

Journal of Organometallic Chemistry, 198 (1980) 29–36
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XI *. 1,1-DI-*t*-BUTYL-1-SILACYCLOBUTAN, PYROLYSEVERSUCHE UND REAKTIONEN MIT LEWIS-SÄUREN

MANFRED WEIDENBRUCH *

*Fachbereich IV, Anorganische Chemie, der Universität Oldenburg, Ammerländer
 Heerstrasse 67–99, D-2900 Oldenburg (W. Germany)*

und REINHARD RANKERS

*Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen, Templergraben 55, D-5100
 Aachen (W. Germany)*

(Eingegangen den 17. April 1980)

Summary

Pyrolysis of 1,1-di-*t*-butyl-1-silacyclobutane (I) in the liquid phase yields polymeric $[(t-C_4H_9)_2Si(CH_2)_3]_n$, whereas from gas phase thermolysis no silicon-containing volatile product could be trapped. During the isolation procedure of I a tetrabutyl-1,3-disilacyclobutane is isolated as a byproduct formed by isomerization of a large amount of *t*-butyl to less crowded isobutyl groups. The interaction of the Lewis acids BX_3 ($X = F, Cl, Br$), $GeCl_4$, and $SnCl_4$ with I leads to the corresponding ring cleavage products as well as reaction with hydrosilanes. With dichloro- and dibromo-carbenes exclusively insertion into the β -C—H bonds is observed.

Zusammenfassung

Die Pyrolyse von 1,1-Di-*t*-butyl-1-silacyclobutan (I) ergibt in der flüssigen Phase polymeres $[(t-C_4H_9)_2Si(CH_2)_3]_n$, während in der Gasphase keine flüchtigen siliciumhaltigen Produkte fassbar sind. Bei der Isolierung von I wird als Nebenprodukt ein Tetrabutyl-1,3-disilacyclobutan erhalten, bei dem ein Großteil der *t*-Butylliganden zu den weniger sperrigen Isobutylgruppen isomerisiert ist. Die Einwirkung der Lewis-Säuren BX_3 ($X = F, Cl, Br$), $GeCl_4$ und $SnCl_4$ auf I führt ebenso wie die Reaktion mit Hydridosilanen zu den entsprechenden

* Mitteilung X siehe Ref. 1.

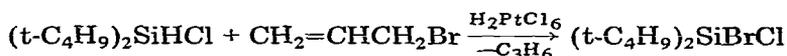
Ringöffnungsprodukten. Mit Dichlor- und Dibrom-carben wird ausschliesslich Insertion in die β -C—H-Bindungen beobachtet.

Einführung

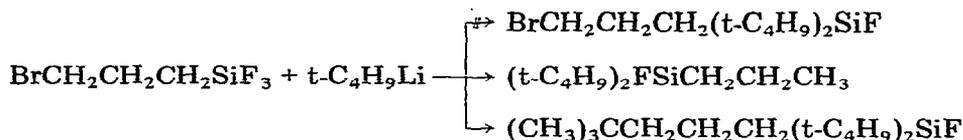
Über Silacyclobutane mit raumerfüllenden Substituenten am Siliciumatom wurde kürzlich von Jutzi und Langer [2,3] berichtet. Gleichzeitig und unabhängig davon hatten wir auf etwas modifiziertem Wege ebenfalls die Synthese des 1,1-Di-*t*-butyl-1-silacyclobutans (I) realisiert, da wir ebenso wie die oben genannten Autoren bei der Pyrolyse dieser Verbindung in der Gasphase die Bildung des 1,1-Di-*t*-butyl-1-silaethens erhofften, das im Gegensatz zu den bisher auf diese Weise erzeugten Silaethylenen [4] wegen der grossvolumigen Gruppen am Siliciumatom nicht oder nur erschwert zu den entsprechenden 1,3-Disilacyclobutanen reagieren und somit vielleicht eine erhöhte Lebensdauer aufweisen sollte.

