

## Siliciumverbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen

### XXVIII \*. Neue Cyclotrisilane und Cyclotetrasilane

Manfred Weidenbruch\*, Karl-Ludwig Thom, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

*Fachbereich Chemie der Universität, Carl-von-Ossietzky-Strasse 9–11,  
D-2900 Oldenburg (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Dezember 1986)

#### Abstract

The following cyclotrisilanes and cyclotetrasilanes have been prepared by reductive halogen elimination from the corresponding dihalosilanes or 1,2-dihalodisilanes and were characterized by their NMR, UV, and mass spectra: 1,2,3-tri-*t*-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilane (**2**), 1,2,3,4-tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilane (**3**), 1,2,3-tri-*t*-butyl-1,2,3-triisopropylcyclotrisilane, and 1,2,3,4-tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilane. The X-ray structure analysis of **2** reveals an equilateral triangle with the substituents adopting *cis-trans* positions. The Si<sub>4</sub> framework of **3** consists of a folded ring with very large Si–Si bond distances of  $\bar{d}$  244.5 pm. The substituents occupy the *cis-cis-trans* positions.

#### Zusammenfassung

Durch reduktive Halogeneliminierung aus den entsprechenden Dihalogensilanen oder 1,2-Dihalogendisilanen wurden die folgenden Cyclotrisilane und Cyclotetrasilane erhalten und durch ihre NMR-, UV- und Massen-Spektren charakterisiert: 1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (**2**), 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan (**3**), 1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-triisopropylcyclotrisilan und 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt ein gleichseitiges Dreieck, in dem die Substituenten die *cis-trans*-Positionen einnehmen. Das Si<sub>4</sub>-Gerüst von **3** bildet einen gefalteten Ring mit sehr langen Si–Si-Bindungsabständen von  $\bar{d}$  244.5 pm. Die Substituenten besetzen hierbei die *cis-cis-trans*-Positionen.

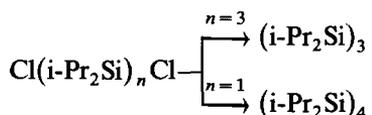
---

\* Mitteilung XXVII, siehe Ref. 1.

## Einführung

Die erst seit wenigen Jahren zugänglichen Cyclotrisilane [2–8] haben sich als ausserordentlich interessante Verbindungsklasse erwiesen, da sie bei geeignetem Substitutionsmuster photochemisch in stabile Disilene übergeführt werden können [2–5]. In Gegenwart von Abfangreagentien können die bei den lichtinduzierten Si–Si-Bindungsspaltungen primär resultierenden Silylene und Disilene als Insertions- oder Additionsprodukte isoliert werden [5–10].

Die bevorzugte oder ausschliessliche Bildung der Siliciumdreiringe scheint nach den bisherigen Erfahrungen sowohl von der Raumerfüllung der Substituenten als auch vom Darstellungsweg abzuhängen. So bildet sich bei der reduktiven Chlor-eliminierung aus Dichlordineopentylsilan das entsprechende Cyclotrisilan [6], während ausgehend vom 1,2-Dichlortetraneopentylidisilan das Octaneopentylcyclotetrasilan erhalten wird [11]. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Syntheseweg zeigen isopropyl-substituierte Ringe, da die Enthalogenerierung vom Dichlordiisopropylsilan das Cyclotetrasilan ergibt [12], während 1,3-Dichlorhexaisopropyltrisilan über einen intramolekularen Ringschluss das entsprechende Cyclotrisilan liefert [7].

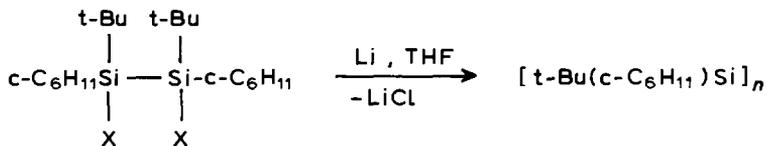


Dagegen bildet die am sperrigsten substituierte Di-*t*-butylsilylen-Einheit ausschliesslich das Hexa-*t*-butylcyclotrisilan, unabhängig davon, ob die Synthese ausgehend von einem Mono-, Di- oder Trisilan vorgenommen wird [8,13].

Um weitere Informationen über die Grösse von  $n$  in den Ringen  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n$  zu erhalten, haben wir einige sterisch unterschiedlich beanspruchte Mono- und Disilane der reduktiven Enthalogenerierung unterworfen und berichten hier über weitere Befunde zur Korrelation von Syntheseweg, sterischem Ligandeneinfluss und Ringgrösse.

