

SILOXAN-SYNTHESE; SILYLGRUPPENWANDERUNG AM Si_3CSiO -GERÜST

SIMONE PILLMANN und UWE KLINGEBIEL*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
 (Eingegangen den 30. Oktober 1986)

Summary

Lithium-tris(trimethylsilyl)methane (TsiLi) reacts with fluorosilanes via LiF elimination to yield compounds of the type TsiSiFR,R' (R, R' = alkyl, aryl). The hydrolyzability and the products of hydrolysis of the fluorosilyl-substituted tris(silyl)methanes vary considerably. TsiSiFR₂ compounds are resistant to hydrolysis. The compounds TsiSiF₃ (I) and TsiSiF₂Me (II) condense when hydrolyzed. The initial fluorosilanol, TsiSiF(OH)Me, can be isolated. The compounds TsiSiF₂R (R = CHMe₂ (III), C₆H₅ (IV), CMe₃ (V)) hydrolyze via 1,3-migration of a silyl group to give the corresponding 1,3-disiloxanes (Me₃Si)₂CHSi(F)ROSiMe₃ (R = CHMe₂ (XII), C₆H₅ (XIII), CMe₃ (XIV)). By metallation and reaction with Me₃SiCl XIII can be converted into the tris(silyl)methyl compound TsiSi(F)C₆H₅OSiMe₃ (XV). XV can also be obtained from IV and LiOSiMe₃. The product of the second hydrolysis of IV is 1-hydroxy-1,3-disiloxane (Me₃Si)₂-CHSi(OH)C₆H₅OSiMe₃ (XVI) that of V is a 1,3,5-trisiloxane Me₃SiCH₂SiCMe₃(OSiMe₃)₂ (XVII).

The 1,3,5-trisiloxane (Me₃Si)₂CHSiC₆H₅(OSiMe₃)₂ (XIX) is formed from lithiated XVI and Me₃SiCl. The structural isomers XVIII (TsiSi(OH)C₆H₅OSiMe₃) and XIX are the hydrolysis products of XV. XVII reacts with MeLi and SiF₄ via elimination of Me₄Si to yield the 1,3,5,7,9-pentasiloxane [(Me₃SiCH₂)CMe₃Si(OSiMe₃)O]₂SiF₂ (XX).

Br₂ brominates the phenyl ring of the fluoro-containing compounds IV and XIII, giving (Me₃Si)₃CSiF(R)C₆H₅Br (R = F (XXI), OSiMe₃ (XXII)). C₆H₅Br elimination during the formation of (Me₃Si)₂CHSiBr(OSiMe₃)₂ (XXIII) occurs in the reaction with XIX. The products of the reaction of XXIII with Me₃SiCl, after lithiation, are the tris(silyl) compound TsiSiBr(OSiMe₃)₂ (XXIV) and the disilane [TsiSi(OSiMe₃)₂]₂ (XXV).

Zusammenfassung

Lithium-tris(trimethylsilyl)methan (TsiLi) reagiert mit Fluorsilanen unter LiF-Abspaltung zu Verbindungen des Typs TsiSiFRR', (R, R' = F, Alkyl, Aryl). Die

Hydrolysebereitschaft und die Hydrolyseprodukte der fluorsilylsubstituierten Tris(silyl)methane sind stark differenziert. TsiSiFR₂-Verbindungen sind stabil gegen Hydrolyse. Die Verbindungen TsiSiF₃ (I) und TsiSiF₂Me (II) kondensieren bei der Hydrolyse. Das primär entstehende Fluorsilanol TsiSiF(OH)Me kann isoliert werden. TsiSiF₂R (R = CHMe₂ (III), C₆H₅ (IV), CMe₃ (V)) hydrolysieren unter 1,3-Silylgruppenwanderung zu den entsprechenden 1,3-Disiloxanen, (Me₃Si)₂CHSiF(R)OSiMe₃ (R = CHMe₂ (XII), C₆H₅ (XIII), CMe₃ (XIV)). Durch Metallierung und Reaktion mit Me₃SiCl ist XIII in die Tris(silyl)methyl-Verbindung TsiSiF-(C₆H₅)OSiMe₃ (XV) überführbar. XV wird ebenfalls aus IV und LiOSiMe₃ erhalten. Die zweite Hydrolysestufe von IV ist das 1-Hydroxy-1,3-disiloxan, (Me₃Si)₂CHSi(OH)C₆H₅OSiMe₃ (XVI), die von V ein 1,3,5-Trisiloxan, Me₃SiCH₂SiCMe₃(OSiMe₃)₂ (XVII).

Das 1,3,5-Trisiloxan (Me₃Si)₂CHSiC₆H₅(OSiMe₃)₂ (XIX) entsteht aus lithiiertem XVI und Me₃SiCl. Die Strukturisomeren XVIII und XIX (TsiSi(OH)C₆H₅OSiMe₃) sind die Hydrolyseprodukte von XV. XVII reagiert mit MeLi und SiF₄ unter Me₄Si-Abspaltung zum 1,3,5,7,9-Pentasiloxan [(Me₃SiCH₂)CMe₃Si(OSiMe₃)O]₂SiF₂ (XX).