Ergebnisse und Diskussion

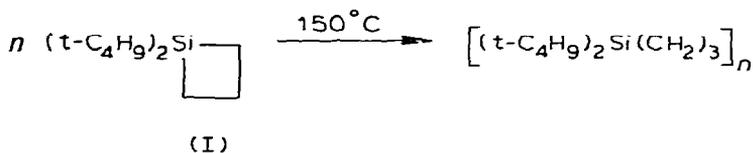
I lässt sich in guten Ausbeuten aus 1,1-Difluor-1-silacyclobutan oder einfacher nach der Methode von Jutzi und Langer [2] aus 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan und *t*-Butyllithium gewinnen. Versuche, zunächst die sperrigen *t*-Butylgruppen an das Siliciumatom zu binden und dann den Ringschluss zu vollziehen, blieben ohne das gewünschte Ergebnis; beispielsweise:



Ebenso ergab die Umsetzung von 3-Brompropyltrifluorsilan mit *t*-Butyllithium nicht das erwartete 3-Brompropyldi-*t*-butylfluorsilan, sondern das Di-*t*-butylpropylfluorsilan neben 4,4-Dimethylpentyl-di-*t*-butylfluorsilan.



Die Thermolyse von I liefert in der kondensierten Phase bei ca. 150°C in Analogie zum Verhalten anderer Silacyclobutane [5] ein milchig-weisses Polymeres, das in keinem gängigen Solvens mehr löslich ist.

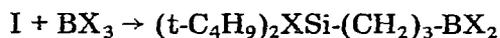


Dagegen ergab die Gasphasenpyrolyse von I, die zwischen 600 und 730°C und Drucken von 10 mbar bis 0.01 mbar versucht wurde, zwar sehr geringe Mengen an Ethylen neben Spuren an Propan, jedoch neben unumgesetztem I kein

weiteres siliciumhaltiges flüchtiges Reaktionsprodukt. Auch der Versuch, ein gebildetes Silaethen mit Methanol bzw. Ethanol abzufangen, blieb ergebnislos.

Hinweise auf das intermediäre Auftreten des 1,1-Di-*t*-butyl-1-silaethens erhielten wir bei dem Versuch, durch starkes Ausheizen der Lithiumsalze die Ausbeute an I zu erhöhen, da hierbei ein Tetrabutyl-1,3-disilacyclobutan als Nebenprodukt isoliert wurde. Ähnlich wie bei der versuchten Synthese des 1,1-Di-*t*-butyl-1-silathions bzw. dessen möglichem Folgeprodukt, dem 2,2,4,4-Tetra-*t*-butyl-1,3,2,4-dithiadisiletan [1], indizierten die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren auch in diesem Falle, dass ein Grossteil der primär vorhandenen *t*-Butylgruppen zu den sterisch weniger anspruchsvollen Isobutylgruppen isomerisiert worden war. Offensichtlich lagerte sich das primär gebildete Silaethen thermisch wegen der nicht oder sehr langsam ablaufenden Cyclodimerisierung in die entsprechenden Isobutylsubstituierten Silaethene um, deren Kopf-Schwanz-Verknüpfung die nachgewiesenen Vierringe ergab.

In seinem chemischen Verhalten schliesst sich I wegen seiner Basenresistenz einerseits und seiner Bereitwilligkeit zur Umsetzung mit elektrophil angreifenden Partnern andererseits den Di- und Tri-*t*-butylsilanen [6] an. Mit den Lewis-Säuren Bortrichlorid und Bortribromid findet schon unterhalb von 0°C eine Addition unter Ringöffnung statt, während mit Bortrifluorid drastische Bedingungen notwendig sind, um in geringer Ausbeute das entsprechende 1-Sila-5-borapentan (IIa) zu ergeben.



