

SILACYCLOBUTANE MIT SPERRIGEN SUBSTITUENTEN

II*. SYNTHESE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN EINIGER 1,1,2-TRISUBSTITUIERTER 1-SILACYCLOBUTANE

PETER JUTZI * und PETER LANGER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg Am Hubland
 D 8700 Würzburg (B R D)*

(Eingegangen den 27 April 1977)

Summary

Starting from 1,1-dichloro-2-methyl-1-silacyclobutane (I) we have synthesized the silacyclobutanes II–V, containing phenyl or t-butyl ligands bonded to silicon. The silacyclobutanes VIII and IX with phenyl ligands at the α -C-atom were prepared from the (3-bromo-3-phenylpropyl)halosilanes VI and VII by intramolecular Grignard reactions. From VIII we obtained the silacyclobutanes X and XI with t-butyl ligands at silicon. $^1\text{H-NMR}$, IR and mass spectra of the new compounds are described.

Zusammenfassung

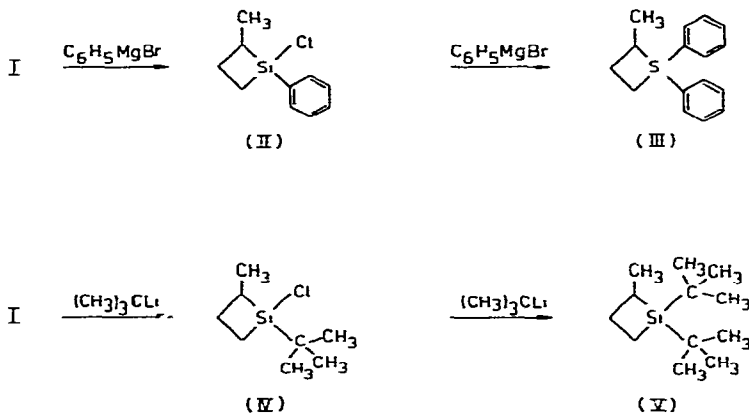
Ausgehend vom 1,1-Dichlor-2-methyl-1-silacyclobutan (I) haben wir die am Silicium phenyl-, bzw. tert butylsubstituierten Silacyclobutane II–V dargestellt. Die am α C-Atom phenylsubstituierten Silacyclobutane VIII und IX entstehen aus den (3-Brom-3-phenyl-propyl)halogensilanen VI und VII durch intramolekulare Grignardreaktionen. Aus VIII erhielten wir die am Silicium t-butylsubstituierten Silacyclobutane X und XI. $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und Massenspektren der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Vor kurzem haben wir die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung einiger 1,1-disubstituierter 1-Silacyclobutane mit raumerfüllenden Substituenten beschrieben [1]. Von diesen Verbindungen erhoffen wir, dass die bei Thermolyse- oder Photolyseexperimenten möglicherweise entstehenden Silaalkene insofern eine gewisse Stabilisierung erfahren, als Folgereaktionen dieser Silaalkane durch die sperrigen Substituenten erschwert sein sollten. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über Synthese und spektroskopische Daten einiger 1,1,2-trisubstituierter 1-Silacyclobutane

* I. Teil s. Lit. [1]

Darstellung

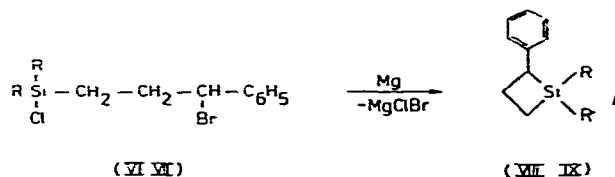
Einige am α -C-atom methylsubstituierte Silacyclobutane sind im Rahmen stereochemischer Untersuchungen bereits von Mazerolles beschrieben worden [2,3] Die Silacyclobutane II–V lassen sich in guten Ausbeuten durch Umsetzung von 1,1-Dichlor-2-methyl-1-silacyclobutan (I) [2] mit einem bzw. zwei Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid bzw. *t*-Butyllithium darstellen.



Für die Substitution der Chlorliganden in II und IV sind wiederum (vergl. [1]) drastischere Reaktionsbedingungen notwendig.

