061$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.15$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , 4824 gemessene Reflexe,  $R = 0.0633$ . **5a**: Triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 11.502(2)$ ,  $b = 40.484(8)$ ,  $c = 11.219(1)$  Å,  $\alpha = 87.51(3)$ ,  $\beta = 119.10(1)$ ,  $\gamma = 95.54(3)^\circ$ ,  $V = 4543$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.10$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , 10771 gemessene Reflexe,  $R = 0.0741$  [8].

[11] a) K. R. Beck, R. A. Benkeser, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) P35; b) R. West, *Abstr. Int. Symp. Organosilicon Chem. 5th Karlsruhe* (1978) 132; c) E. Hengge, W. Peter, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) C22.

[12] Anmerkung der Redaktion: Nach Einreichung dieser Arbeit erschien eine Mitteilung über die Synthese eines Octasilacubans: H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshima, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1083.

[13] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1.

## <sup>29</sup>Si-<sup>29</sup>Si-Fernkopplungen in gespannten cyclischen Polysilanen\*\*

Von **Mutsumi Kuroda**, **Yoshio Kabe\***,  
**Masayuki Hashimoto** und **Satoru Masamune\***

Da durch <sup>13</sup>C-2D-INADEQUATE-NMR-Spektroskopie aufgezeigt werden kann, wie die Kohlenstoffatome in einem Molekül miteinander verknüpft sind, hat diese Technik breite Anwendung bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen gefunden<sup>[1]</sup>. Sie ist dann außerordent-

[\*] Dr. Y. Kabe, M. Kuroda, Dr. M. Hashimoto  
Institute for Fundamental Research and  
Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation  
Ichikai-machi Haga-gun, Tochigi 321-34 (Japan)  
Prof. Dr. S. Masamune  
Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139 (USA)

[\*\*] Der am MIT durchgeführte Teil dieser Arbeit wurde durch die National Science Foundation (USA) gefördert. Den Mitarbeitern der Jeol Ltd. danken wir für die wertvolle technische Unterstützung.