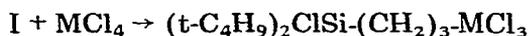
(IIa, X = F;

IIb, X = Cl;

IIc, X = Br)

Die zur Bildung von IIa erforderliche Temperatur von 180°C legt in Übereinstimmung mit den Pyrolyseversuchen von I einen zunächst durch Ringöffnung erfolgenden Erhalt eines Biradikals nahe, das durch Fluor- bzw. durch BF_2 -Addition stabilisiert wird. Dagegen kann für die Umsetzungen mit BCl_3 und BBr_3 ein konzertierter Ablauf [7] angenommen werden.

Besonders deutlich wird die zunehmende Reaktivität von I bei steigender Lewis-Acidität des Umsetzungspartners in den Reaktionen mit Tetrachloriden der 4. Hauptgruppe. Während mit Siliciumtetrachlorid kein flüchtiges Produkt resultiert, werden bei der Einwirkung von Germaniumtetrachlorid neben dem mengenmässig dominierenden 1/1 Addukt (IIIa) auch Verbindungen nachgewiesen, die zwei bzw. drei Moleküle I pro Molekül eingesetztes GeCl_4 enthalten. Mit Zinntetrachlorid bildet sich dagegen schon bei Raumtemperatur nahezu quantitativ das 1/1 Additionsprodukt.



(IIIa, M = Ge;

IIIb, M = Sn)

Mit Hydridosilanen reagiert I ebenfalls unter Si-C-Ringöffnung, wobei im Falle des Trichlorsilans selektiv eine Hydridübertragung auf das Ringsiliciumatom unter Bildung von 1,1-Di-*t*-butyl-5,5,5-trichlor-1,5-disilapentan (IVa)

stattfindet. Bewiesen wird diese Reaktionsweise, die im Gegensatz zum Verhalten etwa des Tetramethyl-1,3-disilacyclobutans steht, bei dem die Umsetzung mit HSiCl_3 bzw. mit $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ zur Übertragung eines Cl-Atoms auf das Ringsiliciumatom führt [8], durch die chemische Verschiebung des Si-H-Protons. Die Lage des Triplets für dieses Proton bei δ 3.37 ppm ist typisch für Trialkylsilane, während bei Dichloralkylsilanen Verschiebungswerte von ~ 5.5 ppm beobachtet werden [9].

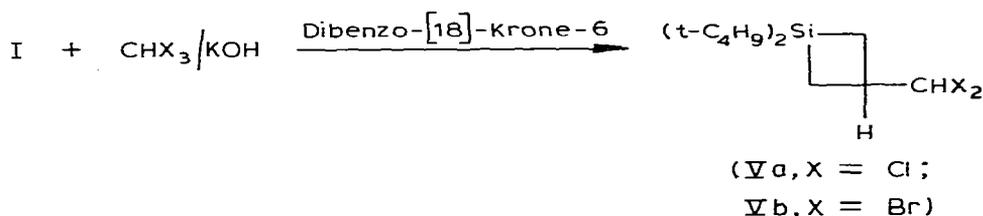


(IVa, R = Cl;

IVb, R = t-C₄H₉)

Mit Di-t-butylchlorsilan, das als sperriges Hydridosilan in die Untersuchungen einbezogen wurde, bildet I unter verschärften Bedingungen die Verbindung IVb. Wegen der Ununterscheidbarkeit der beiden möglichen Konstitutionsisomeren ist die Feststellung, ob ein Wasserstoff- oder ein Chlor-Transfer auf das Ringsiliciumatom abgelaufen ist, nicht möglich.

Neben den Ringöffnungsreaktionen von I interessierte uns die Fragestellung, ob mit geeigneten Insertionspartnern Ringerweiterungen möglich sind, oder ob diese durch die raumerfüllenden t-Butylgruppen unterdrückt werden. Arbeiten von Seyferth et al. [10] hatten gezeigt, dass die Umsetzung von Phenylbromdichlormethylquecksilber mit 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan vornehmlich das 1,1-Dimethyl-2,2-dichlor-1-silacyclopentan neben wenig 1,1-Dimethyl-3-dichlor-methyl-1-silacyclobutan ergab. Bei der zuerst analog vorgenommenen Reaktion von Phenyltrichlormethylquecksilber mit I oder vorteilhafter bei den Einwirkungen der Systeme CHCl_3/KOH und CHBr_3/KOH unter Phasentransfer-Bedingungen auf I konnten ausschliesslich die Dihalogencarbon-Insertionsprodukte in die zum Si-Atom β -ständigen C-H-Bindungen isoliert werden.