Br₂ bromiert den Phenylring der fluorhaltigen Verbindungen IV und XIII zu (Me₃Si)₃CSiF(R)C₆H₅Br (R = F (XXI), OSiMe₃ (XXII)). C₆H₅Br-Abspaltung unter Bildung von (Me₃Si)₂CHSiBr(OSiMe₃)₂ (XXIII) erfolgt in der Reaktion mit XIX. Die Reaktionsprodukte von XXIII mit Me₃SiCl nach Lithiierung sind die Tris(silyl)-Verbindungen TsiSiBr(OSiMe₃)₂ (XXIV) und das Disilan [(Tsi)Si(OSiMe₃)₂]₂ (XXV).

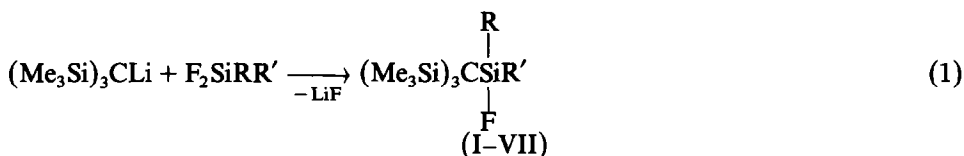
Einleitung

Basierend auf der Einführung der Tris(trimethylsilyl)methylgruppe (Tsi) in die Molekülchemie durch Eaborn und Mitarbeiter [1,2] gelang die Synthese einer Reihe faszinierender Verbindungen [2–8]. So konnten Elemente in niederen Koordinationszahlen in Substanz kinetisch stabilisiert [3–6] und Kondensationen von Hydroxy-Verbindungen mittels der Tsi-Gruppe verhindert werden [6,8]. Reaktionsmechanistisch wurde die Wanderung von Me₃Si-Gruppen zum partiell elektronegativeren Element im Molekül untersucht. Die umgelagerten Produkte wurden isoliert und charakterisiert [2,9,10]. 1,3-Methanidionenwanderungen zeugten vom Auftreten ungesättigter Siliciumverbindungen während der Reaktion [2,11,12]. Umsetzungen des lithiierten Tris(trimethylsilyl)methan mit Halogensilanen führten zur Synthese sterisch gehinderte Silane [2,9,10,13]. Als äusserst reaktionsträg erwiesen sich die TsiSiCl<-Verbindungen. Entsprechende Jod- und Fluorverbindungen wurden zu Hydrolyse- und Substitutionsreaktionen herangezogen. Durch Hydrolyse der Jodverbindung gelang die Synthese von Silanolen, einschliesslich eines stabilen Triols [8]. Bekannte Hydrolyseprodukte von (Tsi)-SiF<-Verbindungen sind ein Fluorsilanol und Siloxane, die z. T. unter 1,3-Silylgruppenwanderung vom Kohlenstoff- zum Sauerstoffatom entstanden sind [9]. Ziel der vorliegenden Arbeit war, durch weitere Reaktionen eine Übersicht über entstehende Hydrolyseprodukte zu gewinnen, um Aussagen über die unterschiedliche Produktbildung treffen zu können.

Die isolierten bis(silyl)methyl-substituierten Siloxane erinnern vom Aufbau und sterischer Beanspruchung an Brook'sche Silaethene [14]. Dies veranlasste uns, durch einen Phenyl-Brom-Austausch eine geeignete Abgangsgruppe für Salzeliminierungsexperimente einzuführen.

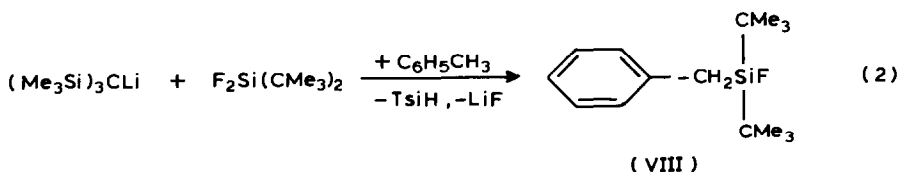
Ergebnisse und Diskussion

Tris(trimethylsilyl)methyl-fluorsilane entstehen in der Reaktion des Lithiumtris(trimethylsilyl)methans (TsiLi) mit Fluorsilanen (Gl. 1).