Aus der Reihe der am α -C-Atom phenylsubstituierten Silacyclobutane sind bisher das 1,1-Dimethyl-2-phenyl-1-silacyclobutan [4] und das 1,1,2-Triphenyl-1-silacyclobutan [5] bekannt. Weitere Vertreter erhielten wir durch Ringschlussreaktionen mit entsprechend substituierten 3-Brom-propyl-halogensilanen sowie durch Substitutionsreaktionen am vorgebildeten Silacyclobutanring

Bei der Umsetzung von Trichlor(3-brom-3-phenyl-propyl)silan (VI) bzw von Dichlor-methyl(3-brom-3-phenyl-propyl)silan (VII) mit Magnesium erfolgt in befriedigenden Ausbeuten der Ringschluss zum 1,1-Dichlor-2-phenyl-1-silacyclobutan (VIII) bzw zum 1-Chlor-1-methyl-2-phenyl-1-silacyclobutan (IX) Diese Cyclisierungen gelingen allerdings nur in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, Umsetzungen in Diethylether blieben erfolglos.

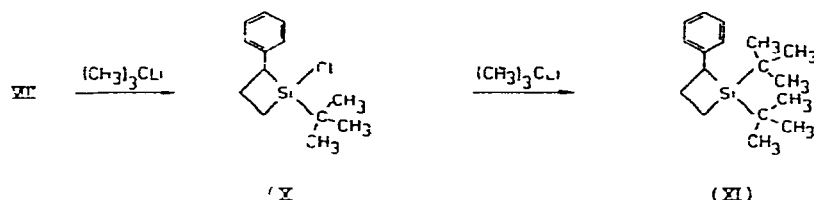


VII R = Cl R = Cl , VIII, IX R = CH₃ R = Cl

Die Siliciumverbindungen VI und VII können durch Bromierung der entsprechenden Chlor(3-phenyl-propyl)silane mit *N*-Bromsuccinimid dargestellt werden. Sie lassen sich durch vorsichtige Vakuumdestillation in reiner Form isolieren. Eine thermisch induzierte HBr-Abspaltung tritt entgegen den Beob-

achtungen von Valkovich [4] an ähnlichen Systemen unter diesen Bedingungen nicht ein.

Die Halogenatome in VIII können bei der Umsetzung mit *t*-Butyllithium gegen *t*-Butylgruppen ausgetauscht werden



Während die Reaktion zum 1-*t*-Butyl-1-chlor-2-phenyl-1-silacyclobutan (X) äusserst glatt und in guter Ausbeute abläuft, ist die Zweitsubstitution zum 1,1-Di-*t*-butyl-2-phenyl-1-silacyclobutan (XI) erschwert und erfordert verschärfte Reaktionsbedingungen, wobei unerwünschte Nebenreaktionen (siehe [1]) die Ausbeute an XI herabsetzen

Spektroskopische Daten

Zur Charakterisierung der Verbindungen II–XI haben wir deren ¹H-NMR- und IR-Spektren aufgenommen, von den neuen Silacyclobutanen werden auch die Massenspektren beschrieben.

Die ¹H-NMR-Daten von II–V und VIII–XI sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei den Silacyclobutanen II, IV, IX und X ist prinzipiell mit dem Auftreten von Stereoisomeren zu rechnen [3]. Diese sollten sich unter anderem

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER SILACYCLOBUTANE II–V, VIII–XI VERMESSEN IN CCl₄ MIT CH₂Cl₂ ALS INTERNEM STANDARD δ-WERTE IN PPM VON TMS ZU NIEDRIGEREN FELDSTÄRKEN INTENSITÄTEN IN KLAMMERN

