

Carbosiloxandendrimere mit terminalen SiH-Bindungen

Roy Buschbeck, Helga Sachse, Heinrich Lang *

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Eingegangen am 21 Juni 2004; akzeptiert am 30 August 2004

Zusammenfassung

Ein effizienter Zugang zu Carbosiloxandendrimern mit endständigen SiH-Bindungen ist durch die Verwendung der Alkohole $\text{HOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n$ (**4a**: $n = 1$, **4b**: $n = 2$, **4c**: $n = 3$), welche durch die Hydrosilylierung von $\text{MeCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**) mit den Chlorsilanen $\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ (**2a**: $n = 1$, **2b**: $n = 2$, **2c**: $n = 3$) und anschließender Hydrierung mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ zugänglich sind, gegeben. Ausgehend von **4a–4c** lassen sich Carbosiloxandendrimere der 1. bis 3. Generation darstellen. Zur Synthese von Dendrimern der 1. Generation wird $\text{Me}_{4-m}\text{SiCl}_m$ (**5a**: $m = 1$, **5b**: $m = 2$, **5c**: $m = 3$, **5d**: $m = 4$) mit den entsprechenden Mengen an **4a–4c** in Gegenwart von NEt_3 als Base zur Reaktion gebracht. Die Dendrimere $\text{Me}_{4-m}\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n]_m$ ($n = 1$: **6a**, $m = 1$; **6b**, $m = 2$; **6c**, $m = 3$; **6d**, $m = 4$. $n = 2$: **7a**, $m = 1$; **7b**, $m = 2$; **7c**, $m = 3$; **7d**, $m = 4$. $n = 3$: **8a**, $m = 3$; **8b**, $m = 4$) werden dabei in sehr guter Ausbeute erhalten. Carbosiloxandendrimere der 2 und 3. Generation mit MeSiO_3 - bzw. SiO_4 -Kernen lassen sich durch die Reaktion von $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (**9**), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (**11**), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**13**) bzw. $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2)_3$ (**15**) mit **4a** bzw. **4b** unter analogen Reaktionsbedingungen darstellen. Dabei fallen $\text{MeSi}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_3$ (**10**), $\text{MeSi}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n]_2]_3$ (**12a**: $n = 1$, **12b**: $n = 2$), $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_2]_4$ (**14**) und $\text{MeSi}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n]_2]_3$ (**16**) als farblose Öle an.

Die Verbindungen **3**, **4**, **6–8**, **10**, **12**, **14** und **16** wurden durch die Elementaranalyse, spektroskopisch (IR, NMR) sowie teilweise massenspektrometrisch (ESI-TOF) charakterisiert.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Abstract

An efficient method for the preparation of carbosiloxane dendrimers with end-grafted SiH-bonds is given by using the alcohols $\text{HOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n$ (**4a**: $n = 1$, **4b**: $n = 2$, **4c**: $n = 3$), which themselves are accessible by the hydrosilylation of $\text{MeCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**) with the chlorosilanes $\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ (**2a**: $n = 1$, **2b**: $n = 2$, **2c**: $n = 3$) and hydrogenation of the latter species with $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Alcohols **4a–4c** can be used as starting materials for the preparation of carbosiloxane dendrimers of the 1st–3rd generation. For the synthesis of the 1st generation dendrimers, $\text{Me}_{4-m}\text{SiCl}_m$ (**5a**: $m = 1$, **5b**: $m = 2$, **5c**: $m = 3$, **5d**: $m = 4$) is reacted with **4a–4c** in presence of NEt_3 as base. The dendritic molecules $\text{Me}_{4-m}\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n]_m$ ($n = 1$: **6a**, $m = 1$; **6b**, $m = 2$; **6c**, $m = 3$; **6d**, $m = 4$. $n = 2$: **7a**, $m = 1$; **7b**, $m = 2$; **7c**, $m = 3$; **7d**, $m = 4$. $n = 3$: **8a**, $m = 3$; **8b**, $m = 4$) are thereby obtained in excellent yield. Carbosiloxane dendrimers of the 2nd and 3rd generation with a MeSiO_3 - or SiO_4 -core can be isolated from the reaction of $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (**9**), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (**11**), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ (**13**) and $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl})_2)_3$ (**15**) with **4a** or **4b**, respectively, under similar reaction conditions. Thereby $\text{MeSi}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_3$ (**10**), $\text{MeSi}[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n]_2]_3$ (**12a**, $n = 1$; **12b**, $n = 2$),

* Corresponding author. Tel.: +49 371 531 1673; fax: +49 371 531 1833.

E-mail address: heinrich.lang@chemie.tu-chemnitz.de (H. Lang).

Si[OCH₂CH₂CH₂SiMe[OCH(Me)(CH₂)₄SiMe₂H]₂]₄ (**14**) and MeSi[OCH₂CH₂CH₂SiMe[OCH₂CH₂CH₂SiMe₂OCH(Me)(CH₂)₄SiMe_{3-n}H_n]₂]₃ (**16**) are formed as colourless oils.

Compounds **3**, **4**, **6–8**, **10**, **12**, **14** and **16** were characterised by elemental analysis as well as spectroscopic (IR, NMR) and mass spectrometric (ESI-TOF) studies.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

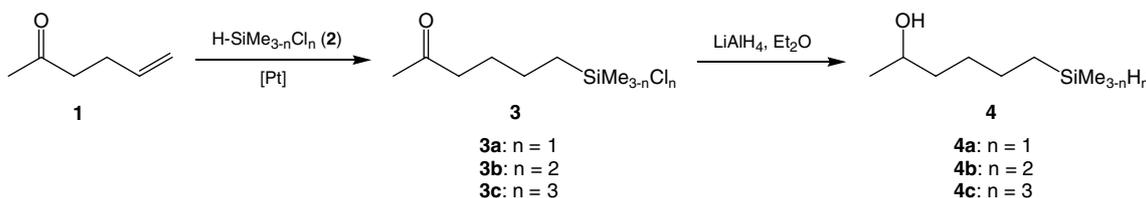
Schlüsselwörter: Alcoholysis; Carbosiloxane dendrimers; Chlorosilanes; Silanes; Hydrosilylation; Platinic acid

1. Einleitung

Carbosilan- und Siloxandendrimere stellen eine gut untersuchte Verbindungsklasse dar [1]. Im Gegensatz dazu ist über Carbosiloxandendrimere bisher nur spärlich berichtet worden, obwohl sie durch wiederholende Alkoholse-Hydrosilylierungs-Sequenzen recht einfach zugänglich sind [2,3]. Die vielfältige Modifizierung von Carbosilan- und Carbosiloxandendrimern mit einer Vielzahl von Hauptgruppenelement- bzw. Übergangsmetallverbindungen kann durch die Umsetzung von peripheren SiCl- bzw. SiH-Gruppen mit unterschiedlichen Substraten erreicht werden [4–7]. Die Einführung von HSi-Funktionen gelingt dabei in der Umsetzung der entsprechenden ClSi-terminierten Spezies mit LiAlH₄ [8]. Während diese Synthesestrategie die Darstellung einer breiten Palette verschiedener Carbosilanden-

2. Resultate und Diskussion

Die zum Aufbau von Carbosiloxandendrimern mit terminalen SiH-Bindungen ausgewählten Bausteine HOCH(Me)(CH₂)₄SiMe_{3-n}H_n (**4a**: *n* = 1, **4b**: *n* = 2, **4c**: *n* = 3) sind in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Allylacetone (**1**) zugänglich. Die Hydrosilylierung von **1** mit HSiMe_{3-n}Cl_n (**2a**: *n* = 1, **2b**: *n* = 2, **2c**: *n* = 3) ergibt in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure als Katalysator unter selektiver Addition der H-Si-Bindung an die endständige C=C-Doppelbindung die Chlorsilane MeCO(CH₂)₄SiMe_{3-n}Cl_n (**3a**: *n* = 1, **3b**: *n* = 2, **3c**: *n* = 3) in einer Ausbeute zwischen 80 und 90% (Reaktionsgleichung 1). Anschließende Umsetzung von **3a–3c** mit Li[AlH₄] in Diethylether bei 25 °C führt zu HOCH(Me)(CH₂)₄SiMe_{3-n}H_n (**4a**: *n* = 1, **4b**: *n* = 2, **4c**: *n* = 3) (Reaktionsgleichung 1).



drimere ermöglicht, ist eine Übertragung auf Carbosiloxandendrimere nicht ohne weiteres möglich, da es zur Spaltung der das dendritische Grundgerüst aufbauenden Si–O-Bindungen kommen kann, und demzufolge, wenn überhaupt, entsprechende Carbosiloxandendrimere nur in geringer Ausbeute erhalten werden.

Aufgrund dieser Tatsache waren wir daran interessiert, einen effizienteren Weg zur Darstellung von Carbosiloxandendrimern mit endständigen HSi-Gruppen zu finden. Eine Möglichkeit dazu haben wir in der Verwendung von HOCH(Me)(CH₂)₄SiMe_{3-n}H_n (*n* = 1, 2, 3) gesehen.

Wir berichten hier über die Darstellung der Alkohole HOCH(Me)(CH₂)₄SiMe_{3-n}H_n (*n* = 1, 2, 3) sowie deren Verwendung in der Synthese von Carbosiloxandendrimern, die terminale SiMe₂H-, SiMeH₂- oder SiH₃-Fragmente aufweisen.