Auffällig war die sich hier manifestierende hohe Basenstabilität von I, da Silacyclobutane in Gegenwart von Hydroxiden sonst unter nucleophiler Ringöffnung die entsprechenden Silanole bzw. Disiloxane liefern [5].

Die konformative Starrheit der Ringe V äussert sich im Auftreten von je zwei intensitätsmässig gleichen Singulets für die Protonen der t-Butylgruppen, die bei δ 1.06 und 1.13 ppm (Va) bzw. bei δ 1.03 und 1.09 ppm (Vb) lokalisiert sind. Bei der analogen methylsubstituierten Verbindung [10] wird dagegen im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Singulett für beide Methylgruppen bei δ 0.44 ppm beobachtet.

Experimentelles

Mess- und Trennmethode. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: Varian CH-5-DF (Massenspektren; 70 eV Anregungsenergie), Perkin-Elmer 580 (IR-Spektren), Jeol C-60-HL (^1H -NMR-Spektren in CCl_4), Jeol JNM-PS 100 (^{11}B -NMR-Spektren gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als äusseren Standard und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3). Die destillativen Trennungen erfolgten mit der Fischer Spaltrohrkolonne MS 500. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien Alfred Bernhardt, Engelskirchen, aus.

Ausgangsverbindungen. Nach Literaturangaben wurden dargestellt: 3-Brompropyltrifluorsilan [11], 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan [11], 1,1-Difluorsilacyclobutan [11], Di-*t*-butylchlorsilan [6], Phenyltrichlormethylquecksilber [12].

Synthese- und Pyrolyseversuche von 1,1-Di-*t*-butyl-1-silacyclobutan (I)

*Umsetzung von Di-*t*-butylchlorsilan mit Allylbromid.* Zu 25.0 g (0.21 mol) siedendem Allylbromid wurden in Gegenwart von Hexachloroplatinsäure 36.5 g (0.21 mol) Di-*t*-butylchlorsilan so getropft, dass die Temperatur nicht unter 65°C fiel. Nach 50 Stunden weiterem Erhitzen resultierten bei der fraktionierenden Destillation 41.7 g (78%) Di-*t*-butylbromchlorsilan, Kp. $51^\circ\text{C}/1$ mbar, Fp. $28.5\text{--}29.5^\circ\text{C}$. NMR: δ 1.14 ppm (s). Gef.: C, 37.17; H, 6.99; Br, 30.21; Cl, 13.39. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BrClSi}$ (257.68) ber.: C, 37.29; H, 7.04; Br, 31.01; Cl, 13.76%.

*Umsetzung von 3-Brompropyltrifluorsilan mit *t*-Butyllithium.* In eine Lösung von 0.17 mol *t*-Butyllithium in Pentan/Hexan wurden 17.5 g (0.085 mol) 3-Brompropyltrifluorsilan getropft, das Gemisch dann 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abfiltrieren der Lithiumsalze und Abtrennen der Lösungsmittel fraktionierend destilliert. Erhalten wurden 6.35 g (36%) Di-*t*-butylpropylfluorsilan, Kp. $72\text{--}73^\circ\text{C}/15$ mbar, NMR: δ 1.15 ppm, MS: $m/e = 204$ (M^+ , 19% rel. Int.), 184(29), 147(35), 128(14), 105(100, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SiHF}^+$) 99(99), 85(31), 77(91), und 2.5 g (11%) 4,4-Dimethylpentyl-di-*t*-butylfluorsilan, Kp. $106\text{--}108^\circ\text{C}/15$ mbar, NMR: δ 1.05(m) ppm, MS: $m/e = 260$ (M^+ , 12% rel. Int.), 203(52), 147(99), 133(35), 105 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SiHF}^+$, 100) 99(38), 77 (Me_2SiF^+ , 100).