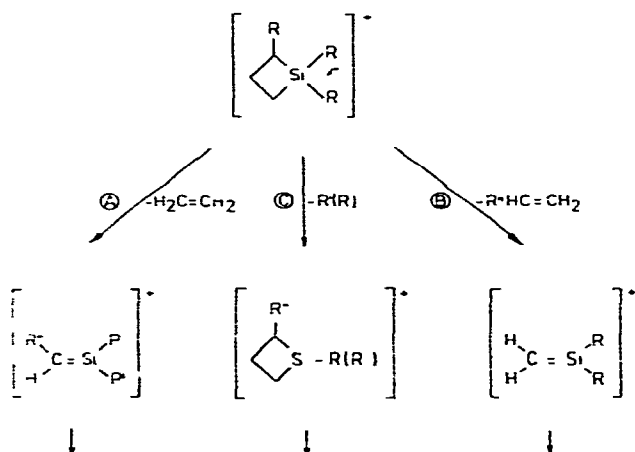
Verb	C ₆ H ₅	Si-(C)-CH ₃	C-CH ₃	H _α , H _β
II	7 33–7 88m[5]		1 92d[3] J 6 Hz	1 00–2 85m[6]
III	7 40–7 98m[10]		1 50d[3] J 6 Hz	1 60–3 28m[5]
IV		1 15s[5] 1 22s[4]		1 23–2 77m[8]
V		1 15s[9] 1 25s[9]		0 98–2 62m, 8]
VIII	6 80–7 25m[5]			3 23–3 67r[1] 0 95–1 76m[4] 3 25–3 62m[1]
IX	7 12–7 16m[5]	0 67s[1 1] 1 35s[1 9]		1 34–3 15m[4] 3 18–3 58m[1] 1 35–1 88m[2] 2 22–2 93m[2]
X	7 05–7 35m[5]	1 08s[3 3] 1 28s[5 7]		3 18–3 58m[1] 1 35–1 88m[2] 2 22–2 93m[2]
XI	6 95–7 25[5]	1 03s[9] 1 32s[9]		3 18–3 58m[1] 1 04–1 30m[2] 2 35–2 88m[2]

durch jeweils zwei Resonanzsignale für die Si-(C)-CH₃-Protonen zu erkennen geben. Das Auftreten von Stereoisomeren ist demnach für die Verbindungen IV, IX und X nachzuweisen. Hier beobachtet man für die Protonen der siliciumständigen t-Butyl- bzw. Methylgruppen jeweils zwei Singulets unterschiedlicher Intensität. Die Ringprotonen der Silacyclobutane liefern komplizierte Spektren höherer Ordnung, die nicht näher analysiert worden sind.

In den phenylsubstituierten Silacyclobutanen VIII–XI erscheint das benzyllartige C_α-Proton deutlich von den anderen Ringprotonen zu tieferem Feld abgesetzt. Zusätzlich sind in X und XI die übrigen Ringprotonen in Multipletts für C_α- und C_β-Protonen separiert. Eine ähnliche Aufspaltung der Ringprotonen wurde auch beim 1,1,2-Triphenyl-1-silacyclobutan beobachtet [5].

Aus den IR-Spektren von Silacyclobutanen werden zur Charakterisierung typische Ringschwingungen im Bereich zwischen 840 und 950 cm⁻¹ und Schwingungen der CH₂-Gruppen zwischen 1100 und 1200 cm⁻¹ empirisch zugeordnet [6]. Diese Schwingungen haben wir für die Silacyclobutane II–V und VIII–XI in Tabelle 2 zusammengestellt. Die durch die Substituenten am α-C-Atom bedingte Symmetrierniedrigung führt zur Aufspaltung einiger Banden, die in Tabelle 2 nicht berücksichtigt wurde (siehe ausführliche IR-Spektren im Versuchsteil).

Wichtige Hinweise für das Verhalten der Silacyclobutane bei der Thermolyse erwarteten wir aus den Massenspektren, da Fragmentierungsprozesse unter Elektronenbeschuss und bei thermischer Behandlung sehr ähnlich verlaufen [7]. Die unter nahezu identischen Bedingungen aufgenommenen Massenspektren der Silacyclobutane II–V und VIII–XI sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die zugeordneten Zerfallsprodukte zeigen die erwartete Isotopenverteilung. Das Moleküllion ist bei allen Silacyclobutanen zu beobachten, allerdings mit stark variierender Intensität. Auch die durch Olefinabsplattung entstehenden Silaalken Ionen sind jeweils unterschiedlich stark ausgebildet. Die meisten der zugeordneten Fragmentierungen folgen bekannten Zerfallsmustern [8] und lassen sich für die Primärschritte in folgendem Schema zusammenfassen:



Die am α-C-Atom methylsubstituierten Silacyclobutane II–V zerfallen bevorzugt nach Weg B unter Abspaltung von Propen. Bei den am α-C-Atom phenyl-

TABELLE 2

IR-DATEN DER VERBINDUNGEN II—V VIII—XI VERMESSEN IN SUBSTANZ ANGABEN IN cm^{-1}

Verb	Ringschwingungen	CH_2 -Schwingungen
II	854vs 897m 919m	1118vs 1185m
III	840m 870w 916w	1119vs 1182w
IV	839m 868w 915m	1134m 1182w
V	841m 869w 922w	1133m 1190w
VIII	875s, 911m 936w	1099s 1141m
IX	882s 909m 940w	1095s 1137w
X	876s, 908m 948m	1099s 1141m
XI	871s 902m 938m	1100s 1140m

substituierten Silacyclobutanen VIII—XI wird nach Weg A die Athylen- gegenüber der Styrolabspaltung bevorzugt. Bei den t-butylsubstituierten Silacyclobutanen IV, V, X und XI konkurriert mit der Olefinabspaltung auch ein Primärzerfall nach Weg C

Über Thermolyseversuche mit den hier und in [1] beschriebenen Silacyclobutanen wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60 (60 MHz), XL 100 (100 MHz); IR-Spektren: Perkin—Elmer 457; Massenspektren: Varian MAT, SM1-BH; C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Mol-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt.

1-Chlor-1-phenyl-2-methyl-1-silacyclobutan (II)

Zu einer Lösung von 155.1 g (1.0 Mol) I in 250 ml Diethylether wird innerhalb von 3 Stdn. eine Lösung aus 1.0 Mol Phenylmagnesiumbromid und 300 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Man erwärmt anschliessend noch 3 Stdn. unter Rückfluss, filtriert die entstandenen Magnesiumsalze ab und erhält II nach Abziehen des Lösungsmittels durch Vak.-Destillation. Verb. II: Kp: $76-78^\circ\text{C}/0.7$ Torr, Ausb. 145.5 g (74%). Analyse. Gef. C, 61.15, H, 6.71, Mol.-Masse, 196. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClSi}$ ber.: C, 61.04, H, 6.66%, Mol. Masse, 196.76 IR (in Substanz). 3140 w, 3095 m, 3078s, 3055s, 3030m, 3015m, 3000m, 2980s(sh), 2925vs, 2868vs, 1952w, 1880w, 1814w, 1765w, 1655w, 1592w, 1490m, 1455m, 1433vs, 1395m, 1340m, 1308m, 1219w, 1195w, 1185m, 1125vs(sh), 1118vs, 1068m, 1031w, 1001s, 968m, 919m, 897m, 854vs, 800w, 758m, 740vs, 697vs, 677vs, 632m, 572vs, 538s, 527s, 500s, 464s, 442m cm^{-1} .

1,1-Diphenyl-2-methyl-1-silacyclobutan (III)

Zu einer Lösung von 98.4 g (0.5 Mol) II in 150 ml Diethylether wird innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung aus 0.5 Mol Phenylmagnesiumbromid und 200 ml Diethylether unter Rühren zugetropft. Man erwärmt anschliessend noch 3 Stdn. unter Rückfluss. Danach gibt man den Kolbeninhalt auf ein mit Phosphorsäure