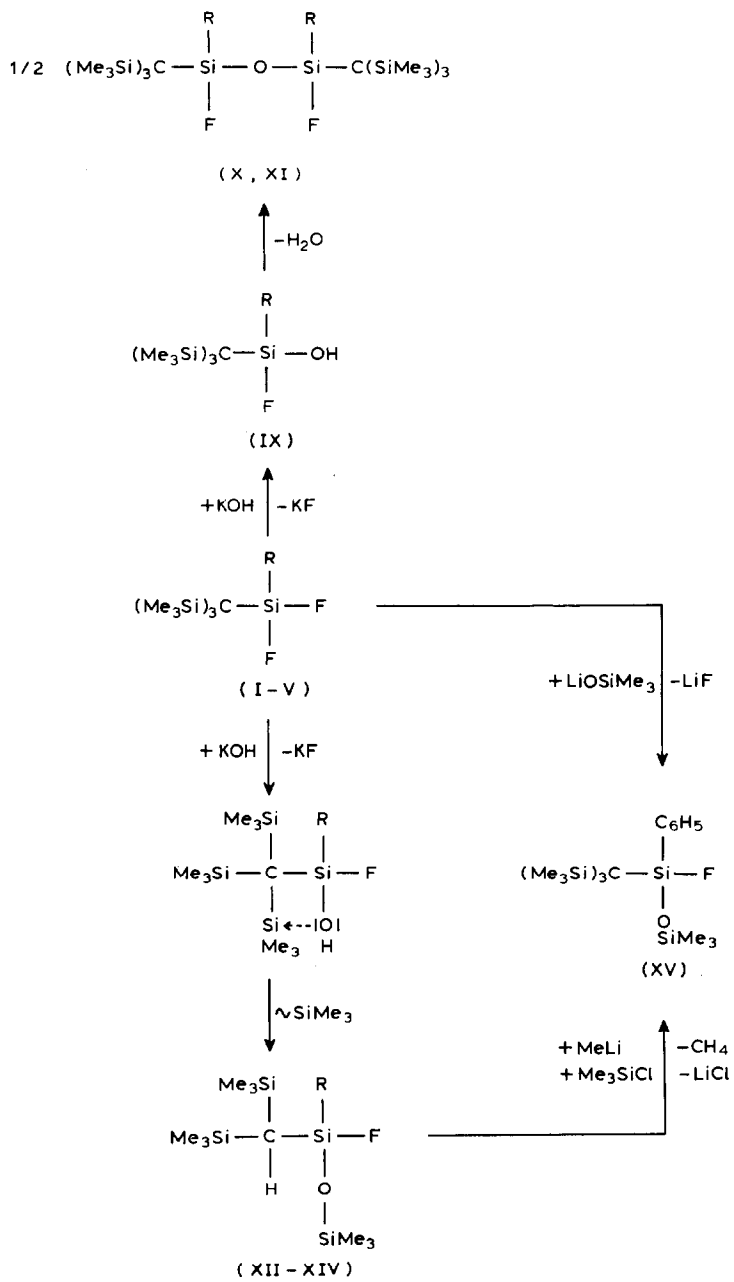


	I [10,13]	II [9]	III	IV [10]	V [10,13]	VI	VII
R	F	F	F	F	F	Me	CHMe ₂
R'	F	Me	CHMe ₂	C ₆ H ₅	CMe ₃	Me	CHMe ₂

Keine Reaktion von TsiLi gelang mit dem voluminösen F₂Si(CMe₃)₂. Bei der Verwendung von Toluol als Lösungsmittel wurde nach Lithierung des Toluols durch TsiLi VIII isoliert (Gl.2).



Die monofluorsubstituierten Verbindungen VI und VII zeigten keine Hydrolysereaktion. Aus wässriger und geschmolzener KOH wurden VI und VII unzersetzt zurückgewonnen. Erwartungsgemäss steigt die Hydrolysebereitschaft dieser Verbindungen mit zunehmender Zahl der Fluoratome und abnehmender Grösse der organischen Reste. Während in der Reaktion von I mit KOH nur das Kondensationsprodukt X des primär gebildeten Silanols erhalten wurde, gelang in gleicher Umsetzung mit II die Isolierung des Fluorsilanols IX (Schema 1) neben dem Kondensationsprodukt XI [9]. Keine Kondensation, sondern eine Siloxanbildung unter 1,3-Silylgruppenwanderung vom Kohlenstoff- zum Sauerstoffatom ist das Resultat der basischen Hydrolyse von Tsi-SiF₂R-Verbindungen mit den sterisch anspruchsvolleren Substituenten R = CHMe₂, C₆H₅ und CMe₃ (III-V) zu XII-XIV (Schema 1). Grosse Substituenten fördern den intramolekularen Me₃Si-Sauerstoffkontakt, sind jedoch nicht die wichtigste Ursache der Silylgruppenwanderung. Ausschlaggebend ist das Arbeiten im basischen Medium, das zu einer Erhöhung der Sauerstoffreaktivität im primär entstehenden Silanol führt. Wie Eaborn et al. zeigen konnten, unterbleibt die Silylgruppenwanderung bei saurer Hydrolyse, stabile Silanole werden isoliert [8]. Erst der Zusatz von Basen bewirkt hier die Siloxanbildung.