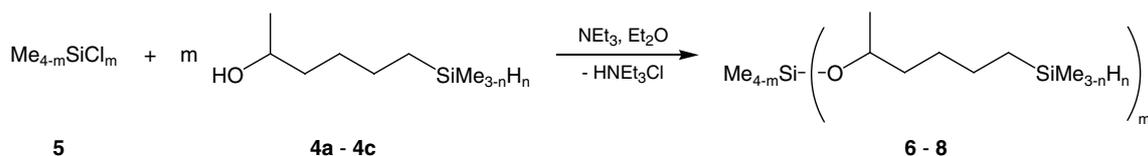
Nach wässriger Aufarbeitung und anschließender Destillation im Ölpumpenvakuum werden **4a–4c** als farblose Öle erhalten. Während **4a** und **4b** bei 25 °C über einen längeren Zeitraum stabil sind, beobachtet man für **4c** selbst bei –40 °C innerhalb weniger Monate Zersetzung. Unter Freisetzung von H₂ vernetzt sich **4c** zu in herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslichen Spezies, wobei die Aufbewahrungsgefäße unter hohem Druck stehen können.

Durch die Umsetzung von **4a–4c** mit Me_{4-m}SiCl_m (**5a**: *m* = 1, **5b**: *m* = 2, **5c**: *m* = 3, **5d**: *m* = 4) in Diethylether bei 25 °C in Gegenwart der Base NEt₃ lassen sich Carbosiloxandendrimere der 1. Generation der allgemeinen Zusammensetzung Me_{4-m}Si[OCH(Me)(CH₂)₄SiMe_{3-n}H_n]_m (**6–8**) erhalten (Tabelle 1, Reaktionsgleichung 2). Nach Abtrennung des während der Reaktion ausgefallenen HNEt₃Cl mittels Filtration

Tabelle 1
Synthese von **6–8** ausgehend von **4** und **5**

Verbindung	Strukturformel	<i>m</i>	<i>n</i>	Ausbeute ^a (%)
6a		1	1	99
6b		2	1	94
6c		3	1	97.3
6d		4	1	87
7a		1	2	99
7b		2	2	98
7c		3	2	87
7d		4	2	86
8a		3	3	79
8b		4	3	82

^a Bezogen auf eingesetztes **5**.

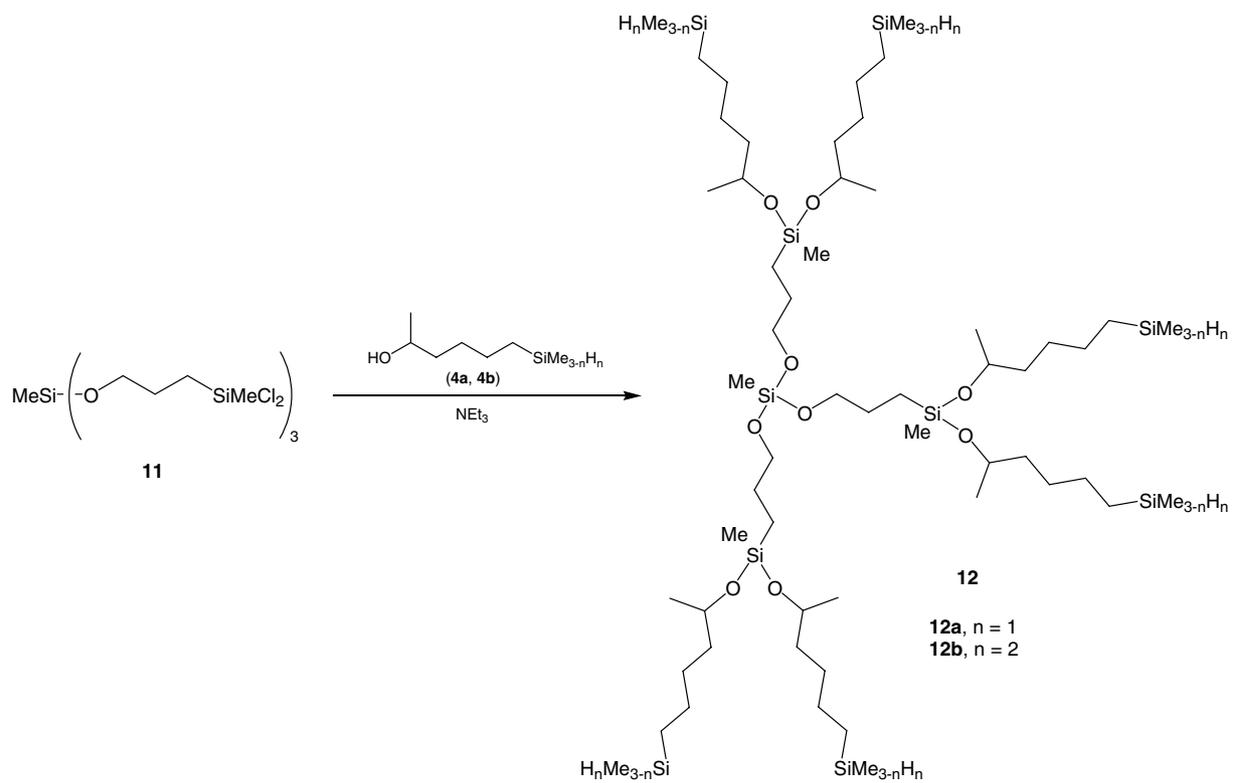
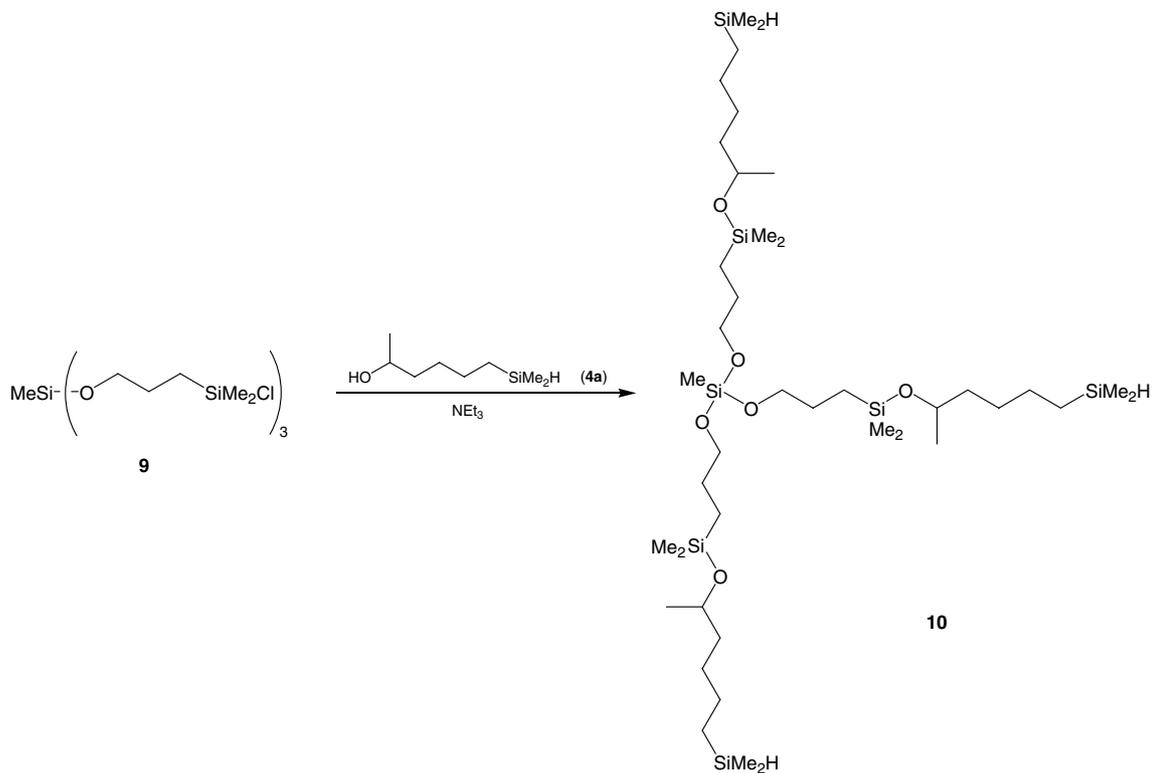