TABELLE 3
MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN II-V VIII-XI

II (220°C, 180 µA 70 eV)			III (210°C 250 µA 70 eV)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int %	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int.%
196	<i>M</i>	2.6	238	<i>M</i>	1.6
182	<i>M</i> -CH ₂	7.9	210	<i>M</i> -C ₂ H ₄	6.4
168	<i>M</i> -C ₂ H ₄	6.6	196	<i>M</i> -C ₃ H ₆	13.1
154	<i>M</i> -C ₃ H ₆	36.8	184	C ₁₂ H ₁₀ Si	13.4
140	C ₆ H ₅ SiCl	5.3	182	C ₁₂ H ₈ Si	15.6
105	C ₈ H ₉	14.5	176		5.9
91	C ₇ H ₇	100	154	C ₁₂ H ₁₀	3.7
77	C ₆ H ₅	9.2	105	C ₈ H ₉	25.0
63	SiCl	61.8	94	C ₇ H ₁₀	100
			77	C ₆ H ₅	50.0
IV (220°C, 250 µA, 70 eV)			V (200°C 200 µA 70 eV)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int.%	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int.%
176	<i>M</i>	25.9	198	<i>M</i>	15.0
148	<i>M</i> -C ₂ H ₄	37.9	170	<i>M</i> -C ₂ H ₄	6.6
133	<i>M</i> -C ₃ H ₇	65.5	155	<i>M</i> -C ₃ H ₇	6.3
119	<i>M</i> -C ₄ H ₉	69.0	141	<i>M</i> -C ₄ H ₉	50.0
106	C ₃ H ₇ SiCl	66.1	113	C ₆ H ₁₃ Si	55.4
93	C ₂ H ₆ SiCl	100	99	C ₅ H ₁₁ Si	96.4
79	CH ₄ SiCl	62.1	85	C ₄ H ₉ Si	69.6
63	SiCl	73.3	73	C ₅ H ₁₃	100
57	C ₄ H ₉	80.2	57	C ₄ H ₉	92.9
VIII (210°C 250 µA 70 eV)			IX (210°C 230 µA 70 eV)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int %	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int.%
216	<i>M</i>	13.1	196	<i>M</i>	27.1
188	<i>M</i> -C ₂ H ₄	38.5	168	<i>M</i> -C ₂ H ₄	100
154	C ₁₂ H ₁₀	34.4	153	<i>M</i> -C ₃ H ₇	17.1
117	C ₉ H ₉	65.6	132	C ₁₀ H ₁₂	14.3
91	C ₇ H ₇	100	117	C ₉ H ₉	35.0
77	C ₆ H ₅	50.8	105	C ₈ H ₉	15.7
63	SiCl	16.4	92	<i>M</i> -C ₈ H ₈	28.6
55		76.2	63	SiCl	25.7
X (210°C 220 µA 70 eV)			XI (210°C 230 µA 70 eV)		
<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int %	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Int %
238	<i>M</i>	7.7	260	<i>M</i>	9.1
210	<i>M</i> -C ₂ H ₄	11.8	232	<i>M</i> -C ₂ H ₄	0.9
195	<i>M</i> -C ₃ H ₇	15.9	203	<i>M</i> -C ₄ H ₉	15.0
181	<i>M</i> -C ₄ H ₉	8.2	175	<i>M</i> -C ₆ H ₁₃	8.1
168	<i>M</i> -C ₅ H ₁₀	4.1	161	<i>M</i> -C ₇ H ₁₅	6.6
145	C ₁₁ H ₁₃	10.6	135	C ₁₀ H ₁₅	12.5
132	C ₁₀ H ₁₂	18.8	105	SiC ₆ H ₅	21.9
91	C ₇ H ₇	100	73	C ₅ H ₁₃	96.9
63	SiCl	20.6	59	C ₄ H ₁₁	100
57	C ₄ H ₉	70.6			

versetztes Eis/Wasser-Gemisch. Die Atherphase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels erhält man III durch Vak.-Destillation. Verb. III. Kp. $116\text{--}119^\circ\text{C}/0.1$ Torr; Ausb. 83.5 g (70%). Analyse: Gef. C, 80.12, H, 7.53. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Si}$ ber. C, 80.61; H, 7.61%. Mol. Masse, 238.41. IR (in Substanz): $3135\text{w}, 3070\text{m}, 3050\text{m}, 3020\text{m}, 2953\text{s}, 2860\text{s}, 1950\text{w}, 1880\text{w}, 1815\text{w}, 1583\text{w}, 1490\text{w}, 1455\text{m}, 1431\text{vs}, 1378\text{w}, 1307\text{w}, 1266\text{w}, 1249\text{w}, 1191\text{w}, 1182\text{w}, 1132\text{m}, 1119\text{vs}, 1110\text{sh}, 1065\text{w}, 1030\text{w}, 1000\text{w}, 966\text{w}, 916\text{w}, 870\text{w}, 840\text{m}, 738\text{vs}, 710\text{vs}, 698\text{vs}, 650\text{m}, 610\text{m}, 530\text{s}, 475\text{m}, 440\text{w cm}^{-1}$.