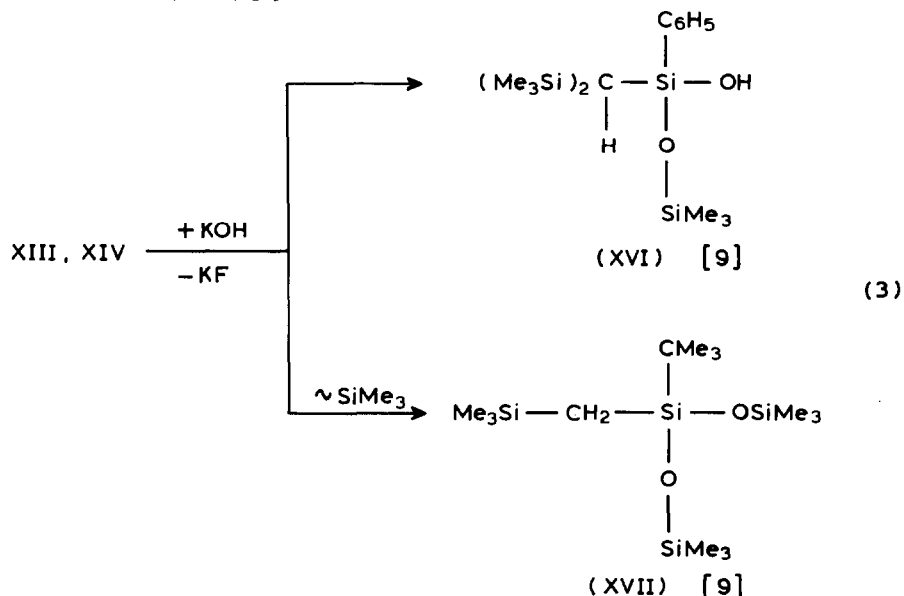


	IX [9]	X [9]	XI [9]	XII	XIII [9]	XIV [9]
R	Me	F	Me	CHMe ₂	C ₆ H ₅	CMe ₃

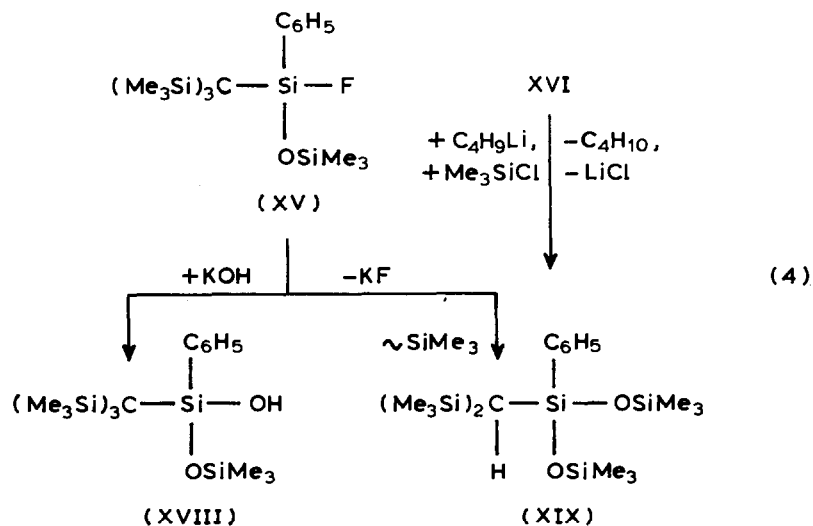
SCHEMA 1

Die Siloxansynthese unter Erhalt oder Zurückgewinnung der Tsi-Gruppe gelingt, wie am Beispiel der Darstellung von XV in der Reaktion von IV mit LiOSiMe_3 bzw. lithiertem XIII mit Me_3SiCl gezeigt wird, auf zwei Wegen (Schema 1).

Das 1-Hydroxy-1,3-disiloxan XVI ist das Hydrolyseprodukt von XIII. Eine zweite Silylgruppe wandert bei der Hydrolyse von XIV, es entsteht das 1,3,5-Trisiloxan XVII (Gl. 3) [9].

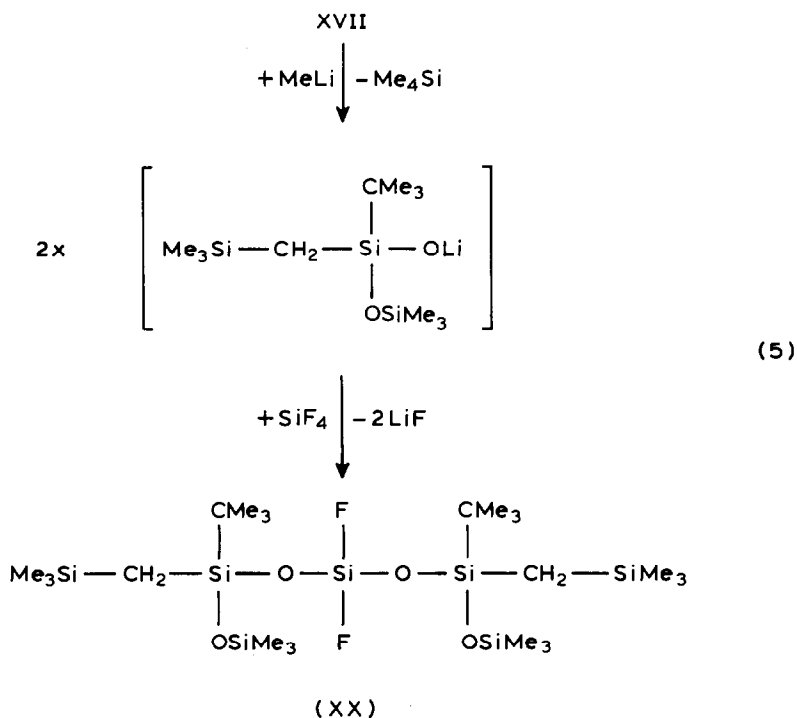


Zwei Strukturisomere, ein 1,3-Di- und ein 1,3,5-Trisiloxan (XVIII, XIX) werden aus der Reaktion von XV mit KOH isoliert. XIX ist ebenfalls aus lithiertem XVI in der Umsetzung mit Me_3SiCl erhältlich (Gl. 4).