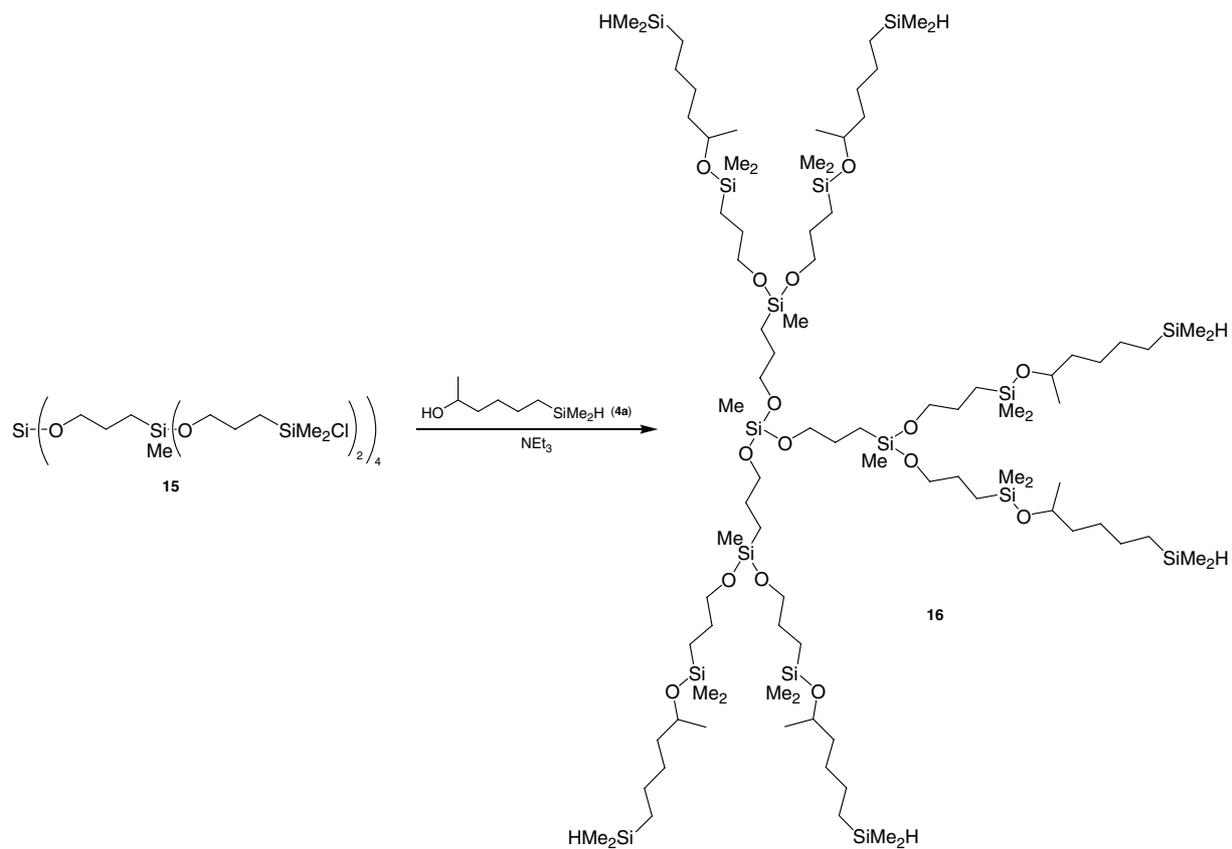
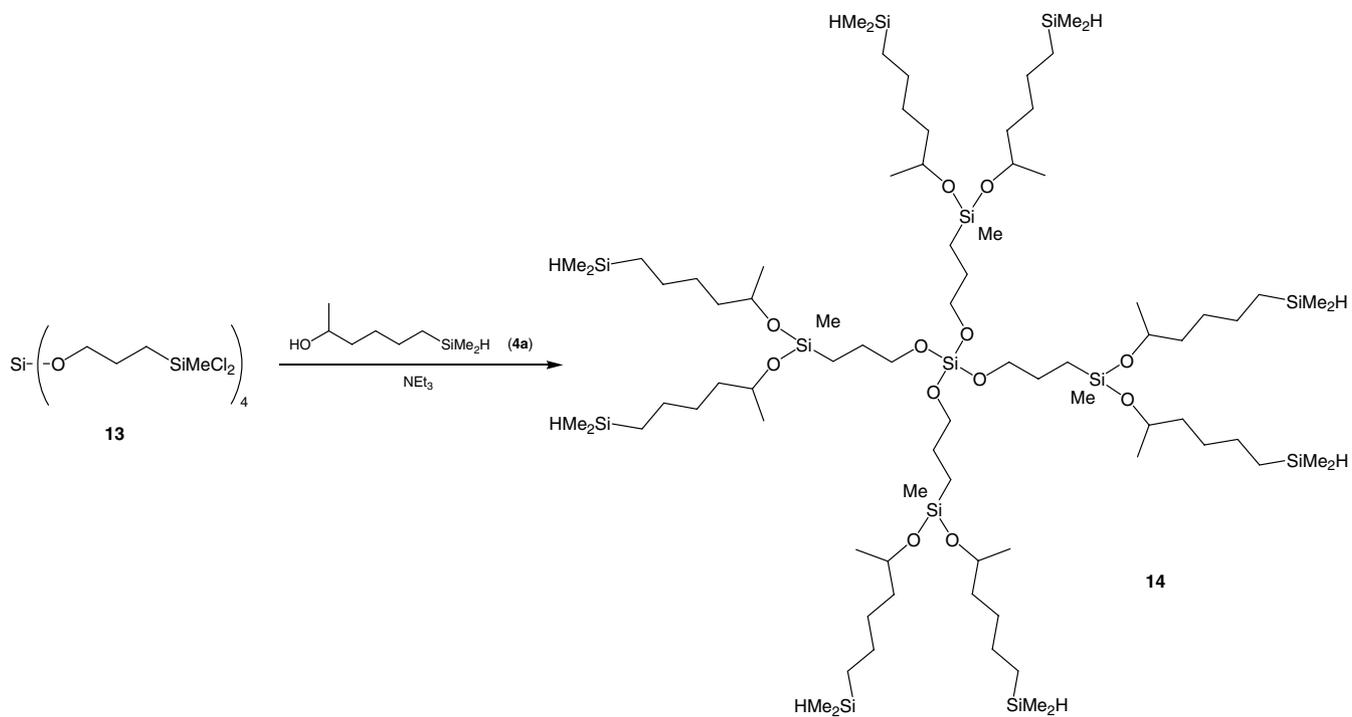
durch Kieselgur und anschließender Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum erhält man die Verbindungen **6–8** als farblose Flüssigkeiten in analysenreiner Form (Teil 3).

Die in Reaktionsgleichung 2 vorgestellte Alkoholysen lässt sich auf die SiCl-funktionalisierten Dendrimere MeSi(OCH₂CH₂CH₂SiMe₂Cl)₃ (**9**), MeSi(OCH₂CH₂CH₂SiMeCl)₃ (**11**), Si(OCH₂CH₂CH₂SiMe₂Cl)₄ (**13**) sowie MeSi(OCH₂CH₂CH₂SiMe(OCH₂CH₂CH₂SiMe₂Cl)₂)₃ (**15**) erfolgreich übertragen. Damit sind die Carbosiloxandendrimere **10** (Reaktionsgleichung 3), **12** (Reaktionsgleichung 4), **14** (Reaktionsgleichung 5) und

16 (Reaktionsgleichung 6), die als terminale Gruppen SiMe₂H- (**10**, **12a**, **14**, **16**) bzw. SiMeH₂-Bausteine (**12b**) aufweisen, zugänglich.

Im Vergleich zu den Carbosiloxandendrimern der ersten Generation **6–8** sind die entsprechenden Verbindungen der 2. und 3. Generation (**10**, **12**, **14**, **16**) zähflüssige Öle. Alle dargestellten Dendrimere lösen sich sehr gut in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie Pentan, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran oder Acetonitril und sind mit Ausnahme von **8** über mehrere Monate unzersetzt lagerbar.





Zur Charakterisierung von **3**, **4**, **6–8**, **10**, **12**, **14** und **16** wurden die Elementaranalyse, die IR- und NMR-Spektroskopie (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$) sowie die ESI-TOF-Massenspektrometrie eingesetzt.

Die Verbindungen **3a–3c** sind zwar literaturbekannt (**3a** [9]; **3b**, **3c** [10]), wurden jedoch spektroskopisch nicht charakterisiert (Teil 3).

Die Umsetzung von **3** mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen. Die in **3a–3c** vorhandene Keto-Gruppe gibt sich bei ca. 1720 cm^{-1} als Bande sehr starker Intensität zu erkennen. Nach erfolgter Hydrierung findet man eine neue Bande bei ca. 3350 cm^{-1} , die der OH-Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Der Austausch von SiCl gegen SiH führt im IR Spektrum von **4a–4c** zur Ausbildung einer intensitätsstarken ν_{SiH} -Bande, die für **4a** (SiMe_2H) bei 2111 cm^{-1} , für **4b** (SiMeH_2) bei 2129 cm^{-1} und für **4c** (SiH_3) bei 2149 cm^{-1} gefunden wird. Einen ähnlichen Trend beobachtet man bei den SiH -Deformationsschwingungen (**4a**: 889 cm^{-1} , **4b**: 896 cm^{-1} , **4c**: 925 cm^{-1}). Dies entspricht allgemein der Beobachtung, die beim Übergang von SiMe_2H über SiMeH_2 nach SiH_3 gemacht wird.

Die Alkohololyse von **5**, **9**, **11**, **13** und **15** durch **4a–4c** zu **6–8**, **10**, **12**, **14** und **16** lässt sich ebenfalls mittels IR-Spektroskopie verfolgen, da die für **4a–4c** typische ν_{OH} -Streckschwingungsbande mit zunehmendem Reaktionsverlauf abgebaut wird. Gleichzeitig wird das Auf-

treten einer neuen Bande für die ν_{SiOC} -Schwingung bei ca. 1090 cm^{-1} beobachtet.

Eine weitere charakteristische Bande wird für die SiCH_3 -Gruppen in **6–8**, **10**, **12**, **14** und **16** bei ca. 1250 cm^{-1} gefunden.

