

## Lithium-fluorsilanolate – Bausteine ketten- und ringförmiger Siloxane

Uwe Klingebiel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 18. Februar 1981

Kaliumhydroxid reagiert mit Difluorsilanen des Typs  $R-SiF_2-R'$  (1–4:  $R = R' = CMe_3$ ,  $NC_2H_5(SiMe_3)$ ,  $N-iC_3H_7(SiMe_3)$ ;  $R = CMe_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ) unter Bildung der Fluorsilanole  $R-FSiOH-R'$  (7–10). Aus  $[(Me_3Si)_2N]_2SiF_2$  (6) und KOH entsteht unter zusätzlicher 1,3-Silylgruppenwanderung das Siloxan 16. 7–10 reagieren mit Butyllithium zu den Lithium-fluorsilanolaten 11–14. Die Reaktion dieser Lithiumsalze mit Halogensilanen führt zu den halogenfunktionellen Siloxanen 15, 17–21. Lithiiertes 16 (22) wird von Fluorsilanen am Stickstoff substituiert (23–25). Die cyclischen Siloxane 26–28 werden bei thermischer LiF-Abspaltung aus 11 und 12 erhalten. Dilithiiertes Di-*tert*-butyldisilanol reagiert mit 15 zu 2,2,4,6-Tetra-*tert*-butyl-4,6-diphenylcyclotrisiloxan (29).

### Lithium Fluorosilanolates – Units of Chain and Ring Siloxanes

Potassium hydroxide reacts with difluorosilanes  $R-SiF_2-R'$  (1–4:  $R = R' = CMe_3$ ,  $NC_2H_5(SiMe_3)$ ,  $N-iC_3H_7(SiMe_3)$ ;  $R = CMe_3$ ,  $R' = C_6H_5$ ) to give the fluorosilanols  $R-FSiOH-R'$  (7–10). The siloxane 16 is obtained in the reaction of  $[(Me_3Si)_2N]_2SiF_2$  (6) with KOH via a 1,3-silyl group migration. 7–10 react with butyllithium to give the lithium fluorosilanolates 11–14. The reaction of these lithium salts with halogensilanes leads to the formation of the halogen functional siloxanes 15, 17–21. Lithiated 16 (22) is substituted by fluorosilanes at the nitrogen (23–25). The cyclic siloxanes 26–28 are formed by thermal LiF elimination from 11 and 12. Dilithiated di-*tert*-butyldisilanol reacts with 15 to give 2,2,4,6-tetra-*tert*-butyl-4,6-diphenylcyclotrisiloxane (29).

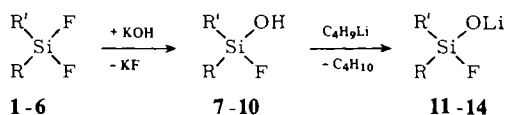
Die Kondensation von Silanolen, den Hydrolyseprodukten der Halogensilane, ist eine nützliche Methode zur Synthese ketten- und ringförmiger Siloxane. Die Isolierung der Silanole  $R_3Si-OH$  und Silandiole  $R_2Si(OH)_2$  erfordert für kleine organische Substituenten R das Arbeiten im strikt neutralen Medium<sup>1)</sup>. Mit zunehmender Substituentengröße steigt jedoch die Stabilität der Silanole, bis schließlich die Kondensation unterbleibt oder nur unter äußerst drastischen Bedingungen erzwungen werden kann<sup>2)</sup>. Die Hydrolyse difunktioneller Organodihalogenilane sollte über die Verbindungen  $R_2Si(OH)Hal$  verlaufen, die bisher nicht isoliert werden konnten.

### Ergebnisse und Diskussion

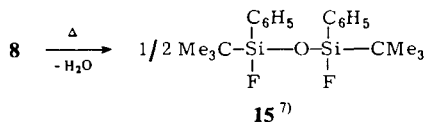
Das Verhalten der Fluorsilane unterscheidet sich aufgrund der hohen Si–F-Bindungsenergie (586 kJ/mol) wesentlich von dem anderer Halogensilane. Mit Aminen re-

agieren sie z. B. unter Adduktbildung, mit Lithiumsalzen primärer Amine hingegen zu stabilen Aminofluorsilanen<sup>3,4)</sup>.