## Ergebnisse und Diskussion

Enthalogenerierung von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dichlor-1,2-dicyclohexylidisilan (**1a**) mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF) führt zu einem Gemisch etwa gleicher Anteile an 1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (**2**) und 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan (**3**), das durch eine Kombination von Kristallisation und Vakuumsublimation auftrennbar ist.



(**1a**, X = Cl ;

**1b**, X = Br )

(**2**,  $n = 3$  ;

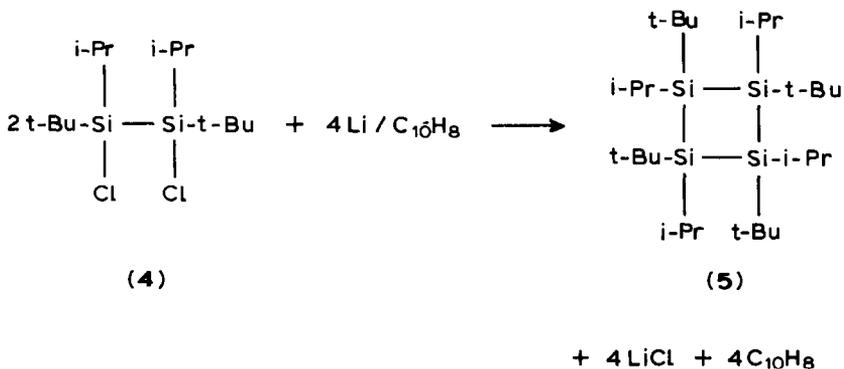
**3**,  $n = 4$  )

Die Elektronenanregungsspektren von **2** und **3** fügen sich gut in die bisherigen Vorstellungen ein (vgl. Tab. 1), nach denen mit abnehmender Zahl an Ringgliedern eine zunehmende bathochrome Verschiebung der langwelligen Banden auftritt.

Im Hinblick auf das bevorzugte Auftreten bestimmter geometrischer Isomere von **2** und **3** liefern die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erste Hinweise (Fig. 1).

So zeigt **2** im Bereich der *t*-Butylprotonen zwei Singulettts im Intensitätsverhältnis 2/1, die im Rahmen der Messgenauigkeit auf das ausschliessliche Auftreten des *cis-trans*-Isomeren **2b** in der Lösung hindeuten. Schwieriger ist die Zuordnung der Konfigurationsisomeren von **3**, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zwei *t*-Butylprotonensignale im 3/1-Verhältnis auftreten. Analog zum 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyltetramethylcyclotetrasilan [14,15] sollte auch hier die Bildung nachweisbarer Mengen des all-*cis*-Isomeren **3d** aus sterischen Gründen wohl auszuschliessen sein, so dass sich die Frage der Zuordnung auf die Isomeren **3a-c** beschränkt. Während **3a** und **3b** für die *t*-Butylprotonen nur ein Singulett ergeben sollten, sollte **3c** drei Singulettts im 1/2/1-Verhältnis liefern. Tatsächlich schliesst das gemessene NMR-Spektrum keine dieser Möglichkeiten aus, da sowohl ein Gemisch aus **3a** und **3b** als auch durch ein zufälliges Zusammenfallen zweier Signale nahezu reines **3c** in der Lösung vorliegen könnte, wobei die Erfahrung beim  $[\text{t-Bu}(\text{Me})\text{Si}]_4$  (**6**) die letztgenannte Möglichkeit stützt. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** (s. später) ergibt, dass zumindest im festen Zustand ausschliesslich **3c** auftritt.

Mit dem stärkeren Reduktionsmittel Naphthalin/Natrium reagiert **1b** neben acyclischen Silanen ausschliesslich zum Cyclotetrasilan **3**. Auch die Umsetzung von 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropyldisilan (**4**) mit Naphthalin/Lithium führt nur zu 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan (**5**), nicht jedoch zu dem entsprechenden Dreiring.



Die Bildung der Ringe **3** und **5** ist insofern überraschend, als die von Cartledge [16] ermittelten sterischen Substituentenparameter  $E_S(\text{Si})$  für einige Alkylgruppen beim Vorliegen der Isopropyl- und besonders der Cyclohexylgruppe neben der hochverzweigten *t*-Butylgruppierung für die Ausbildung der kleinstmöglichen Ringe sprechen. Deutlich wird dies im dem Versuch, die Substituentenparameter der beiden an das Siliciumatom gebundenen Liganden  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  mit der Ringgrösse  $n$  in  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_n$  zu korrelieren [17], da in dieser Systematik (Tab. 1) bei den angeführten Substitutionsmustern die Dreiringe gegenüber den Vierringen begünstigt sein sollten.