Wie die IR-Spektren eignen sich auch die ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Aufnahmen zur Kontrolle des Reaktionsablaufs von **3** nach **4**. Während in **3a–3b** die Protonen der Si-gebundenen Methylgruppen bei 0.32 ppm (**3a**) bzw. 0.71 ppm (**3b**) als Singulets in Erscheinung treten, findet man für die entsprechenden Bausteine in **4a** und **4b** bei ca. 0.0 ppm ein Dublett mit $J_{\text{HH}} = 3.8\text{ Hz}$ (**4a**) bzw. ein Triplet mit $J_{\text{HH}} = 4.1\text{ Hz}$ (**4b**). Die Wasserstoffatome der SiH_n -Einheit geben sich für **4a** als Pseudononett bei 3.8 ppm, für **4b** als Pseudohextett bei 3.6 ppm und für **4c** als Triplet bei 3.4 ppm zu erkennen, welches typischen Werten für SiH_n -Einheiten ($n = 1, 2, 3$) entspricht. Ebenfalls charakteristisch für den Wechsel von **3** nach **4** ist, dass die Protonen der ketogebundenen Methylgruppe von einem Singulett bei ca. 2.0 ppm zu einem Dublett mit $J_{\text{HH}} = 6.2\text{ Hz}$ bei ca. 1.1 ppm hochfeldverschoben werden. Die durch die Hydrierung erzeugten CH- und OH-Fragmente treten bei 3.7 ppm (CH) bzw. 2.5–3.0 ppm (OH) in Resonanz (Teil 3).

Gleichermaßen sind die $\text{SiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ - und $\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n$ -Einheiten sowie die Keto-Gruppe als interne

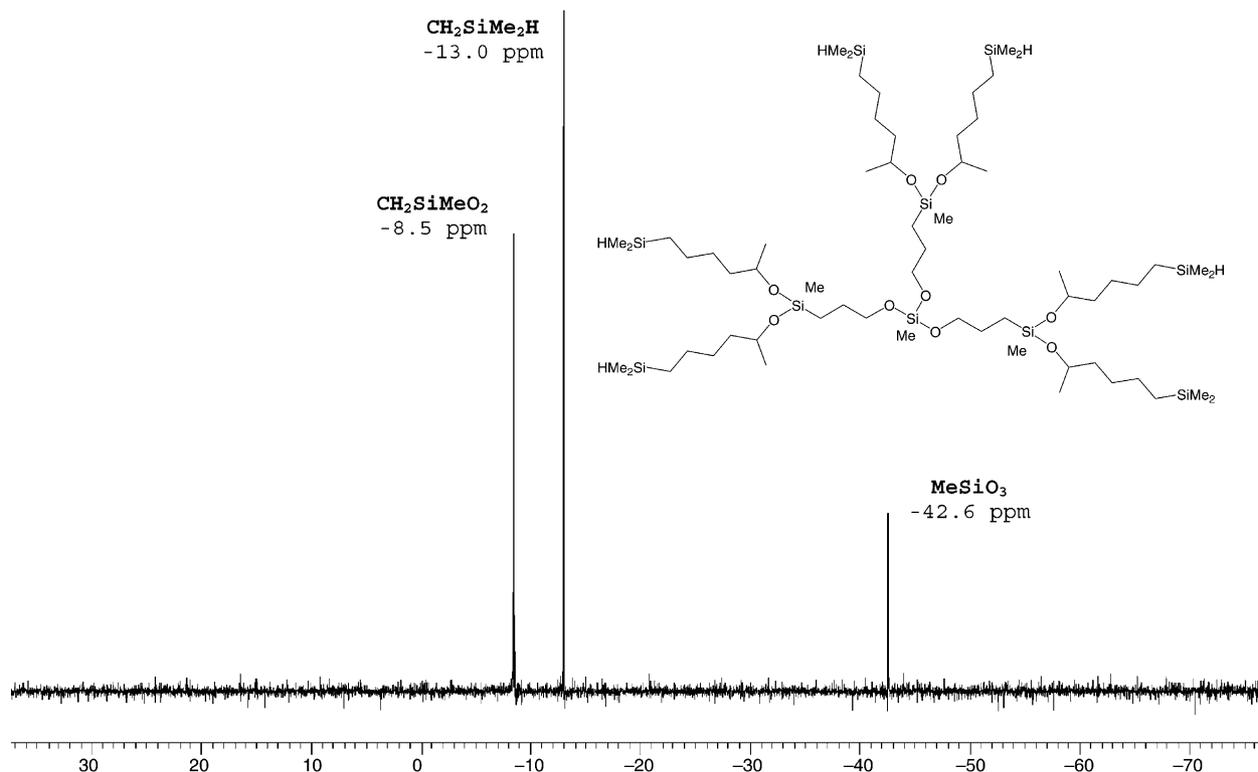


Abb. 1. $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **12** gemessen in CDCl_3 .

Sonden für $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Untersuchungen geeignet. Das in **3** bei ca. 208 ppm vorhandene Resonanzsignal des Carbonylkohlenstoffatoms findet sich in **4** bei 67 ppm und belegt die vollständige Hydrierung der CO-Gruppe. Damit einher geht die Verschiebung der SiCH_3 -Resonanzsignale von 0.0 ppm (**3a**) bzw. 5.4 ppm (**3b**) nach -3.9 ppm (**4a**) bzw. -8.3 ppm (**4b**).

Wesentlich ausgeprägter sind die Unterschiede von **3** nach **4** in den $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren zu erkennen. Während die $\text{SiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ -Einheiten in **3a–3c** bei 31.8 (**3a**), 32.8 (**3b**) bzw. 12.8 ppm (**3c**) gefunden werden, sind die Resonanzsignale der Silylbausteine in **4a–4c** signifikant zu höherem Feld hin verschoben und treten bei -13.1 (**4a**), -33.4 (**4b**) bzw. -59.6 ppm (**4c**) in Erscheinung, welches typisch für diese Gruppen ist.

Ebenfalls gut geeignet ist die $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektroskopie, um zu zeigen, dass die Umsetzungen von $\text{Me}_{4-m}\text{SiCl}_m$ (**5a**, $n = 1$, **5b**, $n = 2$, **5c**, $n = 3$, **5d**, $n = 4$) sowie den 1.- und 2.-Generationen Carbosiloxandendrimern **9**, **11**, **13** und **15** mit **4a–4c** erfolgreich verlaufen sind. Typisch für alle diese Reaktionen ist, dass die entsprechend Cl-terminierten Edukte **5**, **9**, **11**, **13** und **15**, welche ihre Resonanzsignale bei 31 (**5a**, **9**, **15**), 32 (**5b**, **11**, **13**), 12 (**5c**) bzw. -19 ppm (**5d**) aufweisen, nach der Alkohololyse mit **4a–4c** neue Signale für die entstandenen SiO_m -Gruppen bei ca. 14.8 ($m = 1$: **6a**, **7a**, **10**, **16**), -7.4 ($m = 2$: **6b**, **7b**, **12**, **14**), -46.9 ($m = 3$: **6c**, **7c**, **8a**) bzw. -85.8 ppm ($m = 4$: **6d**, **7d**, **8b**) ergeben. Exemplarisch ist das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum für das SiH-funktionalisierte Carbosiloxandendrimer der zweiten Generation **12** in Abb. 1 gezeigt.

Wie zu erwarten, findet man für **12** insgesamt drei Resonanzsignale, wobei der MeSiO_3 -Kern bei -42.6 ppm in Resonanz tritt. Für die CSiMeO_2 -Zweigungseinheiten findet man ein Signal bei -8.5 ppm. Der terminale CSiMe_2H -Baustein findet sich, wie bereits in den Ausgangsstoffen, bei -13.0 ppm.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Carbosiloxandendrimere mit terminalen $\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n$ -Einheiten ($n = 1, 2, 3$) durch die Alkohololyse von $\text{HOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_{3-n}\text{H}_n$ (**4a–4c**) mit $\text{SiMe}_{4-m}\text{Cl}_m$ ($m = 1, 2, 3, 4$) oder Carbosiloxandendrimern, die periphere SiCl-Gruppen aufweisen, zugänglich sind. Die Alkohole **4a–4c** sind durch die Umsetzung von Allylacetone (**1**) mit $\text{HSiMe}_{3-n}\text{Cl}_n$ (**2a–2c**) und anschließender Hydrierung von **3a–3c** mit $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ in sehr guten Ausbeuten darstellbar. Die erhaltenen SiH_n -terminierten Dendrimere werden derzeit zur Synthese von Metallo-Carbosiloxandendrimern mit peripheren Titanocendichlorid- oder Ferrocenyleinheiten eingesetzt [11].

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre (O_2 -

Spuren: Kupferkatalysator, BASF AG, Ludwigshafen; H_2O : Molekularsieb 4 Å, Roth) mit Hilfe der Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Diethylether wurde über Natrium / Benzophenon getrocknet und frisch destilliert verwendet. IR-Spektren wurden als Filme mittels der NaCl-Plattentechnik an einem Perkin Elmer FT-IR 1000 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 250 Spektrometer bei 298 K in CDCl_3 gemessen: ^1H NMR (250.130 MHz), interner Standard CDCl_3 , $\delta = 7.26$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: (62.902 MHz), interner Standard CDCl_3 , $\delta = 77.2$; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (49.662 MHz), externer Standard, relativ zu SiMe_4 , $\delta = 0.0$. Die Elementaranalysen wurden am Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz mit einem Vario EL C,H,N-Analysator (Heraeus) bestimmt. Die ESI-TOF Massenspektren wurden mit einem Mariner Massenspektrometer (Applied Biosystems) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Zum Dotieren wurde KSCN zugesetzt.

