

SILICIUMVERBINDUNGEN MIT STARKEN INTRAMOLEKULAREN STERISCHEN WECHSELWIRKUNGEN

XIX *. SIMULTANE BILDUNG UND REAKTIONEN VON DI-*t*- BUTYLSILANDIYL UND TETRA-*t*-BUTYLDISILEN **

ANNEMARIE SCHÄFER, MANFRED WEIDENBRUCH *

*Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, von Ossietzky Strasse 9–11, D-2900 Oldenburg
(W.-Germany)*

und SIEGFRIED POHL

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstrasse, D-4800 Bielefeld (W.-Germany)
(Eingegangen den 18. Oktober 1984)

Summary

The photochemically induced or palladium salt-catalyzed cleavage of hexa-*t*-butylcyclotrisilane leads to di-*t*-butylsilanediyl (**2**) and tetra-*t*-butyldisilene (**3**), which can be trapped by a variety of multiple-bonded compounds. Reaction of the cyclotrisilane with phenylacetylene gives the 1-sila-2,4-cyclopentadiene (**4**), the disilacyclobutene (**5**), and a 1/2 addition product between **3** and the acetylene. Reaction of the cyclotrisilane with ketones RCOR' (R = R' = CH₃, CF₃, C₆H₅, R = CH₃, R' = C₆H₅) is thought to proceed by addition of **2** and **3** to give the silaoxiranes and disilaoxetanes, which can rearrange to the corresponding silyl and disilyl enol ethers, respectively. An X-ray structure analysis of diphenyl-1,1,2,2-tetra-*t*-butyl-1,2-disilaoxetane reveals an almost planar ring with slightly elongated Si–Si, Si–O, C–O bond distances, but an extremely long Si–C ring bond.

Zusammenfassung

Die photochemisch induzierte oder Palladiumsalz-katalysierte Spaltung von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan führt zur Bildung von Di-*t*-butylsilandiyl (**2**) und Tetra-*t*-butyldisilen (**3**), die mit einer Reihe von Mehrfachbindungssystemen abgefangen werden können. So ergibt die Reaktion des Cyclotrisilans mit Phenylacetylen das 1-Sila-2,4-cyclopentadien (**4**), das Disilacyclobuten (**5**) und ein 1/2 Additionsprodukt zwischen **3** und dem Acetylen. Die Umsetzung des Cyclotrisilans mit den

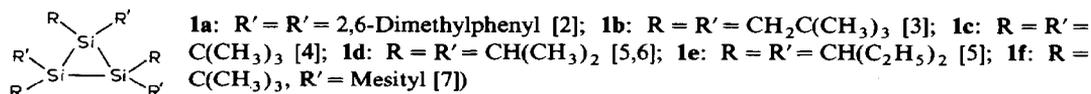
* Mitteilung XVIII, siehe Ref. 8.

** Herrn Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet.

Ketonen RCOR' ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$) verläuft offensichtlich über eine Addition von **2** und **3** zu den Silaoxiranen und Disilaoxetanen, die zu den entsprechenden Silyl- und Disilylenolethern umlagern können. Die Röntgenstrukturanalyse des Diphenyl-1,1,2,2-tetra-*t*-butyl-1,2-disilaoxetans zeigt einen fast planaren Ring mit unwesentlich verlängerten Si–Si-, Si–O-, C–O-Bindungen, jedoch einer extrem langen Si–C-Ringbindung.

Einführung

Die Ringgrösse n von Peralkyl- oder Perarylcyclooligosilanen $(\text{RR}'\text{Si})_n$ ist im hohem Mass von den sterischen Gegebenheiten der Substituenten R und R' abhängig. Mit zunehmender Sperrigkeit der Reste R und R' verringert sich die Anzahl der Ringsiliciumatome [1], bis schliesslich bei hinreichender Raumerfüllung der Liganden die Cyclotrisilane (Trisilirane) **1** deutlich bevorzugt werden.