I aus 1,1-Difluor-1-silacyclobutan. Eine Lösung von 72.7 g (0.67 mol) 1,1-Difluor-1-silacyclobutan in 200 ml Pentan wurde unter Eiskühlung in eine gerührte Lösung von 1.35 mol *t*-Butyllithium in 900 ml Pentan getropft, 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt, anschliessend das Pentan durch Heptan ersetzt und weitere 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des LiF und Abtrennen des Heptans ergab die fraktionierende Destillation 84.4 g I (68%), Kp. $72\text{--}73^\circ\text{C}/10$ mbar. Gef.: C, 71.65; H, 13.10. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}$ (184.39) ber.: C, 71.65; H, 13.12%.

I aus 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan [2]. In eine Lösung von 1.5 mol *t*-Butyllithium in 1.0 l Pentan wurde innerhalb von 5 Stunden eine Lösung von 105 g (0.75 mol) 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan in 300 ml Heptan getropft, das Pentan bei gleichzeitiger Zugabe von Heptan abdestilliert und das Gemisch 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden im Vakuum durch Ausheizen mit einem Heizpilz alle flüchtigen Bestandteile vom LiCl abgetrennt und fraktionierend destilliert. Isoliert wurden 105 g (76%)

I, Kp. 72–73°C/10 mbar, und 6.4 g (5.5%) 1,1,3,3-Tetrabutyl-1,3-disilacyclobutan, Kp. 116°C/0.01 mbar. $^1\text{H-NMR}$: kompliziertes Multiplett zentriert um δ 1.05 ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: 12 Signale zwischen δ 10.3 und 29.6 ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$: δ 12.9, 26.3, 27.8, 33.6 ppm. IR (kapillar, cm^{-1}): 2960s, 2930vs, 2890s, 2860vs, 1470s, 1460m, 1440m, 1410w, 1390m, 1360s, 1330m, 1255m, 1215w, 1185m, 1140m, 1120s, 1090m, 1060m, 1020m, 1005s, 970w, 935m, 900m, 890m, 840s, 820s, 810s, 790m, 755m, 640s, 615m. MS: m/e 312 (M^+ , angedeutet), 225 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 99% rel. Int.), 253(68), 213(17), 211(26), 185(20), 183(23), 171(36), 169(18), 159(33), 155(22), 143(57), 141(29), 129(32), 127(50), 125(26), 113(49), 111(36), 99 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}=\text{CH}_2^+$, 100), 85(75), 73(99), 55(90). Gef.: C, 69.02; H, 12.65. Molare Masse (osmometrisch in CCl_4): 316 g mol^{-1} . $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{Si}_2$ (312.69) ber.: C, 69.14; H, 12.89%.

Pyrolyse von I in der flüssigen Phase. 10.0 g (54 mmol) I wurden in einem 50 ml Kolben langsam erhitzt. Bei $\sim 150^\circ\text{C}$ wurde die Flüssigkeit hochviskos und lieferte nach dem Erhalten ein sprödes milchig-weisses Polymerprodukt, Erweichungspunkt $\sim 55^\circ\text{C}$. In einer nachgeschalteten auf -190°C gekühlten Falle war kein Produkt kondensiert. Gef. C, 71.59; H, 13.14. $(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si})_n$ ber.: C, 71.65; H, 13.12%.