3.1. Ausgangsmaterialien

Die Carbosiloxandendrimere **9**, **11**, **13** und **15** wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. [2b,2c] Alle anderen Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3.2. Synthese von 6-Chlorodimethylsilylanyl-hexan-2-on (**3a**)

In einem Schlenkrohr mit aufgesetztem Rückflusskühler werden 8.36 g (85.2 mmol, 9.9 ml) Allylacetone (5-Hexen-2-on, **1**) und 16.12 g (170.4 mmol, 18.6 ml) Chlordimethylsilan (**2a**) in 20 ml Diethylether vorgelegt. Bei 25°C werden dazu unter Rühren 5 mg Hexachloroplatinsäure gegeben. Nach wenigen Minuten wird eine heftige Reaktion beobachtet. Man lässt noch 4 h Rühren und entfernt danach die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Das Produkt wird durch Destillation (Siedepunkt: 82°C bei 8 mbar) gereinigt. Man erhält 14.00 g (72.6 mmol; 85% bezogen auf eingesetztes **1**) 6-Chlorodimethylsilylanyl-hexan-2-on (**3a**) als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 1718 (vs) [$\nu_{\text{C=O}}$], 1256 (vs) [δ_{SiCH_3}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.32 (s, 6H, SiCH_3), 0.75 (m, 2H, CH_2Si), 1.34 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.58 (m, 2H, OCCH_2CH_2), 2.07 (s, 3H, CH_3CO), 2.37 (t, 2H, OCCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 0.0 (SiCH_3), 17.2 (CH_2Si), 21.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 25.3 (OCCH_2CH_2), 28.2 (CH_3CO), 41.6 (OCCH_2), 207.0 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 31.8 (SiCH_3). Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClOSi}$ (192.77) ber.: C, 49.84%, H, 8.89%; gef.: C, 49.62%, H, 8.74%.

3.3. Synthese von 6-Dichloromethylsilanyl-hexan-2-on (3b)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **3a**. Es werden 9.43 g (96.1 mmol, 11.1 ml) Allylacetone (**1**) und 18.86 g (192.2 mmol, 17.0 ml) Dichlormethylsilan (**2b**) in 20 ml Diethylether vorgelegt. Dazu gibt man 5 mg Hexachloroplatinsäure. Nach Destillation (Siedepunkt: 90 °C bei 6.6 mbar) erhält man 18.24 g (85.6 mmol; 89% bezogen auf eingesetztes **1**) 6-Dichloromethylsilanyl-hexan-2-on (**3b**) als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 1716 (vs) [$\nu_{\text{C=O}}$], 1262 (vs) [δ_{SiCH_3}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.71 (s, 3H, SiCH_3), 1.06 (m, 2H, CH_2Si), 1.45 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 1.60 (m, 2H, OCCH_2CH_2), 2.08 (s, 3H, CH_3CO), 2.41 (t, 2H, OCCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 5.4 (SiCH_3), 21.8 (CH_2Si), 22.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 26.6 (OCCH_2CH_2), 30.2 (CH_3CO), 43.4 (OCCH_2), 208.5 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 32.8 (SiCH_3). Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{OSi}$ (213.18) ber.: C, 39.43%, H, 6.62%; gef.: C, 40.04%, H, 6.42%.

3.4. Synthese von 6-Trichlorosilanyl-hexan-2-on (3c)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **3a**. Es werden 8.40 g (85.6 mmol, 9.9 ml) Allylacetone (**1**) zusammen mit 23.19 g (171.2 mmol, 17.3 ml) Trichlorsilan (**2c**) in 20 ml Diethylether vorgelegt. Dazu werden 5 mg Hexachloroplatinsäure gegeben. Nach entsprechender Aufarbeitung (Siedepunkt: 90 °C bei 8.5 mbar) erhält man 17.60 g (75.3 mmol; 88% bezogen auf eingesetztes **1**) 6-Trichlorosilanyl-hexan-2-on (**3c**) als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 1717 (vs) [$\nu_{\text{C=O}}$]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 1.39 (m, 2H, CH_2Si), 1.45–1.68 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, OCCH_2CH_2), 2.08 (s, 3H, CH_3CO), 2.42 (t, 2H, OCCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 22.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 24.4 (CH_2Si), 26.0 (OCCH_2CH_2), 30.2 (CH_3CO), 43.1 (OCCH_2), 208.0 (CO). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 12.8 (SiCl_3). Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OSi}$ (233.60) ber.: C, 30.84%, H, 4.75%; gef.: C, 31.00%, H, 4.76%.

3.5. Synthese von 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (4a)

In einem 1 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, Tropftrichter und Schliffolive mit Hahn werden 10.0 g (263.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Diethylether suspendiert. Unter Rühren tropft man bei 25 °C langsam eine Lösung von 14.0 g (72.6 mmol) 6-Chlorodimethylsilyl-hexan-2-on (**3a**) in 50 ml Diethylether zu, wobei Wärmeentwicklung und leichtes Aufschäumen der Reaktionslösung beobachtet wird. Man lässt 12 h rühren und erhitzt am nächsten Tag 2 h zum Rückfluss.

Nach dem Abkühlen wird solange vorsichtig Wasser zugetropft (Tropftrichter), bis sich 2 Phasen gebildet haben; eine milchig-trübe wässrige und eine etherische, welche das Rohprodukt enthält. Die beiden Phasen werden in einen Scheidetrichter überführt, getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden dreimal mit je 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wird vom Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel zunächst am Rotationsverdampfer, danach im Ölpumpenvakuum vorsichtig und unter Wasserkühlung entfernt. Nach der Destillation (Siedepunkt: 67 °C bei 9.1 mbar) erhält man 10.46 g (65.2 mmol; 90% bezogen auf eingesetztes **3a**) einer farblosen, angenehm riechenden Flüssigkeit von 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**).

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 3347 (br, s) [ν_{OH}], 2111 (s) [ν_{SiH}], 1251 (s) [δ_{SiCH_3}], 889 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.01 (d, 6H, SiCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.55 (m, 2H, CH_2Si), 1.12 (d, 3H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = \text{Hz}$), 1.29–1.43 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.50 (s br, 1H, OH), 3.71 (m, 1H, OCH), 3.80 (Pseudononett, 1H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -3.9 (SiCH_3), 14.8 (CH_2Si), 23.5 (CH_3CH), 25.0, 30.0 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.1 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 67.4 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -13.0 (SiCH_3). Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{OSi}$ (160.33) ber.: C, 59.93%, H, 12.57%; gef.: C, 59.30%, H, 12.49%.

3.6. Synthese von 6-Methylsilanyl-hexan-2-ol (4b)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **4a**. Es werden 13.72 g (64.4 mmol) 6-Dichloromethylsilanyl-hexan-2-on (**3b**) in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension von 10.00 g (263.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Diethylether getropft. Nach destillativer Reinigung (Siedepunkt: 62 °C bei 6.9 mbar) erhält man 8.01 g (54.8 mmol; 85% bezogen auf eingesetztes **3b**) von 6-Methylsilanyl-hexan-2-ol (**4b**) als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 3348 (br, s) [$\nu_{\text{O-H}}$], 2129 (vs) [$\nu_{\text{Si-H}}$], 1252 (w) [δ_{SiCH_3}], 896 (vs) [$\delta_{\text{Si-H}}$]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.00 (t, 3H, SiCH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 0.59 (m, 2H, CH_2Si), 1.05 (d, 3H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.25–1.36 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.92 (s br, 1H, OH), 3.60 (pseudohex, 2H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 3.64 (m, 1H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -8.3 (SiCH_3), 10.9 (CH_2Si), 23.6 (CH_3CH), 25.6, 29.3 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.2 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.0 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -33.4 (SiCH_3). Elementaranalyse: $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{OSi}$ (146.30) ber.: C, 57.50%, H, 12.41%; gef.: C, 57.29%, H, 11.71%.

3.7. Synthese von 6-Silanyl-hexan-2-ol (**4c**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **4a**. Es werden 13.11 g (56.1 mmol) 6-Tri-chlorsilanyl-hexan-2-on (**3c**), gelöst in 50 ml Diethylether, zu einer Suspension von 10.00 g (263.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml Diethylether getropft. Nach der Destillation (Siedepunkt: 53 °C bei 8.1 mbar) erhält man 6.02 g (45.5 mmol; 81% bezogen auf eingesetztes **3c**) von 6-Silanyl-hexan-2-ol (**4a**) als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 3346 (br, s) [ν_{OH}], 2149 (s) [ν_{SiH}], 925 (vs) [ν_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.69 (m, 2H, CH_2Si), 1.10 (d, 3H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.32–1.46 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 2.98 (s br, 1H, OH), 3.43 (t, 3H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 3.67 (m, 1H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 5.0 (CH_2Si), 22.5 (CH_3CH), 25.6, 27.9 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 38.1 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 66.4 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –59.6 (SiCH_3). Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{OSi}$ (132.27) ber.: C, 54.48%, H, 12.19%; gef.: C, 54.15%, H, 11.95%.