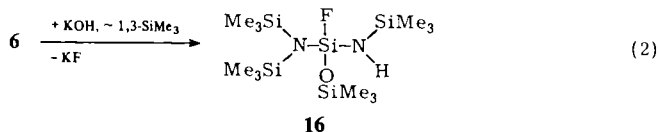
Auf der Suche nach einem geeigneten Synthesebaustein zum stufenweisen Aufbau acyclischer und cyclischer Siloxane lag es daher nahe, die Reaktion von Fluorsilanen mit KOH zu untersuchen<sup>5)</sup>. Im Molverhältnis 1 : 1 sollten die Difluorsilane **1–6** Fluorsilanole liefern, die aufgrund der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl- bzw. Trimethylsilylaminogruppen wie bei anderen Systemen<sup>2,6)</sup> relativ stabil sein dürften. Bei der Reaktion von Di-*tert*-butyldifluorsilan (**1**) mit KOH gelang auf diesem Weg erstmalig die Darstellung des Fluorsilanols **7**<sup>5)</sup>. Analog reagieren die Difluorsilane **2–4** zu **8–10**. Jedoch verringert sich die Stabilität der Fluorsilanole mit abnehmender Größe der Organyl- bzw. Amins substituenten. Beim Destillieren kondensiert **8** z. B. zum Disiloxan **15**<sup>7)</sup>.



(1)



|                              | R  | R'   |                  | R  | R'   |
|------------------------------|--|--|------------------|--|--|
| <b>1, 7<sup>5)</sup>, 11</b> | CM <sub>3</sub>  | CM <sub>3</sub>  | <b>4, 10, 14</b> | $\begin{array}{c} \text{i-C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{i-C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ |
| <b>2, 8, 12</b>              | CM <sub>3</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | <b>5</b>         | $\begin{array}{c} \text{CMe}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$           | $\begin{array}{c} \text{CMe}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$           |
| <b>3, 9, 13</b>              | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ | <b>6</b>         | $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  | $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  |



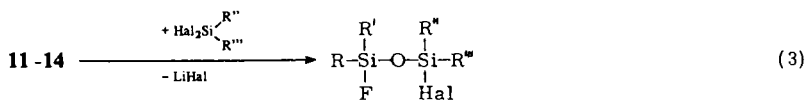
(2)

**7–10** wurden daher in Lösung weiter umgesetzt. Versuche, Bis[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]fluorsilanol zu synthetisieren, führten nicht zum gewünschten Ergebnis: Das Difluorsilan **5** zeigt selbst bei mehrtägigem Rühren unter Rückfluß in konzentrierter Natron- oder Kalilauge keine merkliche Tendenz zur Reaktion und war selbst gegen geschmolzenes KOH stabil.

Hingegen verläuft die Reaktion des Bis[bis(trimethylsilyl)amino]difluorsilans<sup>8)</sup> (**6**) mit KOH exotherm unter Bildung des Siloxans **16**. Diese formale 1,3-Silylgruppenwan-

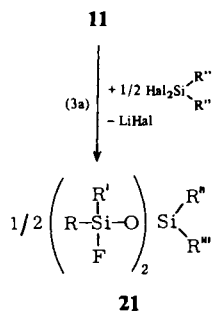
derung zum elektronegativeren Substituenten wurde bereits an ähnlichen Systemen beobachtet<sup>9)</sup>. Die Wanderung der Silylgruppe eines  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ -Substituenten ist im Vergleich zur Silylgruppe eines  $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NR}$ -Substituenten ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) aufgrund des Elektronenabflusses vom Stickstoff zur zweiten Silylgruppe erleichtert<sup>9)</sup>.