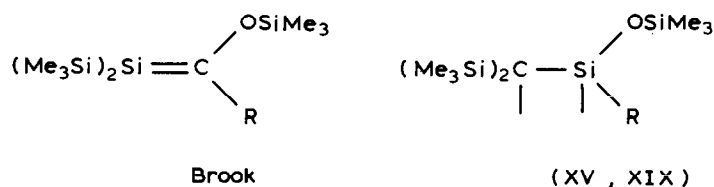


In den Metallierungsreaktionen von XIII und XVI (Schema 1 und Gl. 4), die zur Synthese von XV und XIX führten, wurden CH_4 bzw. C_4H_{10} abgespalten. Eine

Siloxanspaltung wurde nicht beobachtet. Dies kann auf die polarisierende Wirkung des Fluors in XIII und die acide OH-Gruppe in XVI zurückgeführt werden. XVII enthält kein Fluor. Versuche, die CH_2 -Gruppe mit MeLi zu lithieren, scheiterten. Es erfolgte Silanolatbildung unter Me_4Si -Abspaltung. Das Silanolat reagiert mit SiF_4 zum 1,3,5,7,9-Pentasiloxan XX (Gl. 5).



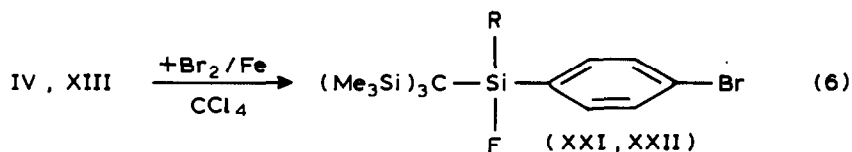
Mit ihrer sterischen Abschirmung erinnern die hier vorgestellten Verbindungen, z. B. XV und XIX, an Brook'sche Silaethene [14] mit vertauschten Substituenten an der zentralen Si-C-Bindung.



Ferner belegen Produkte, die bei der thermischen Me_3SiF - und LiF -Abspaltung aus $(\text{Me}_3\text{Si})\text{C-SiF}$ -Verbindungen entstanden, das intermediäre Auftreten ungesättigter Siliciumspezies in diesen Reaktionen [2,12].

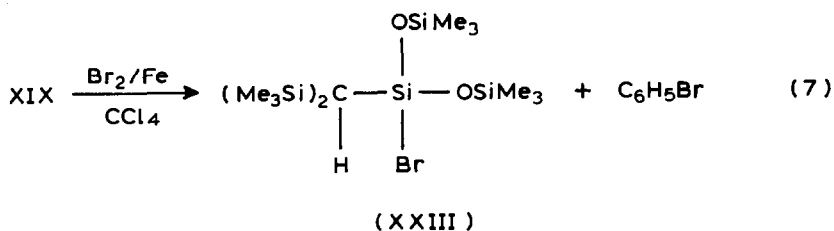
Zur Vermeidung zu hoher Eliminierungstemperaturen, wurde versucht, durch Phenyl-Brom-Austausch eine thermodynamisch bessere Abgangsgruppe einzuführen. Reaktionen, bei denen ein an Silicium gebundener Phenylligand durch Brom substituiert wird, sind nicht unbekannt [15]. Jedoch scheiterten Versuche, diesen Austausch bei den SiF -haltigen Substanzen IV und XIII vorzunehmen. Isoliert wurden nach Gl. 6 XXI und XXII, d.h. Verbindungen mit in 4-Stellung bromiertem

Phenylring. Die Silylgruppe dirigiert das Bromkation in 2- und 4-Stellung. Die *ortho*-Produkte entstanden aus sterischen Gründen als Minderkomponente und konnten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

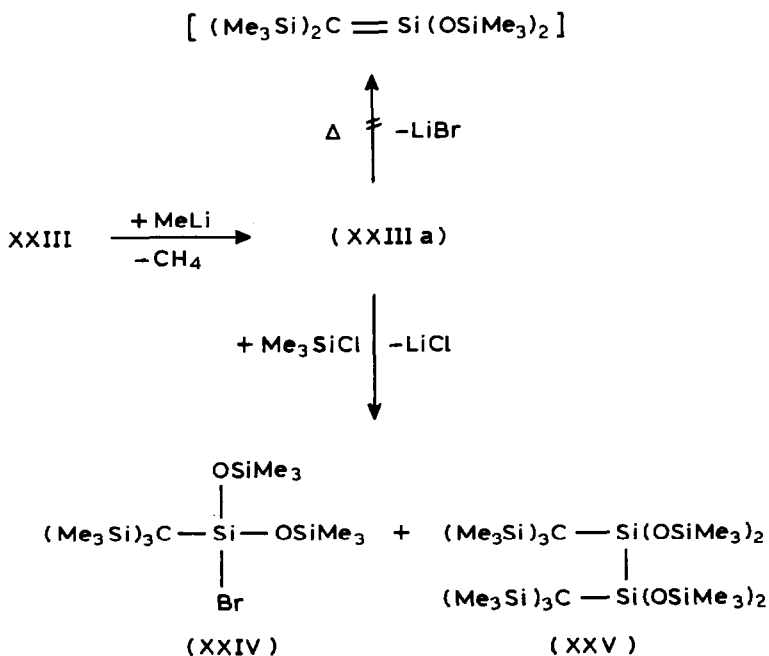


	XXI	XXII
R	F	OSiMe ₃

Erst bei der fluorfreien Verbindung XIX wird die elektrophile Substitution am Aromaten durch die gewünschte Umfunktionalisierung verdrängt (Gl. 7).