3.8. Synthese von $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}$ (**6a**)

Zu einer Lösung von 1.81 g (11.3 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**) und 1.14 g (11.3 mmol, 1.57 ml) Triethylamin in 30 ml Diethylether tropft man bei 25 °C unter Rühren 1.23 g (11.3 mmol, 1.43 ml) Chlortrimethylsilan (**5a**) gelöst in 10 ml Diethylether. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid aus. Man lässt 20 h rühren und filtriert die Reaktionsmischung anschließend durch Kieselgur. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Man erhält 2.63 g (11.3 mmol; 99% bezogen auf eingesetztes **4a**) einer farblosen Flüssigkeit von **6a**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2112 (s) [ν_{SiH}], 1250 (s) [δ_{SiCH_3}], 1093 (w) [ν_{SiO}], 889 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.00 (d, 6H, CH_3SiH , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.05 (s, 9H, CH_3SiO), 0.54 (m, 2H, CH_2Si), 1.07 (d, 3H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.34–1.43 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.70 (m, 1H, OCH), 3.82 (Pseudononett, 1H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –4.2 (CH_3SiH), 0.5 (CH_3SiO), 14.5 (CH_2Si), 24.2 (CH_3CH), 24.7, 29.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.7 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –13.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}$), 14.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{OSi}_2$ (232.51) ber.: C, 56.82%, H, 12.14%; gef.: C, 56.84%, H, 12.04%.

3.9. Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_2$ (**6b**)

Die Synthese und die anschließende Aufarbeitung werden analog zur Darstellung von **6a** durchgeführt. Dabei werden 1.34 g (8.36 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**), 0.85 g (8.36 mmol, 1.16 ml) Triethyl-

amin und 0.54 g (4.18 mmol) Dichlordimethylsilan (**5b**) zur Reaktion gebracht. Nach zu oben analoger Aufarbeitung erhält man 1.48 g (3.93 mmol; 94% bezogen auf eingesetztes **5b**) einer farblosen Flüssigkeit von **6b**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2111 (s) [ν_{SiH}], 1252 (s) [δ_{SiCH_3}], 1093 (w) [ν_{SiO}], 888 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.01 (d, 12H, CH_3SiH , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.06 (s, 6H, CH_3SiO), 0.54 (m, 4H, CH_2Si), 1.11 (d, 6H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.26–1.45 (m, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.77–3.91 (m, 4H, SiH, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –4.2 (CH_3SiH), –1.5 (CH_3SiO), 14.5 (CH_2Si), 24.0 (CH_3CH), 24.7, 29.6 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.6 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.7 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}$), –7.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Si}_3$ (376.80) ber.: C, 57.37%, H, 11.77%; gef.: C, 56.94%, H, 11.82%.

3.10. Synthese von $\text{MeSi}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_3$ (**6c**)

Synthese und Aufarbeitung verlaufen analog zur Darstellung von **6a**. 2.00 g (12.5 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**) und 1.26 g (12.5 mmol, 1.74 ml) Triethylamin werden vorgelegt. Dazu gibt man 0.62 g (4.15 mmol, 0.49 ml) Trichlormethylsilan (**5c**). Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man 2.10 g (4.03 mmol; 97% bezogen auf eingesetztes **5c**) einer farblosen, klaren Flüssigkeit von **6c**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2111 (s) [ν_{SiH}], 1250 (s) [δ_{SiCH_3}], 1090 (w) [ν_{SiO}], 889 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.01 (d, 18H, CH_3SiH , $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz), 0.05 (s, 3H, CH_3SiO), 0.54 (m, 6H, CH_2Si), 1.12 (d, 9H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.26–1.49 (m, 18H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.80 (Pseudononett, 3H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz), 3.95 (m, 3H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –4.7 (CH_3SiO), –4.3 (CH_3SiH), 14.5 (CH_2Si), 23.7 (CH_3CH), 24.7, 29.4 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.4 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.7 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –46.9 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$), –13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}$). ESI-TOF: $[m/z]$ (rel. Int.) 559 $[\text{M} + \text{K}]^+$ (100). Elementaranalyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{60}\text{O}_3\text{Si}_4$ (521.09) ber.: C, 57.65%, H, 11.61%; gef.: C, 57.88%, H, 11.84%.

3.11. Synthese von $\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}]_4$ (**6d**)

Synthese und Aufarbeitung verlaufen analog zur Darstellung von **6a**. 1.44 g (8.99 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**) und 0.91 g (8.99 mmol, 1.25 ml) Triethylamin werden vorgelegt. Dazu gibt man 0.38 g (2.24 mmol) Siliciumtetrachlorid (**5d**). Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man 1.29 g (1.94 mmol; 87% bezogen auf eingesetztes **5d**) einer farblosen Flüssigkeit von **6d**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2111 (s) [ν_{SiH}], 1250 (s) [δ_{SiCH_3}], 1093 (m) [ν_{SiO}], 889 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ

0.01 (d, 24H, CH_3SiH , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.54 (m, 8H, CH_2Si), 1.13 (d, 12H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.25–1.53 (m, 24H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.81 (Pseudononett, 4H, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 3.99 (m, 4H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –4.1 (CH_3SiH), 14.6 (CH_2Si), 23.6 (CH_3CH), 24.9, 29.5 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.4 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 69.6 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –85.7 (Si^0O), –13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}$). ESI-TOF: $[m/z]$ (rel. Int.) 703 $[\text{M} + \text{K}]^+$ (25), 561 $[\text{M} - \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H} + \text{K}]^+$ (100). Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{76}\text{O}_4\text{Si}_5$ (665.38) ber.: C, 57.76%, H, 11.51%; gef.: C, 57.15%, H, 11.62%.

3.12. Synthese von $\text{Me}_3\text{SiOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMeH}_2$ (**7a**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **6a**. Es werden 1.82 g (12.4 mmol) 6-Methylsilanylhexan-2-ol (**4b**), 1.26 g (12.4 mmol, 1.73 ml) Triethylamin und 1.35 g (12.4 mmol, 1.58 ml) Chlortrimethylsilan (**5a**) zur Reaktion gebracht. Man erhält nach entsprechender Aufarbeitung 2.70 g (12.3 mmol; 99% bezogen auf eingesetztes **4b**) einer farblosen Flüssigkeit von **7a**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2130 (s) [ν_{SiH}], 1251 (s) [δ_{SiCH_3}], 1092 (w) [ν_{SiO}], 897 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.08 (s, 9H, CH_3SiO), 0.11 (t, 3H, CH_3SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 0.67 (m, 2H, CH_2Si), 1.11 (d, 3H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.29–1.43 (m, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.67 (Pseudohext, 2H, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 3.73 (m, 1H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –8.2 (CH_3SiH), 0.6 (CH_3SiO), 11.0 (CH_2Si), 24.3 (CH_3CH), 25.6, 29.6 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.7 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.9 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –33.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}_2$), 14.9 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{OSi}_2$ (218.48) ber.: C, 54.97%, H, 12.00%; gef.: C, 54.25%, H, 11.88%.

3.13. Synthese von $\text{Me}_2\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMeH}_2]_2$ (**7b**)

Synthese und Aufarbeitung werden analog zur Darstellung von **6a** durchgeführt. Dabei werden 1.50 g (10.3 mmol) 6-Methylsilanylhexan-2-ol (**4b**), 1.04 g (10.3 mmol, 1.43 ml) Triethylamin und 0.66 g (5.13 mmol) Dichlordimethylsilan (**5b**) zur Reaktion gebracht. Nach entsprechender Aufarbeitung erhält man 1.57 g (4.51 mmol; 98% bezogen auf eingesetztes **5b**) einer farblosen Flüssigkeit von **7b**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2128 (vs) [ν_{SiH}], 1255 (s) [δ_{SiCH_3}], 1091 (w) [ν_{SiO}], 896 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): 0.07 (s, 6H, CH_3SiO), δ 0.12 (t, 6H, CH_3SiH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 0.68 (m, 4H, CH_2Si), 1.17 (d, 6H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.26–1.50 (m, 12H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.68 (Pseudohext, 4H, SiH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 3.76 (m, 2H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –8.2 (CH_3SiH_2), –1.4 (CH_3SiO), 11.0 (CH_2Si), 24.0 (CH_3CH), 25.7, 29.4 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.6 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –33.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}_2$), –7.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_3$ (348.74) ber.: C, 55.10%, H, 11.56%; gef.: C, 54.79%, H, 11.42%.

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –33.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}$), –7.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}_3$ (348.74) ber.: C, 55.10%, H, 11.56%; gef.: C, 54.79%, H, 11.42%.