Unter diesen Cyclotrisilanen nimmt das Hexa-*t*-butyl-Derivat **1c** insofern eine Sonderstellung ein, als die extrem langen Si–Si-Bindungsabstände des Dreiringes [4] Spaltungsreaktionen dieser Bindungen implizieren. Dabei sind drei Möglichkeiten zu berücksichtigen: (a) Spaltung einer Si–Si-Bindung unter Bildung offenkettiger Trisilane oder von Ringinsertionsprodukten, (b) gleichzeitige Spaltung von zwei Si–Si-Bindungen zum Silandiyl und Disilen und schliesslich (c) der unwahrscheinliche Fall einer simultanen Spaltung aller drei Si–Si-Bindungen unter Bildung einer entsprechenden Anzahl an Silandiylmolekülen. Im folgenden stellen wir einige Reaktionen vor, in denen nach (b) bevorzugt das Silandiyl und das Disilen als Zwischenprodukte auftreten.

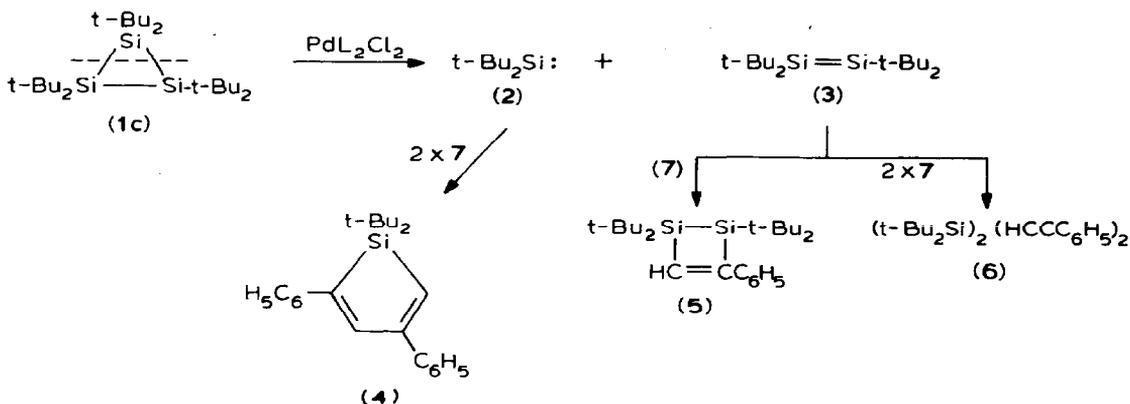
Ergebnisse und Diskussion

Während die thermische Reaktion von **1c** mit Chalkogenen oder Halogenen unter Bruch einer Si–Si-Bindung zu Ringerweiterungsprodukten [8] oder zu linearen Trisilanen führt, lassen sich die photochemisch induzierten oder Palladiumsalz katalysierten Reaktionen dieses Moleküls am besten über die intermediäre Bildung des Di-*t*-butyl-silandiyls (Di-*t*-butylsilylens) **2** und des Tetra-*t*-butyl-disilens **3** und deren Weiterreaktionen verständlich machen.

Ein gutes Beispiel bildet die Umsetzung von **1c** mit Phenylacetylen **7**, die in Gegenwart von Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid nach Schema 1 drei Produkte ergibt, von denen **4** und **5** eindeutig in ihrer Konstitution gesichert werden konnten, während das 1/2 Addukt **6** zwischen **3** und **7** trotz einer Fülle analytischer und spektroskopischer Daten bisher keine Konstitutionssicherung zuließ.