1-t-Butyl-1-chlor-2-methyl-1-silacyclobutan (IV)

Zu einer Lösung von 62.0 g (0.4 Mol) I in 150 ml Hexan werden bei -78°C 0.4 Mol einer t-Butyllithium/Hexan-Lösung unter Rühren zugetropft. Man erwärmt langsam bis auf Raumtemperatur und zur Vervollständigung der Reaktion noch 6 Stdn. unter Rückfluss. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen LiCl und Abziehen des Hexans erhält man IV durch Vak.-Destillation. Verb. IV. Kp. $106\text{--}109^\circ\text{C}/100$ Torr, Ausb. 55.5 g (78%). Analyse: Gef.: C, 53.93; H, 9.56, Mol. Masse, 176. $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClSi}$ ber. C, 54.36, H, 9.69%; Mol. Masse, 176.77. IR (in Substanz): $2940\text{vs}, 2900\text{s}, 2862\text{vs}, 1476\text{s}, 1468\text{s}, 1409\text{m}, 1398\text{m}, 1380\text{w}, 1369\text{s}, 1249\text{w}, 1200\text{w}, 1182\text{w}, 1134\text{m}, 1062\text{m}, 1010\text{m}, 966\text{m}, 941\text{m}, 915\text{m}, 868\text{w}, 839\text{m}, 823\text{s}, 788\text{w}, 745\text{m}, 685\text{s}, 641\text{m}, 630\text{m}, 607\text{m}, 578\text{s}, 537\text{s}, 512\text{s}, 461\text{w}, 448\text{w}, 405\text{w}, 340\text{w cm}^{-1}$.

1,1-Di-t-butyl-2-methyl-1-silacyclobutan (V)

Zu einer Lösung von 35.2 g (0.2 Mol) IV in 150 ml Heptan werden unter Eiskühlung und Rühren 0.2 Mol einer t-Butyllithium/Hexan-Lösung langsam zugegeben. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur trübt sich die Lösung durch ausfallendes LiCl . Nach zweitägigem Rühren wird 5 Stdn. unter Rückfluss erwärmt (Gilman-Test negativ). Nach Abfiltrieren des LiCl und Abziehen der Lösungsmittel erhält man V durch Vak.-Destillation. Verb. V: Kp. $84\text{--}86^\circ\text{C}/10$ Torr; Ausb. 26.9 g (67%). Analyse: Gef. C, 72.02; H, 12.99, Mol. Masse, 198. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Si}$ ber. C, 72.64, H, 13.21%. Mol. Masse, 198.43. IR (in Substanz): $2960\text{vs}, 2930\text{vs}, 2895\text{vs}, 2860\text{vs}, 2710\text{w}, 1475\text{s}, 1409\text{w}, 1391\text{m}, 1369\text{s}, 1250\text{w}, 1200\text{w}, 1190\text{w}, 1133\text{m}, 1086\text{w}, 1070\text{m}, 1015\text{m}, 975\text{m}, 939\text{m}, 922\text{w}, 869\text{w}, 841\text{m}, 822\text{s}, 741\text{m}, 690\text{s}, 625\text{s}, 608\text{m}, 564\text{m}, 549\text{m}, 498\text{m}, 445\text{w}, 412\text{w cm}^{-1}$.