3.14. Synthese von $\text{MeSi}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMeH}_2]_3$ (**7c**)

Synthese und Aufarbeitung werden analog zur Darstellung von **6a** durchgeführt. Dabei werden 1.52 g (10.4 mmol) 6-Methylsilanylhexan-2-ol (**4b**), 1.05 g (10.4 mmol, 1.45 ml) Triethylamin und 0.52 g (3.48 mmol, 0.41 ml) Tichlormethylsilan (**5c**) zur Reaktion gebracht. Man erhält nach entsprechender Aufarbeitung 1.29 g (2.69 mmol; 87% bezogen auf eingesetztes **5c**) einer farblosen Flüssigkeit von **7c**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2130 (vs) [ν_{SiH}], 1257 (m) [δ_{SiCH_3}], 1090 (w) [ν_{SiO}], 896 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.08 (s, 3H, CH_3SiO), 0.13 (t, 9H, CH_3SiH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 0.67 (m, 6H, CH_2Si), 1.15 (d, 9H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.32–1.54 (m, 18H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.69 (Pseudohext, 6H, SiH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 3.98 (m, 3H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –8.2 (CH_3SiH_2), –4.6 (CH_3SiO), 11.0 (CH_2Si), 23.8 (CH_3CH), 25.7, 29.2 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.5 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –46.9 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}$), –33.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}_2$). Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{O}_3\text{Si}_4$ (479.00) ber.: C, 55.16%, H, 11.36%; gef.: C, 54.59%, H, 11.34%.

3.15. Synthese von $\text{Si}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMeH}_2]_4$ (**7d**)

Synthese und Aufarbeitung werden analog zur Darstellung von **6a** durchgeführt. Dabei werden 2.12 g (14.5 mmol) 6-Methylsilanylhexan-2-ol (**4b**), 1.47 g (14.5 mmol, 2.02 ml) Triethylamin und 0.62 g (3.65 mmol) Siliciumtetrachlorid (**5d**) zur Reaktion gebracht. Man erhält nach entsprechender Aufarbeitung 1.91 g (3.14 mmol; 86% bezogen auf eingesetztes **5d**) einer farblosen Flüssigkeit von **7d**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2129 (vs) [ν_{SiH}], 1253 (m) [δ_{SiCH_3}], 1093 (m) [ν_{SiO}], 897 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.13 (t, 12H, CH_3SiH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 0.67 (m, 8H, CH_2Si), 1.16 (d, 12H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.32–1.55 (m, 24H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.69 (hext, 8H, SiH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz), 4.01 (m, 4H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –8.2 (CH_3SiH_2), 11.0 (CH_2Si), 23.6 (CH_3CH), 25.7, 29.1 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.4 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 69.6 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –85.8 (Si^0O), –33.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{H}_2$). Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{O}_4\text{Si}_5$ (609.25) ber.: C, 55.20%, H, 11.25%; gef.: C, 54.13%, H, 11.10%.

3.16. Synthese von $\text{MeSi}[\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiH}_3]_3$ (**8a**)

Synthese und Aufarbeitung verlaufen analog zur Darstellung von **6a**. 1.77 g (13.4 mmol) 6-Silanylhex-

an-2-ol (**4c**) und 1.35 g (13.4 mmol, 1.87 ml) Triethylamin werden vorgelegt. Dazu gibt man 0.67 g (4.48 mmol, 0.53 ml) Trichlormethylsilan (**5c**). Nach zu oben entsprechender Aufarbeitung erhält man 1.55 g (3.55 mmol; 79% bezogen auf eingesetztes **5c**) einer farblosen Flüssigkeit von **8a**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2149 (vs) [ν_{SiH}], 1262 (w) [δ_{SiCH_3}], 1093 (w) [ν_{SiO}], 925 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.06 (s, 3H, CH_3SiO), 0.71 (m, 6H, CH_2Si), 1.11 (d, 9H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.31–1.52 (m, 18H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.44 (t, 9H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 3.93 (m, 3H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -4.6 (CH_3SiO), 6.4 (CH_2Si), 23.8 (CH_3CH), 26.8, 28.9 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.4 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -58.9 (Si^1H_3), -46.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$). Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{Si}_4$ (436.92) ber.: C, 52.23%, H, 11.07%; gef.: C, 52.23%, H, 10.83%.

3.17. Synthese von $\text{Si}\{\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiH}_3\}_4$ (**8b**)

Synthese und Aufarbeitung verlaufen analog zur Darstellung von **6a**. 1.41 g (10.7 mmol) 6-Silanyl-hexan-2-ol (**4c**) und 1.08 g (10.7 mmol, 1.49 ml) Triethylamin werden vorgelegt. Dazu gibt man 0.45 g (2.65 mmol) Siliciumtetrachlorid (**5d**). Nach zu oben entsprechender Aufarbeitung erhält man 1.18 g (2.14 mmol; 82% bezogen auf eingesetztes **5d**) einer farblosen Flüssigkeit von **8b**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2149 (vs) [ν_{SiH}], 1092 (m) [ν_{SiO}], 925 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.72 (m, 8H, CH_2Si), 1.15 (d, 12H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz), 1.27–1.54 (m, 24H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.46 (t, 12H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz), 4.00 (m, 4H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 6.4 (CH_2Si), 23.6 (CH_3CH), 26.9, 28.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 39.3 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 69.5 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -85.8 (Si^0O), -58.8 (Si^1H_3). Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{Si}_5$ (553.15) ber.: C, 52.11%, H, 10.93%; gef.: C, 53.36%, H, 10.97%.

3.18. Synthese von $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}\}_3$ (**10**)

Zu einer Lösung von 1.32 g (8.23 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**) und 0.83 g (8.23 mmol, 1.15 ml) Triethylamin in 100 ml Diethylether werden mittels Septum und Spritze 1.36 g (2.74 mmol) $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}\}_3$ (**9**) gegeben. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid aus. Man lässt die Reaktionsmischung noch 48 h bei 25 °C rühren. Danach filtriert man vom Niederschlag durch Kieselgur und entfernt anschließend alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum. Man erhält 1.86 g (2.14 mmol, 78% bezogen auf eingesetztes **9**) eines farblosen Öles von **10**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2111 (s) [ν_{SiH}], 1252 (s) [δ_{SiCH_3}], 1090 (vs) [ν_{SiO}], 889 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ

0.06 (d, 18H, $\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.10 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}$), 0.13 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), 0.54–0.64 (m, 12H, CH_2Si), 1.12 (d, 9H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.27–1.46 (m, 18H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 1.60 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 3.69 (t, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 3.75 (m, 3H, OCH), 3.85 (Pseudononett, 3H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -6.8 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), -4.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$), -1.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}$), 13.0 ($\text{CH}_2\text{Si}^1\text{O}$), 14.6 ($\text{CH}_2\text{Si}^2\text{H}$), 24.3 (CH_3CH), 24.8, 29.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 39.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 26.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 65.8 (OCH₂), 69.0 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -42.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), -13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$), 15.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}$). ESI-TOF: [m/z] (rel. Int.) 908 [$\text{M} + \text{K}$]⁺ (100), 766 [$\text{M} - \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H} + \text{K}$]⁺ (55), 649 [$\text{M} - \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H} + \text{K}$]⁺ (24). Elementaranalyse: $\text{C}_{40}\text{H}_{96}\text{O}_6\text{Si}_7$ (869.79) ber.: C, 55.23%, H, 11.13%; gef.: C, 53.40%, H, 11.06%.

3.19. Synthese von $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}\{\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}\}_2\}_3$ (**12a**)

Synthese und anschließende Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **10**. Eingesetzt werden 1.00 g (1.79 mmol) $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2\}_3$ (**11**), 1.72 g (10.7 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**) und 1.08 g (10.7 mmol, 1.49 ml) Triethylamin. Nach erfolgter Aufarbeitung erhält man 1.81 g (1.39 mmol, 78% bezogen auf eingesetztes **11**) eines farblosen Öles von **12a**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2111 (s) [ν_{SiH}], 1250 (s) [δ_{SiCH_3}], 1091 (s) [ν_{SiO}], 888 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.07 (d, 36 H, $\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.11 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 0.14 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), 0.53–0.63 (m, 18H, CH_2Si), 1.16 (d, 18H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.29–1.48 (m, 36H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 1.64 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 3.69 (t, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 3.86 (Pseudononett, 6H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 3.92 (m, 6H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -6.7 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), -4.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$), -3.3 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 11.3 ($\text{CH}_2\text{Si}^1\text{O}_2$), 14.6 ($\text{CH}_2\text{Si}^2\text{H}$), 24.1 (CH_3CH), 24.9, 29.7 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 39.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 26.6 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 65.6 (OCH₂), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ -42.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), -13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$), -8.5 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$). ESI-TOF: [m/z] (rel. Int.) 1341 [$\text{M} + \text{K}$]⁺ (100), 1199 [$\text{M} - \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H} + \text{K}$]⁺ (27). Elementaranalyse: $\text{C}_{61}\text{H}_{144}\text{O}_9\text{Si}_{10}$ (1302.62) ber.: C, 56.24%, H, 11.14%; gef.: C, 55.91%, H, 11.12%.