Interessant ist die Bildung des Silols **4** in einem Schritt aus einem Silandiyl und zwei Molekülen eines Acetylens, da diese Ausgangsstoffe bei hinreichender Sper-

SCHEMA 1

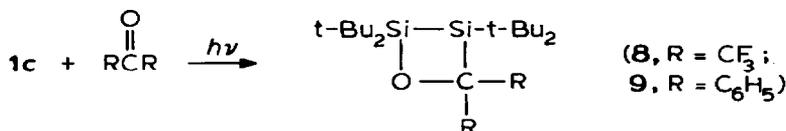


rigkeit der Substituenten, sonst Silacyclopropene ergeben, oder aber zu 1,4-Di-silacyclohexadienen dimerisieren [9]. Bekannt sind allerdings die mit Nickel- [10] oder Palladiumsalzen [11] katalysierten Reaktionen zwischen Silacyclopropenen und Acetylenen zu den entsprechenden 1-Sila-2,4-cyclopentadienen oder die Bildung dieser Moleküle aus Disilanen und Acetylenen in Gegenwart eines Nickel-Katalysators [12].

Zum Nachweis eines primär entstehenden Silacyclopropens haben wir die gleiche Umsetzung mit einem Unterschuss an **7** durchgeführt, isolierten jedoch nur das gleiche Produktspektrum neben unumgesetztem **1c**.

Auch das 1,2-Disilacyclobuten **5** könnte aus der Insertion eines weiteren Silandiyls in ein intermediär entstehendes Silacyclopropen resultieren [13]. Naheliegender ist jedoch die [2 + 2]Cycloaddition zwischen **3** und **7**, zumal das sterisch ähnlich überladene Tetramesityldisilen mit **7** ein entsprechendes Additionsprodukt ergibt [14].

Ähnlich kompliziert verlaufen die Umsetzungen von **1c** mit Ketonen. Während thermisch kein Eintreten einer Reaktion zu beobachten ist, führt die Belichtung von Lösungen der Ausgangsprodukte in *n*-Hexan abhängig von der Art der Substituenten R und R' in den Ketonen RCOR' zu Produktgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung. Als am einfachsten erweisen sich die Umsetzungen mit den nicht-enolisierbaren Ketonen Hexafluoraceton und Benzophenon, aus denen die Disilaoxetane **8** und **9** isolierbar sind.



GC- und HPLC-Untersuchungen indizieren in beiden Fällen das Vorliegen weiterer Komponenten im Reaktionsgemisch. Eine dieser Verbindungen sollte jeweils das durch Addition von **2** an das Keton resultierende Silaoxiran [15] sein, die sich jedoch schon in der Lösung zersetzen.

kann Fig. 1 entnommen werden. Die experimentellen Daten sind in Tab. 3 (s. Experimenteller Teil) zusammengestellt.

Der zentrale Vierring in **9** ist nahezu planar, wodurch offensichtlich eine optimale

TABELLE 1

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON **9** MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN EINHEITEN DER LETZTEN ANGEGEBENEN DEZIMALSTELLE