*1,1-Di-*t*-butyl-1,5,5-trihalogen-1-sila-5-borapentane*

Iia: In ein evakuiertes 150 ml Glaseinschlussrohr wurden 10.0 g (54 mmol) I und 3.7 g (54 mmol) BF_3 kondensiert und 168 Stunden auf 180°C erhitzt. Durch fraktionierende Destillation wurden neben unumgesetztem BF_3 5.1 g (37%) Iia, Kp. $74^\circ\text{C}/10$ mbar, als farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit isoliert. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.97 (m, 22 H), 1.52 (t, 2 H) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 29.16 ppm. MS (bezogen auf ^{11}B): $m/e = 252$ (M^+ , 11% rel. Int.), 195(89), 161(16), 153(99), 147(18), 139(46), 127(71), 125(68), 105(94), 99(57), 85(97), 77 (FMe_2Si^+ 100), 71(75), 63(80). Gef.: C, 52.58. H, 9.65; F, 22.36. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{BSi}$ (252.21) ber.: C, 52.39. H, 9.59; F, 22.60%.

Iib: Bei -5°C wurde zu einer Lösung von 10.0 g (54 mmol) I in 50 ml Pentan eine Lösung von 6.3 g (54 mmol) BCl_3 in 100 ml Pentan getropft und das Gemisch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abtrennen des Pentans ergab die fraktionierende Destillation 11.9 g (73%) Iib, Kp. $85^\circ\text{C}/0.7$ mbar. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.07 (m, 22 H), 1.62 (m, 2 H) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 60.98 ppm. MS (bezogen auf ^{35}Cl und ^{11}B): $m/e = 300$ (M^+ , angedeutet), 243 (48% rel. Int.), 220(8), 201(46), 187(15), 163(12), 121(33), 93 (ClMe_2Si^+ , 100). Gef.: C, 43.70; H, 8.17; Cl, 35.04. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{BSi}$ (301.57) ber.: C, 43.81; H, 8.02; Cl, 35.27%.

Iic: Analog der bei Iib beschriebenen Arbeitsweise resultierten aus 10.0 g (54 mmol) I und 13.5 g (54 mmol) BBr_3 18.8 g (80%) Iic, Kp. $107^\circ\text{C}/0.1$ mbar. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.07 (m, 22 H), 1.67 (t, 2 H) ppm. $^{11}\text{B-NMR}$: δ 65.45 ppm. MS (bezogen auf ^{79}Br und ^{11}B): $m/e = 432$ (M^+ , angedeutet), 375 (56% rel. Int.), 333(22), 319(7), 207(19), 165(44), 137(74), 123(25), 107(20), 80(32), 57 (C_4H_9^+ , 100). Gef.: C, 30.56; H, 5.67. Br, 54.89. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{BSi}$ (434.94) ber. C, 30.38; H, 5.56; Br, 55.12%.

*1,1-Di-*t*-butyl-1,5,5,5-tetrachlor-1-sila-5-metallopentane (III)*

Iia: In einem 100 ml Edelstahllautoklaven wurden 10.0 g (54 mmol) I mit

13.0 g (61 mmol) GeCl_4 und 75 mg Hexachloroplatinsäure 10 Stunden auf 140°C erhitzt. Destillation lieferte 6.45 g (30%) IIIa, Kp. $109^\circ\text{C}/0.3$ mbar als viskose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.1 (m, 22 H), 1.72 (m, 2 H) ppm. MS (bezogen auf ^{35}Cl und ^{74}Ge): $m/e = 363$ (6% rel. Int.), 341 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100), 299(80) 285(23), 179(18), 155(7), 135(5), 113(30), 93(23), 79(12). Gef.: C, 33.80; H, 6.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{GeSi}$ (398.80) ber.: C, 33.13; H, 6.07%. Daneben resultierte in geringer Menge eine hochviskose Flüssigkeit, Kp. $214^\circ\text{C}/0.7$ mbar, die massenspektroskopisch vornehmlich als 2/1 Addukt aus I und GeCl_4 identifiziert wurde. MS: $m/e = 547$ ($M^+ - \text{Cl}$; 12% rel. Int.), 525 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100).