3.20. Synthese von $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}\{\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\}_2\}_3$ (**12b**)

Synthese und anschließende Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **10**. Eingesetzt werden 1.00 g (1.79 mmol) $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2\}_3$ (**11**), 1.57 g

(10.7 mmol) 6-Methylsilanyl-hexan-2-ol (**4b**) und 1.08 g (10.7 mmol, 1.49 ml) Triethylamin. Nach erfolgter Aufarbeitung erhält man 1.58 g (1.30 mmol, 73% bezogen auf eingesetztes **11**) eines farblosen Öles von **12b**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2129 (vs) [ν_{SiH}], 1254 (s) [δ_{SiCH_3}], 1090 (s) [ν_{SiO}], 896 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.07–0.20 (m, 30H, $\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), 0.57 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{Si}^1\text{O}_2$), 0.69 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}^2\text{H}_2$), 1.17 (d, 18H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.31–1.52 (m, 36H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 1.62 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 3.65–3.82 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$, SiH_2), 3.91 (m, 6H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –8.2 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}_2$), –6.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), –3.3 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 11.0 ($\text{CH}_2\text{Si}^2\text{H}_2$), 11.3 ($\text{CH}_2\text{Si}^1\text{O}_2$), 24.0 (CH_3CH), 25.6, 29.3 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 39.7 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 26.5 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 65.6 (OCH_2), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –44.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), –33.4 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}_2$), –8.5 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$). Elementaranalyse: $\text{C}_{55}\text{H}_{132}\text{O}_9\text{Si}_{10}$ (1218.47) ber.: C, 54.21%, H, 10.92%; gef.: C, 53.46%, H, 10.87%.

3.21. Synthese von $\text{Si}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}\{\text{OCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}\}_2\}_4$ (**14**)

Synthese und Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung von **10**. Man setzt 1.79 g (11.2 mmol) 6-Dimethylsilanyl-hexan-2-ol (**4a**) und 1.13 g (11.2 mmol, 1.56 ml) Triethylamin mit 1.00 g (1.40 mmol) von $\text{Si}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeCl}_2\}_4$ (**13**) um. Man erhält 1.47 g (0.86 mmol, 61% bezogen auf eingesetztes **13**) eines farblosen Öles von **14**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2110 (s) [ν_{SiH}], 1252 (s) [δ_{SiCH_3}], 1093 (s) [ν_{SiO}], 888 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.07 (d, 48H, $\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.11 (s, 12H, $\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 0.52–0.69 (m, 24H, CH_2Si), 1.16 (d, 24H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.28–1.54 (m, 48H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 1.65 (m, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 3.72 (t, 8H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz), 3.87 (Pseudononett, 8H, SiH , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 3.92 (m, 8H, OCH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –4.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$), –3.3 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 11.3 ($\text{CH}_2\text{Si}^1\text{O}_2$), 14.6 ($\text{CH}_2\text{Si}^2\text{H}$), 24.1 (CH_3CH), 24.9, 29.7 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 39.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 26.4 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 66.5 (OCH_2), 68.8 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –81.8 (Si^0O_4), –13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{H}$), –8.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$). ESI-TOF: [m/z] (rel. Int.) 1746 [$\text{M} + \text{K}$] $^+$ (30), 1460 [$\text{M} - 2\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H} + \text{K}$] $^+$ (10), 1359 [$\text{M} - \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H} + \text{K}$] $^+$ (10). Elementaranalyse: $\text{C}_{80}\text{H}_{188}\text{O}_{12}\text{Si}_{13}$ (1707.42) ber.: C, 56.27%, H, 11.10%; gef.: C, 55.43%, H, 11.07%.

3.22. Synthese von $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{SiOCH}(\text{Me})(\text{CH}_2)_4\text{SiMe}_2\text{H}\}_2\}_3$ (**16**)

Synthese und anschließende Aufarbeitung erfolgen analog zur Darstellung **10**. Eingesetzt werden 4.23 g (3.37

mmol) $\text{MeSi}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}\{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Cl}\}_2\}_3$ (**15**), 3.24 g (20.2 mmol) 6-Methylsilanyl-hexan-2-ol (**4b**) und 2.04 g (20.2 mmol, 2.82 ml) Triethylamin. Nach erfolgter Aufarbeitung erhält man 3.55 g (1.77 mmol, 53% bezogen auf eingesetztes **15**) eines farblosen Öles von **16**.

IR (NaCl) ν [cm^{-1}]: 2110 (s) [ν_{SiH}], 1253 (s) [δ_{SiCH_3}], 1091 (vs) [ν_{SiO}], 889 (vs) [δ_{SiH}]. ^1H NMR (CDCl_3): δ 0.06 (d, 36H, $\text{CH}_3\text{Si}^3\text{H}$, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz), 0.07 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 0.09 (s, 36H, $\text{CH}_3\text{Si}^2\text{O}$), 0.17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), 0.49–0.64 (m, 30H, CH_2Si), 1.11 (d, 18H, CH_3CH , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz), 1.28–1.44 (m, 36H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^3$), 1.52–1.66 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.59–3.69 (m, 18H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), 3.74 (m, 6H, OCH), 3.85 (Pseudononett, 6H, Si^3H , $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): –6.9 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), –4.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), –4.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^3\text{H}$), –1.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{O}$), 10.0 ($\text{CH}_2\text{Si}^1\text{O}_2$), 13.0 ($\text{CH}_2\text{Si}^2\text{O}$), 14.6 ($\text{CH}_2\text{Si}^3\text{H}$), 24.3 (CH_3CH), 24.8, 29.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^3$), 39.8 ($\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^3$), 26.3 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^1$), 26.9 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}^2$), 65.7, 65.9 (OCH_2), 68.9 (OCH). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ –42.6 ($\text{CH}_3\text{Si}^0\text{O}_3$), –13.0 ($\text{CH}_3\text{Si}^3\text{H}$), –4.7 ($\text{CH}_3\text{Si}^1\text{O}_2$), 15.1 ($\text{CH}_3\text{Si}^2\text{O}$). Elementaranalyse: $\text{C}_{91}\text{H}_{216}\text{O}_{15}\text{Si}_{16}$ (2000.01) ber.: C, 54.65%, H, 10.89%; gef.: C, 54.71%, H, 10.86%.

Dank

Für die finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Graduiertenkolleg Accumol. Dem Freistaat Sachsen sind wir für ein Promotionsstipendium (R.B.) zu Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] (a) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules – Concepts, Syntheses, Perspectives*, VCH-Verlag, Weinheim, 1996; (b) G.R. Newkome, C.N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons*, VCH-Verlag, Weinheim, 2001; (c) H. Frey, Ch. Schlenk, *Silicon-based dendrimers*, in: F. Vögtle (Ed.), *Topics in Current Chemistry*, vol. 210, Springer-Verlag, Berlin, 2000, p. 69.
- [2] (a) H. Lang, B. Lühmann, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1523; (b) R. Buschbeck, K. Brüning, H. Lang, *Synthesis* 15 (2001) 2289; (c) K. Brüning, H. Lang, *Synthesis* 11 (1999) 1931.
- [3] (a) K.-H. Jung, H.-K. Shin, C. Kim, Y.-S. Kwon, *Mater. Sci. Eng., C: Bio. Supramol. Syst.* 24 (2004) 177; (b) C. Kim, H. Kim, *J. Organomet. Chem.* 673 (2003) 77; (c) C. Kim, J. Park, *J. Organomet. Chem.* 629 (2001) 194; (d) C. Kim, Y. Jeong, I. Jung, *J. Organomet. Chem.* 570 (1998) 9; (e) . Kim, A. Kwon, *Synthesis* (1998) 105.
- [4] (a) O. Rossell, M. Seco, I. Angurell, *Comptes Rendus Chimie* 6 (2003) 803; (b) S. Arevalo, E. De Jesus, F.J. De la Mata, J.C. Flores, R. Gomez, M.P. Gomez-Sal, P. Ortega, S. Vigo, *Organometallics* 22 (2003) 5109;

- (c) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O.M. Rossell, M. Seco, Dalton Trans. 6 (2003) 1194.
- [5] (a) A.W. Kleij, R.J.M. Klein Gebbink, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, J. Organomet. Chem. 621 (2001) 190;
(b) A.W. Kleij, R.J.M. Klein Gebbink, P.A.J. Nieuwenhuijzen, H. Kooijman, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, Organometallics 20 (2001) 634;
(c) N.J. Hovestad, J.L. Hoare, J.T.B.H. Jastrzebski, A.J. Canty, W.J.J. Wilberth, A.L. Spek, G. van Koten, Organometallics 18 (1999) 2970.
- [6] (a) D. De Groot, J.N.H. Joost, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, Eur. J. Org. Chem. 6 (2002) 1085;
(b) D. De Groot, P.G. Emmerink, C. Coucke, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, Inorg. Chem. Commun. 3 (2000) 711.
- [7] (a) E.V. Getmanova, A.S. Tereshchenko, G.M. Ignateva, E.A. Tatarinova, V.D. Myakushev, A.M. Muzafarov, Russ. Chem. Bull. 53 (2004) 137;
(b) B.V. Lebedev, T.G. Kulagina, M.V. Ryabkov, S.A. Ponomarenko, E.A. Makeev, N.I. Boikov, V.P. Shibaev, E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov, J. Therm. Anal. Calorimetry 71 (2003) 481;
(c) X.-M. Zhu, N.I. Boiko, E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov, M.V. Kozlovsky, R.M. Richardson, V.P. Shibaev, Liq. Cryst. 28 (2001) 1259.
- [8] D. Seyferth, D.Y. Son, A.L. Rheingold, R.L. Ostrander, Organometallics 13 (1994) 2682.
- [9] J.R. Hwu, K.Y. King, I.-F. Wu, G.H. Hakimelahi, Tetrahedron Lett. 39 (1998) 3724.
- [10] N.V. Komarov, V.K. Roman, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.) 35 (1965) 2008.
- [11] R. Buschbeck, H. Lang, J. Organomet. Chem. (2004) (eingereicht).