Si(1)–Si(2)	240.9(2)	Si(1)–O	168.1(3)
Si(1)–C(14)	192.1(5)	Si(1)–C(18)	193.8(4)
Si(2)–C(13)	202.8(4)	Si(2)–C(22)	194.7(5)
Si(2)–C(26)	195.7(4)	O–C(13)	146.1(5)
C(1)–C(2)	137.9(6)	C(1)–C(6)	140.2(6)
C(2)–C(3)	137.4(7)	C(3)–C(4)	137.7(7)
C(4)–C(5)	137.6(6)	C(5)–C(6)	137.4(6)
C(6)–C(13)	152.4(6)	C(7)–C(8)	137.7(7)
C(7)–C(12)	139.1(6)	C(8)–C(9)	137.0(7)
C(9)–C(10)	137.5(7)	C(10)–C(11)	137.4(6)
C(11)–C(12)	138.7(6)	C(12)–C(13)	153.3(6)
C(14)–C(15)	155.5(6)	C(14)–C(16)	154.0(6)
C(14)–C(17)	153.6(6)	C(18)–C(19)	154.6(6)
C(18)–C(20)	154.7(6)	C(18)–C(21)	153.3(6)
C(22)–C(23)	154.0(6)	C(22)–C(24)	153.7(7)
C(22)–C(25)	154.4(6)	C(26)–C(27)	154.1(6)
C(26)–C(28)	154.0(6)	C(26)–C(29)	155.1(6)
Si(2)–Si(1)–O	78.4(1)	Si(2)–Si(1)–C(14)	123.8(1)
O–Si(1)–C(14)	107.4(2)	Si(2)–Si(1)–C(18)	120.0(1)
O–Si(1)–C(18)	112.7(2)	C(14)–Si(1)–C(18)	109.0(2)
Si(1)–Si(2)–C(13)	71.6(1)	Si(1)–Si(2)–C(22)	122.5(1)
C(13)–Si(2)–C(22)	115.2(2)	Si(1)–Si(2)–C(26)	115.3(1)
C(13)–Si(2)–C(26)	120.1(2)	C(22)–Si(2)–C(26)	108.6(2)
Si(1)–O–C(13)	112.5(2)	C(2)–C(1)–C(6)	121.2(4)
C(1)–C(2)–C(3)	119.8(4)	C(2)–C(3)–C(4)	119.6(4)
C(3)–C(4)–C(5)	120.4(5)	C(4)–C(5)–C(6)	121.3(4)
C(1)–C(6)–C(5)	117.6(4)	C(1)–C(6)–C(13)	121.2(4)
C(5)–C(6)–C(13)	121.1(4)	C(8)–C(7)–C(12)	121.9(4)
C(7)–C(8)–C(9)	120.2(5)	C(8)–C(9)–C(10)	119.4(5)
C(9)–C(10)–C(11)	119.9(5)	C(10)–C(11)–C(12)	122.3(4)
C(7)–C(12)–C(11)	116.2(4)	C(7)–C(12)–C(13)	121.1(4)
C(11)–C(12)–C(13)	122.7(4)	Si(2)–C(13)–O	97.4(2)
Si(2)–C(13)–C(6)	116.6(3)	O–C(13)–C(6)	108.8(3)
Si(2)–C(13)–C(12)	117.5(3)	O–C(13)–C(12)	107.7(3)
C(6)–C(13)–C(12)	107.8(3)	Si(1)–C(14)–C(15)	107.9(3)
Si(1)–C(14)–C(16)	112.7(3)	C(15)–C(14)–C(16)	109.9(4)
Si(1)–C(14)–C(17)	114.2(3)	C(15)–C(14)–C(17)	105.0(4)
C(16)–C(14)–C(17)	106.8(4)	Si(1)–C(18)–C(19)	106.6(3)
Si(1)–C(18)–C(20)	117.9(3)	C(19)–C(18)–C(20)	106.9(4)
Si(1)–C(18)–C(21)	110.7(3)	C(19)–C(18)–C(21)	109.8(4)
C(20)–C(18)–C(21)	105.0(4)	Si(2)–C(22)–C(23)	113.8(3)
Si(2)–C(22)–C(24)	112.6(3)	C(23)–C(22)–C(24)	106.3(4)
Si(2)–C(22)–C(25)	110.4(3)	C(23)–C(22)–C(25)	105.2(4)
C(24)–C(22)–C(25)	108.1(4)	Si(2)–C(26)–C(27)	104.6(3)
Si(2)–C(26)–C(28)	115.5(3)	C(27)–C(26)–C(28)	108.2(4)
Si(2)–C(26)–C(29)	116.5(3)	C(27)–C(26)–C(29)	106.9(4)
C(28)–C(26)–C(29)	104.6(4)		

Einstellung der benachbarten sperrigen Gruppen gewährleistet wird. Die sterische Beanspruchung des Moleküls **9** äussert sich in der erheblich verlängerten Si–C-Ringbindung, die mit ca. 203 pm wohl die längste gemessene Si–C-Bindung darstellt. Sie ist wesentlich grösser als in Carbosilanen (188 pm [17]) und selbst gegenüber den extrem überladenen Verbindungen 1,2-Dibrom-1,2-bis(tri-*t*-butylsilyl)ethan [18] oder dem Kopf–Kopf-Dimerisationsprodukt **13** des Silens **12** [19] mit Si–C-Abständen von ca. 200 pm noch verlängert.