Trichlor(3-brom-3-phenyl-propyl)silan (VI)

190.0 g (0.75 Mol) Trichlor(3-phenylpropyl)silan [9] werden in 350 ml CCl_4 mit 150.0 g (0.84 Mol) N-Bromsuccinimid und Azoisobuttersäuredinitril als Radikalstarter bromiert. Das entstandene Succinimid und nicht umgesetztes NBS werden abfiltriert, nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man VI durch Vak.-Destillation. Verb. VI. Kp. $122\text{--}125^\circ\text{C}/0.3$ Torr, Ausb. 224.5 g (90%). Analyse: Gef.: C, 33.06; H, 3.14; $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BrCl}_3\text{Si}$ ber. C, 32.51; H, 3.03%; Mol. Masse, 332.55. $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm): 7.30–7.45 (m, 5, C_6H_5), 1.17–1.80 (m, 2, $\text{H}_{\alpha\beta}$), 2.20–2.73 (m, 2); 4.93 (t, 1, H_γ ; J 7.5 Hz)

Dichlor-methyl(3-brom-3-phenyl-propyl)silan (VII)

Darstellung analog Verb. VI aus 175.0 g (0.75 Mol) Dichlor-methyl(3-phenyl-

propyl)silan [9] und 150.0 g (0.84 Mol) *N*-Bromsuccinimid Verb. VII: Kp. 128–130°C/0.5 Torr; Ausb. 208.5 g (89%). Analyse: Gef.: C, 39.01; H, 4.40. $C_{10}H_{13}BrClSi$ ber.: C, 38.48; H, 4.20%; Mol. Masse, 312.13. 1H -NMR (δ , ppm) 7.27–7.47 (m, 5, C_6H_5); 0.77–1.40 (m, 2, $H_{\alpha, \beta}$), 2.10–2.70 (m, 2), 4.90 (t, 1, H_γ , J 7.5 Hz); 0.73 (s, 3, $Si-CH_3$).

1,1-Dichlor-2-phenyl-1-silacyclobutan (VIII)

Zu 61.0 g (2.5 g Atom) frisch aktivierten Magnesiumspanen in 300 ml THF wird innerhalb von 4 Stdn. eine Lösung aus 167.0 g (0.50 Mol) VI und 30.0 g (0.16 Mol) 1,2-Dibromäthan in 500 ml THF unter kräftigem Rühren derart zugetroffen, dass das THF leicht siedet. Anschliessend wird 2 Stdn. unter Rückfluss erwärmt. Die ausgefallenen Magnesiumsalze und das nicht umgesetzte Mg werden abfiltriert. Nach Einengen des THF und Zugabe von Diethylether werden die restlichen, hierbei ausfallenden Mg-Salze abfiltriert und mit Diethylether ausgewaschen. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man VIII durch Vak.-Destillation. Verb. VIII. Kp. 93–94°C/0.5 Torr; Ausb. 69.5 g (64%). Analyse. Gef.: C, 49.59, H, 4.58, Mol. Masse, 216, $C_9H_{10}Cl_2Si$ ber.: C, 49.77; H, 4.64%; Mol. Masse, 217.15. IR (in Substanz): 3090w, 3065w, 3035m, 2970w, 2940m, 2875w, 1940w, 1865w, 1795w, 1606m, 1520s, 1459s, 1401m, 1348w, 1245w, 1212w, 1200w, 1190w, 1141m, 1099s, 1075w, 1038m, 936w, 911m, 875s, 818w, 770vs, 752vs, 699vs, 667s, 590vs, 562s, 520vs, 340w, 301w cm^{-1} .

1-Chlor-1-methyl-2-phenyl-1-silacyclobutan (IX)

Darstellung analog Verb. VIII aus 61 g (2.5 g Atom) Mg, 156.0 g (0.5 Mol) VII und 30 g 1,2-Dibromäthan; Verb. IX. Kp. 80–82°C/0.2 Torr, Ausb. 59.0 g (60%) Analyse: Gef.: C, 60.91; H, 6.70; Mol. Masse, 196. $C_{10}H_{13}ClSi$ ber.: C, 61.05; H, 6.66%; Mol. Masse, 196.76; IR (in Substanz): 3105w, 3080w, 3060w, 3020m, 2925m, 2860w, 1935w, 1860w, 1790w, 1602s, 1586w, 1498s, 1454m, 1405m, 1341w, 1259s, 1210w, 1137w, 1095s, 1070m, 1033m, 940w, 900m, 882s, 802s, 786vs, 765s, 699vs, 664m, 640w, 565s, 535s, 506s, 434w, 310w cm^{-1} .