Mit Butyllithium reagieren **7–10** zu den in Lösung beständigen Lithium-fluorsilanolaten **11<sup>5)</sup>–14**, die in Umsetzungen mit Halogensilanen den stufenweisen Aufbau von halogenfunktionellen Siloxanen ermöglichen (**15, 17–21**).

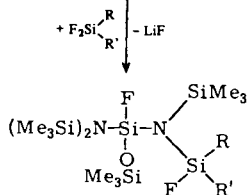


**15, 17-20**

|           | R   | R'  | R''                    | R''' | Hal |
|-----------|---|---|------------------------|------|-----|
| <b>17</b> | $\text{CMe}_3$  | $\text{CMe}_3$  | Me                     | Me   | Cl  |
| <b>18</b> | $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$   | $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$   | $\text{C}_6\text{H}_5$ | F    | F   |
| <b>19</b> | $\begin{matrix} i-\text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} i-\text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$ | Me                     | Me   | F   |
| <b>20</b> | $\begin{matrix} i-\text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} i-\text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$ | $\text{C}_6\text{H}_5$ | F    | F   |
| <b>21</b> | $\text{CMe}_3$  | $\text{CMe}_3$  | Me                     | Me   |     |



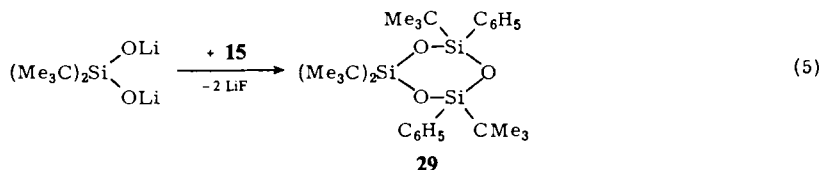
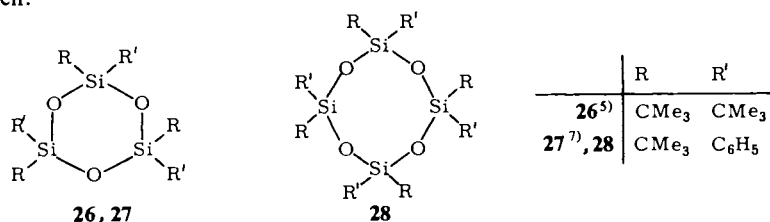
**22**



|           | R  | R'                     |
|-----------|----|------------------------|
| <b>23</b> | Me | Me                     |
| <b>24</b> | F  | Me                     |
| <b>25</b> | F  | $\text{C}_6\text{H}_5$ |

Wird **16** zu **22** lithiiert, so ist nach  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahmen von **22** in verschiedenen Lösungsmitteln eine Konkurrenz des Lithium-Ions und der Silylgruppen um den elektronegativeren Sauerstoffsubstituenten zu diskutieren. Der Angriff einer neu hinzutretenden Fluorsilylgruppe erfolgt jeweils am Stickstoffatom unter Bildung von **23–25**. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von **24** und **25** zeigen die  $\text{SiF}_2$ -Gruppe aufgrund der Chiralität des Moleküls als AB-Typ ( $^2J_{\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{B}} = 40 \text{ Hz}$ ).

Die thermische LiF-Abspaltung aus **11** und **12** führt zur Bildung der cyclischen Trisiloxane **26**<sup>5)</sup> und **27**<sup>7)</sup>. Aus **12** konnte zusätzlich das cyclische Tetrasiloxan **28** isoliert werden.



Ein weiterer Zugang zu cyclischen Siloxanen ist, wie die Synthese von **29** zeigt, die Reaktion halogenfunktioneller Siloxane mit lithiierten Disilanolen.

Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des *Landes Niedersachsen* und des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Prof. E. Niecke, Bielefeld, danke ich für einen Teil der <sup>29</sup>Si-Messungen.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: CH 5-Spektrometer der Firma Varian MAT, Angabe der Peaks >5% bis Basispeak. – <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Bruker 60 E-Kernresonanzgerät, 30proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TMS und C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> intern. – <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren: Bruker HX 8 sowie Varian FT 80 Kernresonanzgeräte, 50proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, TMS intern.