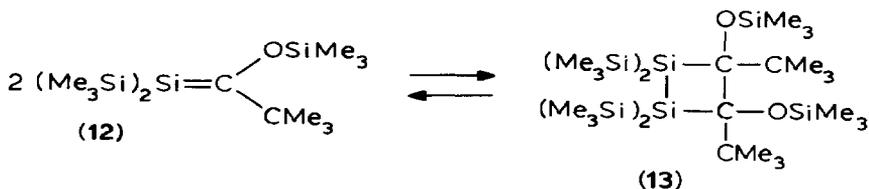


TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN^a VON **9** ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN EINHEITEN DER LETZTEN ANGEGEBENEN DEZIMALSTELLE

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Si(1)	391(1)	1574(1)	1718(1)	25(1)	27(1)	27(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
Si(2)	-136(1)	1972(1)	534(1)	27(1)	26(1)	26(1)	-0(1)	-2(1)	1(1)
O	222(2)	2488(2)	1880(1)	32(2)	28(1)	27(2)	1(1)	-6(1)	2(2)
C(1)	425(3)	3870(2)	313(3)	40(3)	32(3)	43(3)	3(2)	1(3)	-7(2)
C(2)	921(3)	4446(3)	126(3)	49(3)	39(3)	40(3)	12(3)	4(3)	2(3)
C(3)	1499(3)	4651(3)	612(3)	44(3)	37(3)	65(4)	3(3)	2(3)	-13(3)
C(4)	1573(3)	4283(3)	1287(3)	37(3)	40(3)	54(3)	-2(3)	-14(3)	-6(3)
C(5)	1073(2)	3714(2)	1476(3)	34(3)	29(3)	38(3)	-1(2)	-6(2)	1(2)
C(6)	494(2)	3490(2)	998(2)	30(3)	26(3)	32(3)	-5(2)	-0(2)	4(2)
C(7)	-1117(3)	3212(3)	2171(3)	43(3)	43(3)	35(3)	-6(2)	-2(2)	11(3)
C(8)	-1802(3)	3544(3)	2380(3)	57(4)	65(4)	43(3)	-3(3)	14(3)	16(3)
C(9)	-2227(3)	3941(3)	1866(3)	42(3)	61(4)	60(4)	-10(3)	6(3)	19(3)
C(10)	-1958(3)	4009(3)	1144(3)	43(3)	48(3)	60(4)	5(3)	-8(3)	10(3)
C(11)	-1275(3)	3672(3)	941(3)	37(3)	42(3)	40(3)	4(3)	3(2)	12(2)
C(12)	-836(2)	3257(2)	1442(2)	26(3)	22(2)	36(3)	-2(2)	-4(2)	1(2)
C(13)	-75(2)	2877(2)	1220(2)	29(3)	24(3)	27(2)	3(2)	-6(2)	7(2)
C(14)	1472(3)	1398(2)	1889(2)	33(3)	35(3)	31(3)	3(2)	-4(2)	8(2)
C(15)	1670(3)	1684(3)	2689(2)	39(3)	63(4)	48(3)	3(3)	-12(3)	3(3)
C(16)	1694(3)	565(3)	1814(3)	47(3)	50(3)	64(4)	4(3)	3(3)	16(3)
C(17)	2010(3)	1839(3)	1364(3)	30(3)	58(4)	50(3)	6(3)	1(3)	3(3)
C(18)	-206(2)	923(2)	2367(2)	31(3)	32(3)	31(3)	2(2)	-3(2)	-6(2)
C(19)	-416(3)	223(3)	1898(3)	66(4)	41(3)	53(3)	1(3)	3(3)	-16(3)
C(20)	182(3)	637(3)	3094(3)	52(4)	56(4)	46(3)	23(3)	-3(3)	-7(3)
C(21)	-946(3)	1316(3)	2628(3)	43(3)	58(4)	52(4)	-2(3)	10(3)	-6(3)
C(22)	-1173(3)	1700(3)	208(3)	30(3)	32(3)	39(3)	-2(2)	-7(2)	-1(2)
C(23)	-1765(3)	1654(3)	851(3)	34(3)	52(3)	54(3)	-7(3)	-6(3)	-5(3)
C(24)	-1508(3)	2256(3)	-365(3)	45(3)	54(4)	57(4)	1(3)	-18(3)	4(3)
C(25)	-1172(3)	913(3)	-152(3)	45(3)	49(4)	60(4)	-11(3)	-12(3)	-2(3)
C(26)	565(3)	1885(3)	-322(2)	34(3)	36(3)	26(2)	-0(2)	2(2)	-0(2)
C(27)	860(3)	1071(3)	-291(3)	44(3)	41(3)	50(3)	-7(3)	4(3)	2(3)
C(28)	1270(3)	2413(3)	-309(3)	46(3)	42(3)	43(3)	1(3)	13(3)	0(3)
C(29)	204(3)	2000(3)	-1109(2)	62(4)	74(4)	29(3)	4(3)	2(3)	-8(3)