*1-Chlor-1-*t*-butyl-2-phenyl-1-silacyclobutan (X)*

Darstellung analog Verb. IV aus 54.3 g (0.25 Mol) VIII und 0.25 Mol *t*-Butyllithium. Verb. X: Kp. 87–88°C/0.1 Torr, Ausb. 49.0 g (82%). Analyse. Gef.: C, 64.87; H, 7.91; Mol. Masse, 238. $C_{13}H_{19}ClSi$ ber.: C, 65.38; H, 8.02%; Mol. Masse, 238.84. IR (in Substanz): 3105w, 3090m, 3085m, 3030m, 2960vs, 2938vs, 2865vs, 2718w, 1945w, 1860w, 1795w, 1608s, 1534w, 1500vs, 1478vs, 1419vs, 1410m, 1399m, 1371s, 1254w, 1250w, 1219m, 1202m, 1141m, 1099s, 1075m, 1039m, 1012m, 988w, 948m, 908m, 876s, 825vs, 765vs, 745vs, 700vs, 659s, 630s, 580vs, 548m, 513s, 454m, 399w, 338w cm^{-1} .

*1,1-Di-*t*-butyl-2-phenyl-1-silacyclobutan (XI)*

Zu einer Lösung von 49.0 g (0.21 Mol) X in 150 ml Hexan tropft man unter Rühren 0.2 Mol einer *t*-Butyllithium/Hexan-Lösung. Man erwärmt 3 Tage unter Rückfluss, wobei $LiCl$ ausfällt und die Lösung orange verfärbt. Anschliessend gibt man den Kolbeninhalt auf ein Eis/Wasser-Gemisch, äthert aus und trocknet

die organische Phase über Na_2SO_3 . Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man XI durch Vak -Destillation Verb. XI: Kp. $126^\circ\text{C}/0.05$ Torr, Ausb. 24.0 g (46%). Analyse: Gef. C, 77.94, H, 10.93, Mol. Masse, 260. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{Si}$ ber. C, 78.38, H, 10.83%; Mol. Masse, 260.50 IR (in Substanz) \cdot 3100w, 3080m, 3060m, 3025m, 2970vs, 2935vs, 2890s, 2860vs, 2765w, 2740w, 2710w, 1930w, 1860w, 1790w, 1604s, 1580w, 1499vs, 1425vs, 1450m, 1410w, 1392s, 1320s, 1290w, 1260w, 1254w, 1220w, 1202m, 1186w, 1160w, 1140m, 1100s, 1075m, 1035m, 1012m, 990w, 938m, 902m, 871s, 821vs, 758vs, 729s, 698vs, 650s, 620m, 611m, 589m, 548m, 501m, 422w, 395w, 310w cm^{-1}

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. N. Pelz danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 P. Jutzl und P. Langer *J. Organometal. Chem.* **132** (1977) 45
- 2 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Lesbre und M. Joly *J. Organometal. Chem.* **25** (1970) 367.
- 3 J. Dubac, P. Mazerolles und B. Serres, *Tetrahedron*, **30** (1974) 749-759
- 4 P. B. Valkovich, T. J. Ito und W. P. Weber, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3543
- 5 H. Gilman und W. H. Atwell *J. Amer. Chem. Soc.* **86** (1964) 2687
- 6 J. Laane *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 1144
- 7 V. Y. Orlov, L. E. Guselnikov, N. S. Nametkin und R. L. Ushakova *Org. Mass Spectr.* **6** (1972) 309
- 8 C. S. Cundy, M. F. Lappert und T. R. Spalding *J. Chem. Soc. Dalton* **6** (1976) 558
- 9 A. D. Petrov, E. A. Chernyshev, M. E. Dolgaya, Y. P. Egorov und L. A. Leites *Zh. Obshch. Khim.* **30** (1960) 376 *Chem. Abstr.* **54** (1960) 22435b