IIIb: Zu 7.1 g (27 mmol) SnCl_4 in 30 ml Nitromethan wurden innerhalb von 2 Stunden 5.0 g (27 mmol) I getropft und das Gemisch 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels lieferte die fraktionierende Destillation 11.8 g (98%) IIIb, Kp. $122^\circ\text{C}/0.001$ mbar, die in der Vorlage zu farblosen Kristallen erstarrten, Fp. $56-57^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.1 (m, 22 H), 2.37 (m, 2 H) ppm. MS (bezogen auf ^{35}Cl und ^{120}Sn): $m/e = 387$ ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 93% rel. Int.), 345(6), 331(21), 291(17), 277(19), 249(32), 197(39), 155 ($\text{CH}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, 100), 141 (24), 113(89), 93(45). Gef.: C, 29.85; H, 5.56; Cl, 31.70. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{SiSn}$ (444.90) ber.: C, 29.70; H, 5.44; Cl, 31.87%.

Umsetzungen von I mit Hydridosilanen

IVa: In ein evakuiertes 150 ml Glaseinschlussrohr wurden auf 80 mg Hexachloroplatinsäure 10.0 g (54 mmol) I und 7.3 g (54 mmol) HSiCl_3 kondensiert und 24 Stunden bei 110°C zur Reaktion gebracht. Durch fraktionierende Destillation wurden 14.9 g (85%) IVa, Kp. $82^\circ\text{C}/0.01$ mbar, isoliert. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.05 (m, 22 H), 1.62 (m, 2 H), 3.37 (t, 1 H) ppm. $^3\text{J}(\text{HSiCH}_2)$ 4.5 Hz. IR (kap., cm^{-1}): 2960s, 2935vs, 2890s, 2860vs, 2095vs, 1470s, 1440m, 1410w, 1390m, 1365s, 1335m, 1235w, 1220w, 1150s, 1080m, 1025m, 1010s, 1000m, 935m, 900s, 820vs, 810vs, 810vs, 795s, 765m, 705s, 665m, 590vs, 565vs, 480w, 470m, 450w. MS (bezogen auf ^{35}Cl): $m/e = 318$ (M^+ , angedeutet), 261 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100% rel. Int.), 219 (37), 205(25), 121(81), 105(37), 93(57), 87(80). Gef.: C, 41.42; H, 7.74. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{Si}_2$ (319.85) ber.: C, 41.31; H, 7.88%.

IVb: 10.0 g (54 mmol) I wurden mit 9.7 g (54 mmol) Di-*t*-butylchlorsilan und 100 mg Hexachloroplatinsäure in einem 150 ml Glaseinschlussrohr 170 Stunden auf 140°C erhitzt. Fraktionierende Destillation ergab 7.1 g (36%) IVb, Kp. $121^\circ\text{C}/0.07$ mbar, als farblose hochviskose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.03 (s, 18 H), 1.09 (s, 18 H), 1.1 (m, 6 H), 3.35 (t, 1 H) ppm. IR (kap., cm^{-1}): 2960vs, 2930vs, 2885s, 2855vs, 2090vs, 1470s, 1410w, 1385s, 1365s, 1330m, 1260m, 1240m, 1225m, 1185w, 1150s, 1085m, 1060s, 1010s, 935m, 900s, 830s, 810s, 790m, 760m, 745m, 685s, 660m, 625s, 585m, 525w, 500s, 455m. MS (bezogen auf ^{35}Cl): $m/e = 362$ (M^+ , angedeutet), 305 ($M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100% rel. Int.), 263(6), 249(8), 177(18), 135(49), 127(26), 121(28), 93(28), 59(51). Gef.: C, 62.61; H, 11.95. $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{ClSi}_2$ (363.18) ber. C, 62.84; H, 11.93%.

Daneben wurden geringe Mengen einer Flüssigkeit, Kp. $178^\circ\text{C}/0.07$ mbar isoliert, die massenspektrometrisch als 1,1,5,5,9,9-Hexa-*t*-butyl-9-chlor-1,5,9-trisilanonan identifiziert wurde.