^a In der Form $-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$ als Exponent.

Die übrigen Ringbindungen Si–Si, Si–O und C–O sind zwar ebenfalls etwas verlängert, bleiben jedoch im Bereich der Normalwerte.

Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ (in C_6D_6 bzw. in Aceton- d_6): Bruker WP 80; Massenspektren: Varian-MAT 212; IR-Spektren: Beckman 4220. HPLC-Analysen wurden mit dem Shimadzu LC 4A, präparative gaschromatographische Trennungen mit dem Carlo Erba Fractovap (Säulenfüllung 20% SE30 auf Chromosorb W-AW) vorgenommen. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durch.

Umsetzung von 1c mit Phenylacetylen (7). Es wurden 0.5 g (1.2 mmol) **1c** mit 0.6 g (5 mmol) **7** in Gegenwart von 80 mg Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid 22 Stunden in Toluol unter Rückfluss erhitzt, das Toluol abdestilliert, der Rückstand in Petrolether 40–60°C aufgenommen und die ausgefallenen Palladiumsalze abfiltriert. Chromatographische Trennung der Lösung über eine Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel ergab nach der Kristallisation neben wenig unumgesetzten **1c** zunächst 60 mg (13% Ausbeute) 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyl-3-phenyl-1,2-disilacyclobuten (**5**), Fp. 89°C (aus Isopropanol).

$^1\text{H-NMR}$: δ 1.23 (s, 18H); 1.26 (s, 18H); 7.3 (m, 5H); 7.69 (s, 1H). MS: $m/e = 386$ (M^+ , 6% rel. Int.), 329 ($M^+ - 57$, 100), 273 (31), 135 (96). Gef. C, 72.88; H, 10.83, $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_2$ (386.77) ber. C, 74.53; H, 10.94%.

TABELLE 3

KRISTALL- UND MESSDATEN VON **9**

Kristallfarbe, -form	farblose, kompakte Platten
Abmessungen	0.3 × 0.3 × 0.2 mm
Messtemperatur	294 ± 2 K
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i> 1729.9(7), <i>b</i> 1783.0(7) <i>c</i> 1785.3(7) pm
Volumen der Zelle (pm ³)	5506.6 × 10 ⁶
Zahl der Formeleinheiten	8
Wellenlänge (Mo- K_α ; Graphit-Monochromator)	71.069 pm
Zähltechnik	$\omega - 2\Theta$ -scan
$2\Theta_{\text{max}}$	48°
Gesamtzahl der Reflexe	4318
Beobachtete Reflexe ($I > 1.96 \sigma(I)$)	2609
Verfeinerte Parameter ^a	289
<i>R</i>	0.064
<i>R_w</i>	0.058
Diffraktometer	Syntex P2 ₁
Lösungsmethode (SHELXTL- Programmsystem) ^b	direktes Verfahren

^a Die Ortsparameter der H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten *B*-Werten festgehalten. ^b Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51136, des Autors und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.