XXIII wird bei Raumtemperatur in THF durch MeLi zu XXIII a lithiiert. Das



SCHEMA 2

entstandene Lithiumsalz zeigt jedoch in Lösung keine Tendenz zur Salzabspaltung. In der Reaktion mit Me_3SiCl wird erneut die Tsi-Gruppe vervollständigt. Es entsteht XXIV (Schema 2).

Als Minderkomponente wird das Disilan XXV isoliert, dessen Bildung durch die Metallierung von XXIV durch XXIIIa und Abreaktion von lithiiertem XXIV mit XXIV zu erklären ist.

Beschreibung der Versuche

Massenspektren CH5-Spektrometer, Varian MAT; NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und AM 250-Kernresonanzgeräte. Die Spektren wurden von 30%igen Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$ aufgenommen. Interne Standards waren TMS und C_6F_6 . Die Reinheit der Verbindungen wurde chromatographisch und NMR-spektroskopisch überprüft.

Darstellung von III, VI, VII und VIII

In eine Lösung von 0.1 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ in 100 ml THF wird bei Raumtemperatur 0.1 mol des jeweiligen Fluorsilans eingeleitet (III, VI) bzw. zugetropft (VII). Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion (1–3 h) wird das Lösungsmittel abgedampft, III durch Sublimation, VI und VII durch Rekristallisation aus n-Hexan gereinigt.

Difluor-isopropyl-tris(trimethylsilyl)methyl-silan (III). $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{F}_2\text{Si}_4$ (340.8); Ausb. 23 g (67%); Sublimation 65–70°C/0.01 mbar; MS: m/z 340 M^+ ; ^1H -NMR: δ 0.27 SiMe_3 ($^3J(\text{HF})$ 0.6 Hz), 1.0–1.3 CHMe_2 ; ^{19}F -NMR: δ 35.9; ^{29}Si -NMR: δ –4.06 SiF_2 ($J(\text{SiF})$ 314 Hz), –1.59 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 4.2 Hz).

Fluor-dimethyl-tris(trimethylsilyl)methyl-silan (VI). $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{FSi}_4$ (308.7); Ausb. 20 g (65%); Fp. 270°C; MS: m/z 293 (100) [$M - \text{Me}$] $^+$; ^1H -NMR: δ 0.25 SiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 0.5 Hz), 0.39 SiMe_2 ($^3J(\text{HF})$ 7.6 Hz); ^{19}F -NMR: δ 18.6. ^{29}Si -NMR: δ –2.14 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 4.4 Hz), 27.23 SiF ($J(\text{SiF})$ 284 Hz).

Fluor-diisopropyl-tris(trimethylsilyl)methyl-silan (VII). $\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{FSi}_4$ (364.9); Ausb. 23 g (62%); Fp. 268°C; MS: m/z 321 (100) [$M - \text{CHMe}_2$] $^+$; ^1H -NMR: δ 0.29 SiMe_3 ($^3J(\text{HF})$ 0.6 Hz), 1.0–1.3 CHMe_2 ; ^{19}F -NMR: δ 13.5; ^{29}Si -NMR: δ –1.88 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 6.2 Hz), 25.6 SiF ($J(\text{SiF})$ 293.2 Hz).

Benzyl-di-t-butylfluorsilan (VIII). Darstellung analog VII in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. VIII wird durch Destillation gereinigt. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{FSi}$ (252.5); Ausb. 5 g (21%); Kp. 63°C/0.01 mbar; MS: m/z 252 (48) M^+ ; ^1H -NMR: δ 0.99 CMe_3 ($^4J(\text{HF})$ 1.1 Hz), 2.35 CH_2 ($^3J(\text{HF})$ 8.1 Hz), 7.2 C_6H_5 ; ^{19}F -NMR: δ –19.3.

1-Fluor-1-iso-propyl-1-bis(trimethylsilyl)methyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (XII)

0.1 mol III wird mit 0.1 mol KOH unter Rühren erhitzt. Zwischen 80 und 100°C tritt spontan eine Reaktion ein. Nach Abtrennen des LiF wird XII destillativ gereinigt. $\text{C}_{13}\text{H}_{35}\text{FOSi}_4$ (388.8); Ausb. 29 g (75%); Kp. 39°C/0.01 mbar; MS: m/z 323 (100) [$M - \text{Me}$] $^+$; ^1H -NMR: δ –0.46 CH ($^3J(\text{HF})$ 2 Hz), 0.12 SiMe_3 0.17 OSiMe_3 ($^5J(\text{HF})$ 0.2 Hz), 0.8–1.2 CHMe_2 ; ^{19}F -NMR: δ 30.1; ^{29}Si -NMR: δ –10.74 SiF ($J(\text{SiF})$ 296 Hz), –1.37 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 4.7 Hz), 0.56 SiMe_3 ($^3J(\text{SiF})$ 4.5 Hz), 10.12 OSiMe_3 .