*Fluorsilanole 8–10 und Fluorsiloxan 16*: 0.10 mol der entsprechenden Fluorsilane werden in 150 ml *n*-Hexan mit 0.10 mol KOH versetzt und ca. 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird vom verbliebenen KOH (0–10%) sowie ausgefallenen KF abfiltriert. **16** wird destillativ gereinigt, **8–10** werden in Lösung weiter verarbeitet.

*1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-fluor-3,3,3-trimethyl-1-[(trimethylsilyl)amino]disiloxan (16)*: Sdp. 70 °C/0.01 Torr, Ausb. 32 g (85%). – MS (rel. Int. %): *m/e* = 384 (3) M<sup>+</sup>, 369 (100) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. – IR: 3400 cm<sup>-1</sup> ν(NH). – <sup>1</sup>H-NMR (30proz. in Benzol, TMS int.): δ = 0.13 SiMe<sub>3</sub>, 0.19 SiMe<sub>3</sub>, 0.26 N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*J*<sub>HF</sub> = 1.1 Hz). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = 47.8. – <sup>29</sup>Si-NMR (70proz. in Benzol, C<sub>6</sub>F<sub>6</sub>, TMS int.): δ = –63.8 SiF (*J*<sub>SiF</sub> = 222.1 Hz), 3.74 N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3.92 SiMe<sub>3</sub>, 9.73 SiMe<sub>3</sub>. C<sub>12</sub>H<sub>37</sub>FN<sub>2</sub>OSi<sub>5</sub> (384.9) Ber. C 37.45 H 9.69 Gef. C 37.21 H 9.53

*Fluorsiloxane 15, 17–25*: 0.10 mol der Silanole **7–10** bzw. des Fluorsiloxans **16** werden unter Rühren bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (**8** und **9** wurden zur Verhinderung einer *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Substitution mit CMe<sub>3</sub>Li lithiiert) versetzt. Nach beendeter Butan-(Isobutan-)Abspaltung wird die erhaltene Aufschlämmung portionsweise zu 0.10 mol (bei **21** zu 50 mmol) der jeweiligen Halogensilane gegeben. **17–25** entstehen in exothermer Reaktion und werden destillativ gereinigt. **23** und **24** kristallisieren nach der Destillation aus.

*1,1-Di-tert-butyl-3-chlor-1-fluor-3,3-dimethyldisiloxan (17)*: Sdp. 30°C/0.01 Torr, Ausb. 22.6 g (84%). – MS:  $m/e = 270$  (2)  $M^+$ , 213 (17)  $[M - C_4H_9]^+$ , 171 (100). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.52$  SiMe<sub>2</sub>, 1.06 SiCMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 0.8$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 5.80$ . –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -14.31$  SiF ( $J_{SiF} = 313.55$  Hz), 4.79 SiMe<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>ClFOSi<sub>2</sub> (270.9) Ber. C 44.33 H 8.93 Gef. C 44.19 H 9.15

*1,1,3-Trifluor-3,3-bis[ethyl(trimethylsilyl)amino]-1-phenyldisiloxan (18)*: Sdp. 115°C/0.01 Torr, Ausb. 32 g (75%). – MS:  $m/e = 438$  (24)  $M^+$ , 423 (100)  $[M - CH_3]^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.15$  SiMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 0.8$  Hz), 1.08 CCH<sub>3</sub>, 2.97 NCH<sub>2</sub>, 7.6 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 25.92$  SiF<sub>2</sub>, 36.73 SiF. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -74.73$  SiF<sub>2</sub> ( $J_{SiF_2} = 256.0$  Hz),  $-60.53$  SiF ( $J_{SiF} = 227.5$  Hz), 7.66 SiMe<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>4</sub> (438.8) Ber. C 43.80 H 7.59 Gef. C 43.62 H 7.39