Als zweite Fraktion resultierten 190 mg (33%) **6** des 1/2 Adduktes aus **3** und **7**, Fp. 120°C (Isopropanol).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 1.04 (s, 18H); 1.20 (s, 18H); 4.67 (s, 1H); 6.60 (s, 1H); 7.37 (m, 10H). $^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_{10}): 19.9 (C_q); 20.8 (C_q); 29.0 (C_p); 30.1 (C_p); 127.0; 128.9, 129.1; 129.36; 132.44; 145.97; 151.01. MS: $m/e = 431$ ($M^+ - 57$, 100), 389 (10). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2160; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1595. Gef. C, 78.51; H, 9.75. $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{Si}_2$ (488.91) ber. C, 78.61; H, 9.90%.

Die dritte Fraktion lieferte 200 mg (49%) farblose Kristalle von 1,1-Di-*t*-butyl-3,5-diphenyl-1-sila-2,4-cyclopentadien **4**, Fp. 109°C (n-Pentan). $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 1.15 (s, 18H); 6.50 (d, 1H); 7.60 (d, 1H); 7.17 bis 7.81 (m, 10H). MS: $m/e = 346$ (M^+ , 100), 290 (95), 289 (93), 248 (16). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1585; 1545. Gef. C, 83.05; H, 8.77. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Si}$ (346.59) ber. C, 83.17; H, 8.73%.

*Bis(trifluormethyl)-1,1,2,2-tetra-*t*-butyl-1,2-disilaoxetan (8)*. In einem abgeschmolzenen Quarzrohr wurde eine Lösung von 1.0 g (2.3 mmol) **1c** und 1.2 g (7.2 mmol) Hexafluoraceton in 80 ml n-Hexan 3.5 Stunden bei 0°C mit einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Danach war die gelbe Lösungsfarbe von **1c** verschwunden. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Hexafluoracetons wurde die Lösung so weit eingengt, bis eine farblose Festsubstanz ausfiel, die nochmals aus Petrolether 40–60°C umkristallisiert wurde. Erhalten wurden 0.46 g (43%) **8**, Fp. 114–117°C. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.16 (s), 1.26 (s) neben zwei intensitätsmäßig kleinen Signalen bei δ 1.10 (s), 1.20 (s). MS: $m/e = 393$ ($M^+ - 57$), 289. Gef. C, 50.53; H, 7.90; F, 25.12. $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{OSi}_2$ (450.65) ber. C, 50.64; H, 8.05; F, 25.29%.

*Diphenyl-1,1,2,2-tetra-*t*-butyl-1,2-disilaoxetan (9)*. 0.50 g (1.2 mmol) **1c** und 0.44 g (2.4 mmol) Benzophenon wurden in 80 ml n-Hexan 11 Stunden bei Raumtemperatur belichtet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zunächst aus Pentan, dann aus Ether umkristallisiert. Es resultierten 0.18 g (33%) farbloses **9**, Fp. 202–204°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.11 (s, 18H); 1.20 (s, 18H); 6.95 bis 7.75 (m, 10H). MS: $m/e = 466$ (M^+ , 46), 410 (19), 409 (16). Gef. C, 74.16; H, 10.10; Si, 11.95. $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{OSi}_2$ (466.85) ber. C, 74.61; H, 9.93; Si, 12.03%.

Belichtung von 1c mit Aceton. In 200 ml n-Hexan wurden 2.0 g (4.7 mmol) **1c** und 0.60 g (10.3 mmol) Aceton eine Stunde lang belichtet. Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels lieferte die fraktionierende Destillation zunächst 0.46 g (49%) Di-*t*-butylisopropenoxysilan (**10b**), Kp. 49°C/5.5 mbar. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.10 (s, 18H); 1.8 (d, 3H); 4.10 (m, 1H_A); 4.37 (s, 1H_B); 4.45 (s, 1H), IR (cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2150. Gef. C, 65.94; H, 12.08; Si, 13.95. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{OSi}$ (200.40) ber. C, 65.93; H, 12.07; Si, 14.02%.