1,1-Di-*t*-butyl-3-dihalogenmethyl-1-silacyclobutane (V)

Va: (a) 10.0 g (54 mmol) I wurden mit 23.8 g (60 mmol) Phenyltrichlor-

methylquecksilber in 50 ml Toluol 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt, die ausgefallenen Quecksilbersalze abfiltriert und der nach dem Abtrennen des Toluols verbleibende Rückstand destilliert. Es resultierten 3.1 g (21%) Va, Kp. 57–58°C/0.001 mbar, die in der Vorlage zu wachsartigen Kristallen, Fp. 41°C, erstarrten. ¹H-NMR: δ 1.06 (s, 9 H), 1.13 (s, 9 H), 1.2 (m, 4 H), 2.75 (m, 1 H), 5.6 (d, 1 H) ppm. ³J(HCl₂C–CH) 6 Hz. MS (bezogen auf ³⁵Cl): *m/e* = 266 (*M*⁺, 4% rel. Int.), 209(15), 167(37), 155 (Cl₂BuSi⁺, 100), 153(82), 99(66), 93(46), 85(56), 79(66), 63(69). Gef.: C, 53.91; H, 9.09. Cl, 26.55. Molare Masse (osmometrisch in CCl₄); 265 g mol⁻¹. C₁₂H₂₄Cl₂Si (267.32) ber.: C, 53.92; H, 9.05; Cl, 26.53%.

(b) Es wurden 5.0 g (27 mmol) I, 50 ml Chloroform, 50 ml einer 50 prozentigen wässrigen Kalilauge und 50 mg Dibenzo-[18]-Krone-6 als Katalysator [13] unter Rühren 2 Stunden auf 60°C erhitzt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen dann über MgSO₄ getrocknet. Fraktionierende Destillation lieferte 4.2 g (58%) Va, Kp. 58°C/0.001 mbar, Fp. 41°C.

Vb: Aus 5.0 g (27 mmol) I, 50 ml Bromoform, 50 ml einer 50 prozentigen wässrigen Kalilauge und 50 mg Dibenzo-[18]-Krone-6 resultierten nach der oben beschriebenen Arbeitsweise nach 2 Stunden bei 70°C 4.8 g (50%) farblose Kristalle von Vb, Kp. 87.5–89°C/0.01 mbar, Fp. 48°C. ¹H-NMR: δ 1.03 (s, 9 H), 1.09 (s, 9 H), 1.3 (m, 4 H), 2.72 (m, 1 H), 5.43 (d, 1 H) ppm. ³J-(HBr₂C–CH) 7 Hz. MS (bezogen auf ⁷⁹Br): *m/e* = 354 (*M*⁺, angedeutet), 297(5), 255(8), 243(80), 241(25), 221(10), 201(99), 179(68), 137 (BrMe₂Si, 100) 123(7), 107(15). Gef.: C, 40.57. H, 6.81; Br, 44.80. Molare Masse (osmometrisch in CCl₄): 351 g mol⁻¹. C₁₂H₂₄Br₂Si (536.23) ber.: C, 40.46; H, 6.79; Br, 44.86%.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. Marsmann, Paderborn, danken wir für die Aufnahme des ²⁹Si-NMR-Spektrums.

Literatur

- 1 M. Weidenbruch, A. Schäfer und R. Rankers, *J. Organometal. Chem.*, 195 (1980) 171.
- 2 P. Jutzi und P. Langer, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 45.
- 3 P. Jutzi und P. Langer, *J. Organometal. Chem.*, 139 (1977) 11.
- 4 L.E. Gusel'nikov, N.S. Nametkin und V.M. Vdovin, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 18.
- 5 R. Damrauer, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 67.
- 6 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organometal. Chem.*, 141 (1977) 9.
- 7 W.A. Kriner, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 15.
- 8 A.M. Devine, R.N. Haszeldine und A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 1832.
- 9 E.A.V. Ebsworth und S.G. Frankiss, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 1574.
- 10 D. Seyferth, R. Damrauer und S.S. Washburne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1538.
- 11 J. Laane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1144.
- 12 M. Fedoryński und M. Makosza, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 89.
- 13 M. Makosza und M. Ludwikov, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 744; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13 (1974) 665.