1-Fluor-1-phenyl-1-tris(trimethylsilyl)methyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (XV)

(a) Eine Lösung von 0.1 mol XIII in 30 ml THF wird mit 0.1 mol MeLi (5%ig in $(C_2H_5)_2O$) lithiiert. Nach beendeter CH_4 -Abspaltung werden 0.1 mol Me_3SiCl zugetropft und das Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt. XV ist ein wachsartiger Feststoff, der destillativ gereinigt wird. Ausb. 38 g (85%).

(b) 0.1 mol IV in 50 ml THF wird mit 0.1 mol $LiOSiMe_3$ 3 h unter Rückfluss erhitzt. Ausb. 36 g (82%); XV. $C_{19}H_{41}FOSi_5$ (444.9); Kp. $103^\circ C/0.01$ mbar; MS: m/z 429 (100) $[M-Me]^+$. 1H -NMR: δ -0.03 $OSiMe_3$, 0.25 $CSiMe_3$ ($^5J(HF)$ 0.6 Hz), 7.5 C_6H_5 ; ^{13}C -NMR: δ 5.13 SiC_3 , 53.78 $OSiC_3$; ^{19}F -NMR: δ 38.5 ; ^{29}Si -NMR: δ 26.83 SiF ($J(SiF)$ 288 Hz), -1.45 $SiMe_3$ ($^3J(SiF)$ 4.1 Hz), 12.72 $OSiMe_3$.

Siloxane XVIII, XIX

0.1 mol XV wird mit 0.1 mol KOH unter Rühren langsam auf ca. $120^\circ C$ erhitzt. Nach 1 h ist die Reaktion beendet. XVIII und XIX werden destillativ getrennt und gereinigt. Ausb. von XVIII 19 g (43%), Ausb. XIX 15 g (35%).

1-Hydroxy-1-phenyl-1-tris(trimethylsilyl)methyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (XVIII). $C_{19}H_{42}O_2Si_5$ (442.9); Kp. $62^\circ C/0.01$ mbar; MS: m/z 442 (1) M^+ ; 1H -NMR: δ -0.03 $OSiMe_3$, 0.12 $SiMe_3$, 7.5 C_6H_5 ; ^{29}Si -NMR: δ -34.19 SiC_6H_5 , -0.30 $OSiMe_3$, 8.14 $SiMe_3$.

1,1,1,5,5,5-Hexamethyl-3-phenyl-3-bis(trimethylsilyl)methyl-1,3,5-trisiloxan (XIX). 0.1 mol XVI wird mit 0.1 mol $n-C_4H_9Li$ (15%ig in n -Hexan) lithiiert und anschließend mit 0.1 mol Me_3SiCl versetzt. Nach Zugabe von 20 ml THF wird 2 h unter Rückfluss erhitzt, XIX vom ausgefallenen $LiCl$ getrennt und destillativ gereinigt. $C_{19}H_{42}O_2Si_5$ (442.9); Ausb. 38 g (85%); Kp. $104^\circ C/0.01$ mbar; MS: m/z 427 (100) M^+ ; 1H -NMR: δ -0.27 CH , 0.07 $SiMe_3$, 0.11 $SiMe_3$, 7.5 C_6H_5 ; ^{29}Si -NMR: δ -36.63 SiC_6H_5 , -1.03 $SiMe_3$, 7.75 $SiMe_3$.

*3,7-Di-*t*-butyl-5,5-difluor-1,1,1,9,9,9-hexamethyl-3,7-bis[(trimethylsilyl)methyl]-1,3,5,7,9-pentasiloxan (XX)*

0.1 mol XVII in 30 ml THF wird mit 0.1 mol MeLi (5%ig in $(C_2H_5)_2O$) lithiiert. Anschliessend wird unter Rühren bei Raumtemperatur 0.06 mol SiF_4 eingeleitet. Die Reaktion ist exotherm und wird gaschromatographisch verfolgt. XX wird destillativ gereinigt. $C_{22}H_{58}F_2O_4Si_7$ (621.3); Ausb. 17 g (54%); Kp. $80^\circ C/0.01$ mbar; MS: m/z 606 (1) $[M-Me]^+$; 1H -NMR: δ -0.15 CH_2 , 0.08 $SiMe_3$, 0.15 $OSiMe_3$, 0.91 CMe_3 ; ^{19}F -NMR: δ 15.6 . ^{29}Si -NMR: δ -109.7 SiF_2 ($J(SiF)$ 172 Hz), -18.97 $SiCMe_3$, 0.07 $SiMe_3$, 8.08 $OSiMe_3$.

Siloxane XXI-XXIII

Zu einer Lösung von 0.1 mol IV, XIII bzw. XIX in 50 ml CCl_4 wird unter Rühren 0.1 mol Br_2 in 20 ml CCl_4 getropft. Nach Zugabe katalytischer Mengen Fe-Pulver erfolgt spontan eine Reaktion unter Entfärbung. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 h unter Rückfluss erhitzt.

XXI und XXIII werden destillativ und XXII durch Rekristallisation aus n -Hexan gereinigt.