Aus dem Destillationsrückstand resultierten nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan 0.43 g (27%) farblose zersetzliche Kristalle von Dimethyl-1,1,2,2-tetra-*t*-butyl-1,2-disilaoxetan (**10a**). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.35 (s, 18H); 1.37 (s, 18H); 1.70 (s, 6H). GC/MS: $m/e = 342$ (M^+ , 1), 285 (25). Gef. C, 65.59; H, 12.13; Si, 17.01. $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{OSi}_2$ (342.71) ber. C, 66.59; H, 12.35; Si, 16.39%. Der verbleibende Feststoff lieferte nach der Auftrennung durch präparative GC geringe Mengen des 1,1,2,2-Tetra-*t*-butyl-2-isopropenoxy-1,2-disilans (**10c**). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.24 (s, 18H); 1.26 (s, 18H); 1.76 (d, 6H); 3.95 (m, 1H_A); 4.15 (m, 1H_B); 4.37 (s, 1H). MS: $m/e = 285$ ($M^+ - 57$, 68), 199 (100). Gef. C, 65.90; H, 12.14. $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{OSi}_2$ (342.71) ber. C, 66.59; H, 12.35%.

Belichtung von 1c mit Acetophenon. Analog der Acetonumsetzung ergaben 0.50 g (1.2 mmol) **1c** mit 0.28 g (2.4 mmol) Acetophenon zunächst 0.15 g (49%) **11b**, Kp. 58°C/0.05 mbar als Rohprodukt, das durch präparative GC gereinigt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.08 (s, 18H); 4.62 (s, 1H); 4.72 (d, 1H), 4.95 (d, 1H), 7.0 bis 7.5 (m, 5H). GC/MS: $m/e = 262$ (M^+ , 92), 205 (100). Säulenchromatographie des Rückstandes auf Kieselgel mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel lieferte 0.14 g (29%) farblose zersetzliche Kristalle von **11c**, Fp. $\sim 35^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$: δ 1.26 (s, 36H); 4.15 (s, 1H); 4.82 (d, 1H); 4.95 (d, 1H); 7.0 bis 7.75 (m, 5H). MS: $m/e = 404$ (M^+ , 7%), 347 (38), 261 (100). IR (cm^{-1}): $\nu(\text{SiH})$ 2090. Bei beiden Verbindungen führte die leichte Zersetzlichkeit zu keinen verwertbaren Elementaranalysen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Literatur

- 1 Siehe etwa: H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi und Y. Nagai, *Organometallics*, 3 (1984) 141.
- 2 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 3 H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 781.
- 4 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 5 S. Masamune, H. Tobita und S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6524.
- 6 H. Watanabe, Y. Kougo und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 66.
- 7 S. Murakami, S. Collins und S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2131.
- 8 M. Weidenbruch und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 231.
- 9 Übersichten: W.H. Atwell und D.R. Weyenberg, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 569; P.P. Gaspar in M. Jones und R. Moss (Eds.), *Reactive Intermediates*, Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1978; M. Ishikawa und M. Kumada, *Adv. Organomet. Chem.*, 19 (1981) 51.
- 10 M. Ishikawa, H. Sugisawa, O. Harata und M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 43.
- 11 D. Seyferth, S.C. Vick, M.L. Shannon, T.F.O. Lim und D.P. Duncan, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C37.
- 12 H. Okinoshima, K. Yamamoto und M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9263.
- 13 D. Seyferth und S.C. Vick, *J. Organomet. Chem.*, 125 (1977) C11.
- 14 M.J. Fink, D.J. DeYoung, R. West und J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1070.
- 15 W. Ando, Y. Hamada, A. Segikuchi und K. Ueno, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 5323.
- 16 R. West, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 163.
- 17 W. Höhle und H.G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 464 (1980) 139.
- 18 M. Weidenbruch und H. Flott, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 384; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 368; *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 973.
- 19 A.G. Brook, J.W. Harris, J. Lennon und M.E. Sheikh, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 83.