*1,3-Difluor-1,1-bis(isopropyl(trimethylsilyl)amino)-3,3-dimethyldisiloxan (19)*: Sdp. 66°C/0.01 Torr, Ausb. 32 g (80%). – MS:  $m/e = 400$  (6)  $M^+$ , 385 (27)  $[M - CH_3]^+$ , 343 (39), 327 (100)  $[M - SiMe_3]^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.19$  SiMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 0.6$  Hz), 0.26 FSiMe<sub>2</sub> ( $J_{HF} = 6.3$  Hz), 1.25 CMe<sub>2</sub>, 3.56 FSiNCH ( $J_{HF} = 1.2$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 33.77$  OSiFMe<sub>2</sub>, 44.53 NSiF.

C<sub>14</sub>H<sub>38</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>4</sub> (400.8) Ber. C 41.95 H 9.56 Gef. C 42.10 H 9.83

*1,1,3-Trifluor-3,3-bis(isopropyl(trimethylsilyl)amino)-1-phenyldisiloxan (20)*: Sdp. 108°C/0.01 Torr, Ausb. 30 g (65%). – MS:  $m/e = 466$  (13)  $M^+$ , 451 (62)  $[M - CH_3]^+$ , 408 (47), 393 (100)  $[M - SiMe_3]^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.19$  SiMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 0.6$  Hz), 1.25 CMe<sub>2</sub>, 3.57 NCH, 7.5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 26.8$  SiF<sub>2</sub>, 45.4 SiF. –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -74.96$  SiF<sub>2</sub> ( $J_{SiF} = 255.7$  Hz),  $-60.33$  SiF ( $J_{SiF} = 237.7$  Hz), 4.69 SiMe<sub>3</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>4</sub> (466.9) Ber. C 46.31 H 7.99 Gef. C 46.15 H 8.00

*1,1,5,5-Tetra-tert-butyl-1,5-difluor-3,3-dimethyltrisiloxan (21)*: Sdp. 79°C/0.01 Torr, Ausb. 14 g (68%). – MS:  $m/e = 355$  (76)  $[M - C_4H_9]^+$ , 314 (75), 271 (78), 230 (100). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.24$  SiMe<sub>2</sub>, 1.06 SiCMe<sub>3</sub> ( $J_{HF} = 1.0$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 6.33$ . –  $^{29}Si$ -NMR:  $\delta = -16.32$  SiF ( $J_{SiF} = 311.6$  Hz), 13.7 SiMe<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>42</sub>F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (412.8) Ber. C 52.38 H 10.20 Gef. 52.42 H 10.31

*1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-fluor-1-[(fluordimethylsilyl)(trimethylsilyl)amino]-3,3,3-trimethyldisiloxan (23)*: Sdp. 90°C/0.01 Torr, Schmp. 95°C, Ausb. 40 g (88%). – MS:  $m/e = 446$  (21)  $[M - CH_3]^+$ , 358 (18)  $[M - SiMe_4, - Me]^+$ , 354 (100)  $[M - SiMe_4, - F]^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.21$  SiMe<sub>3</sub>, 0.24 SiMe<sub>3</sub>, 0.26 N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.34 FSiMe<sub>2</sub> ( $J_{HF} = 7.5$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 33.60$  FSiMe<sub>2</sub>, 53.55 FSi.

C<sub>14</sub>H<sub>42</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>6</sub> (461.0) Ber. C 36.47 H 9.18 Gef. C 36.26 H 8.98

*1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-[(difluormethylsilyl)(trimethylsilyl)amino]-1-fluor-3,3,3-trimethyldisiloxan (24)*: Sdp. 120°C/0.01 Torr, Schmp. 71°C, Ausb. 33 g (72%). – MS:  $m/e = 449$  (33)  $[M - CH_3]^+$ , 357 (100)  $[M - F, - SiMe_4]^+$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.22$  SiMe<sub>3</sub>, 0.25 SiMe<sub>3</sub>, 0.27 N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.41 F<sub>2</sub>SiMe ( $J_{HF} = 5$  Hz). –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 43.9$  SiF<sub>A(B)}</sub>, 44.9 SiF<sub>B(A)}</sub> ( $J_{FF} = 40$  Hz), 52.73 FSi.