4-Bromphenyl-difluor-tris(trimethylsilyl)methylsilan (XXI). $C_{16}H_{32}BrF_2Si_4$ (454.7); Ausb. 20 g (45%); Kp. $96^\circ C/0.01$ mbar; MS: m/z 454 M^+ ; 1H -NMR: δ 0.3 $SiMe_3$, 7.5 C_6H_4 . ^{13}C -NMR: δ 4.63 SiC_3 , $120-140$ C_6H_4 . ^{19}F -NMR: δ 41.1 . ^{29}Si -MMR: δ -19.83 SiF_2 ($J(SiF)$ 302 Hz), -1.20 $SiMe_3$.

1-(4-Bromphenyl)-1-fluor-1-tris(trimethylsilyl)methyl-3,3,3-trimethyl-1,3-disiloxan (XXII). $C_{19}H_{40}BrFOSi_5$ (523.9). Ausb. 34 g (65%); Auf die Fp-Angabe wird verzichtet, da XXII nach ^{13}C -NMR-Messungen mit ca. 5–10% der 2-Bromphenyl-Verbindung verunreinigt ist. MS: m/z 509 (34) [$M - Me$] $^+$. 1H -NMR: δ -0.03 $OSiMe_3$, 0.25 $SiMe_3$, 7.5 C_6H_5 . ^{19}F -NMR: δ 38.9. ^{29}Si -NMR: δ -28.89 SiF ($J(SiF)$ 288 Hz), -1.62 $SiMe_3$ ($^3J(SiF)$ 4.1 Hz), 13.2 $OSiMe_3$.

3-Brom-1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-bis(trimethylsilyl)methyl-1,3,5-trisiloxan(XXIII). $C_{13}H_{37}BrO_2Si_5$ (445.8) Ausb. 37 g (83%); Kp. 78°C 0.01 mbar; MS: m/z 432 (52) [$M - Me$] $^+$. 1H -NMR: δ -0.25 CH, 0.17 $SiMe_3$, 0.20 $SiMe_3$. ^{29}Si -NMR: δ -53.6 $SiBr$, -0.74 $SiMe_3$, 11.4 $OSiMe_3$.

Siloxan XXIV und Silan XXV

0.1 mol XXIII wird mit 0.1 mol MeLi (15%ig in $(C_2H_5)_2O$) lithiiert. Anschliessend werden 0.1 mol Me_3SiCl zugetropft und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Kondensation in eine Kühlfalle werden XXIV und XXV von LiCl getrennt und durch fraktionierte Destillation gereinigt.

3-Brom-1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3-tris(trimethylsilyl)methyl-1,3,5-trisiloxan (XXIV). $C_{16}H_{45}BrO_2Si_6$ (517.9); Ausb. 14 g (27%); Kp. 101°C/0.01 mbar, MS: m/z 503 (39) [$M - Me$] $^+$. 1H -NMR: δ 0.11 $SiMe_3$, 0.15 $SiMe_3$. ^{13}C -NMR: δ 2.22 SiC_3 , 2.57 SiC_3 . ^{29}Si -NMR: δ -60.7 $SiBr$, -0.62 $SiMe_3$, 6.74 $OSiMe_3$.

1,1,2,2-Tetrakis(trimethylsilyloxy)-1,2-bis[tris(trimethylsilyl)methyl]-disilan (XXV). $C_{32}H_{90}O_4Si_{12}$ (876.1); Ausb. 10 g (12%); Kp. 160°C/0.01 mbar; MS: m/z 874 (1) M^+ . 1H -NMR: δ 0.15 $SiMe_3$, 0.16 $SiMe_3$. ^{13}C -NMR: δ 2.30 SiC_3 , 2.36 SiC_3 . ^{29}Si -NMR: δ -23.61 Si_2 , 1.33 $SiMe_3$, 6.23 $SiMe_3$.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie durch Personal- und Sachmittel unterstützt.

Literatur

- 1 M.A. Cook, C. Eaborn, A.E. Jukes und D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 529.
- 2 C. Eaborn, J. Organomet. Chem., 239 (1982) 93.
- 3 A.H. Cowley, J.E. Kilduff, T.H. Newman und M. Pakulski, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5820.
- 4 J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo und J.-G. Wolf, Tetrahedron Lett., 24 (1983) 3625.
- 5 M. Haase und U. Klingebiel, Angew. Chem., 97 (1985) 335.
- 6 M. Haase, U. Klingebiel, R. Boese und M. Polk, Chem. Ber., 119 (1986) 1117.
- 7 C. Eaborn und M.N. Romanelle, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1616.
- 8 R.J. Damja und C. Eaborn, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 267.
- 9 U. Klingebiel, S. Pohlmann, L. Skoda, C. Lensch und G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1023.
- 10 U. Klingebiel und L. Skoda, Z. Anorg. Allg. Chem., 510 (1984) 175.
- 11 C. Eaborn und S.P. Hopper, J. Organomet. Chem., 192 (1980) 27.
- 12 U. Klingebiel, S. Pohlmann und L. Skoda, J. Organomet. Chem., 291 (1985) 277.
- 13 Y. Nakadaira, K. Oharu und H. Sakurai, J. Organomet. Chem., 309 (1986) 247.
- 14 A. Brook, Adv. Organomet. Chem., 25 (1986) 1.
- 15 G. Ritz und W. Speck, Z. Anorg. Allg. Chem., 481 (1981) 60.