C<sub>13</sub>H<sub>39</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>6</sub> (464.9) Ber. C 33.58 H 8.45 Gef. C 33.72 H 8.57

*1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1-[(difluorphenylsilyl)(trimethylsilyl)amino]-1-fluor-3,3,3-trimethyldisiloxan (25)*: Sdp. 120°C/0.01 Torr, Ausb. 48 g (90%). – MS:  $m/e = 512$  (55)  $[M - CH_3]^+$ , 420 (100). –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0.15$  SiMe<sub>3</sub>, 0.27–0.24 3(SiMe<sub>3</sub>), 7.5 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. –  $^{19}F$ -NMR:  $\delta = 35.67$  SiF<sub>A(B)}</sub> ( $J_{FSiNSiF_{A(B)}} = 4$  Hz), 41.48 SiF<sub>B(A)}</sub> ( $J_{FAF_B} = 40$  Hz), 53.27 SiF.

C<sub>18</sub>H<sub>41</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OSi<sub>6</sub> (527.1) Ber. C 39.96 H 7.64 Gef. C 40.14 H 7.89

**2,4,6,8-Tetra-tert-butyl-2,4,6,8-tetraphenylcyclotetrasiloxan (28):** Die Lösung von 0.10 mol **12** in 150 ml *n*-Hexan wird mit 50 ml THF versetzt und 2 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Anschließend wird auf etwa die Hälfte eingeeengt, wobei **28** ausfällt. Es wird aus Aceton umkristallisiert. **27**<sup>7)</sup> bleibt in Lösung und kann aus *n*-Hexan umkristallisiert werden. Schmp. > 350 °C. – MS: *m/e* = 697 (1) [M – CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 655 (100) [M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (713.2) Ber. C 67.36 H 7.91 Gef. C 67.53 H 8.13

**2,2,4,6-Tetra-tert-butyl-4,6-diphenylcyclotrisiloxan (29):** 50 mmol (CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> werden mit 0.10 mol *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li (15proz. in *n*-Hexan) lithiiert. Nach ca. 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird die Aufschlämmung mit 50 mmol **15**<sup>7)</sup> in 50 ml THF versetzt und erneut 1 h erhitzt. Nach Entfernen der Lösungsmittel und nicht reagiertem (CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> wird **29** durch Sublimation bei 110 °C/0.01 Torr rein gewonnen. Schmp. 135 °C, Ausb. 7.6 g (30%). – MS: *m/e* = 514 (1) M<sup>+</sup>, 457 (100) [M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>.

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> (514.9) Ber. C 33.63 H 9.00 Gef. C 33.91 H 9.24

<sup>1)</sup> I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems I, Wiley-Interscience, London 1970.

<sup>2)</sup> M. Weidenbruch, H. Pesel und D. V. Hieu, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 31 (1980).

<sup>3)</sup> U. Wannagat, H. Bürger und F. Höfler, Monatsh. Chem. **99**, 1198 (1968).

<sup>4)</sup> U. Klingebiel und A. Meller, Chem. Ber. **109**, 2430 (1976); Z. Anorg. Allg. Chem. **430**, 234 (1977).

<sup>5)</sup> U. Klingebiel, Angew. Chem., im Druck.

<sup>6)</sup> D. H. Harris und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. Libr. **2**, 13 (1976).

<sup>7)</sup> D. Bentmann und U. Klingebiel, J. Fluorine Chem. **15**, 519 (1980).

<sup>8)</sup> U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **76**, 497 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 446 (1964).

<sup>9)</sup> U. Klingebiel und J. Neemann, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1155 (1980); W. Clegg, U. Klingebiel, C. Krampe und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 275 (1980).