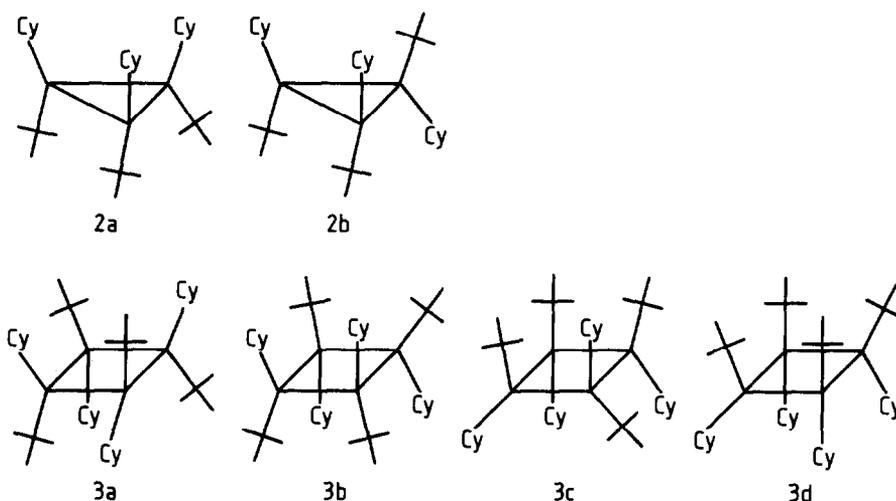


Fig. 1. Konfigurationsisomere von 2 und 3, Cy = Cyclohexyl. (Für 3, ohne Berücksichtigung von Ringfaltungen).

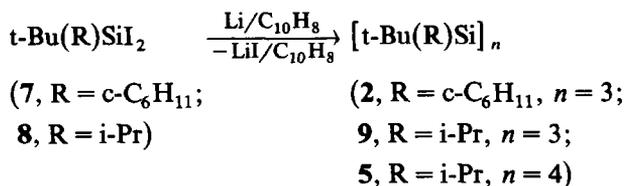
Allerdings kann die bevorzugte Bildung der Vierringe 3 und 5 über eine Enthalogenierung der Disilane 1 und 4 zu den entsprechenden Disilenen und deren [2 + 2]Cyclodimerisation gedeutet werden. Bessere Informationen über die favorisierte Ringgröße  $n$  sollte deshalb die reduktive Enthalogenierung von Dihalogenmonosilanen liefern. Dazu haben wir die Dialkyldiiodsilane 7 und 8 hergestellt und diese mit Naphthalin/Lithium umgesetzt. Im Falle von *t*-Butylcyclohexyldiiodsilan (7) resultierte in mässiger Ausbeute der Dreiring 2, während beim Einsatz von *t*-Butyl(diiod)isopropylsilan (8) Dreiring und Vierring in geringen Ausbeuten nebeneinander entstanden.

TABELLE 1

STERISCHE SUBSTITUENTENPARAMETER  $\Sigma E_S(\text{Si})^a$  UND ELEKTRONENANREGUNGS-SPEKTREN EINIGER CYCLOOLIGOSILANE

Cyclooligosilan ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}$ ) $_n$			$\Sigma E_S(\text{Si})_n$	$\lambda_{\text{max}}$ ( $\epsilon$ ) (nm)	Ref.
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$n$			
Me	Me	7	0	249 (3600); 239 (4600); 192 (62000)	18
Me	Me	6	0	258sh (1100); 232 (5900); 197 (43800)	18
<i>i</i> -Bu	<i>i</i> -Bu	5	-0.810	260sh (2100)	15, 19
<i>i</i> -Pr	<i>i</i> -Pr	4	-1.112	290sh (100)	12
Me	<i>t</i> -Bu <sup>b</sup>	4	-1.46	300 (290); 257sh (3200); 245 (3400)	20
<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	4	-2.016	305 (465); 264 (2280); 221 (18600)	diese Arbeit
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<i>t</i> -Bu <sup>c</sup>	4	-2.48	305 (490); 265 (2250); 215 (11200)	diese Arbeit
<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	3	-2.016	322 (420); 301 (460); 196 (29000)	diese Arbeit
<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	<i>t</i> -Bu <sup>d</sup>	3	-2.48	322 (540); 301 (600); 210 (27400)	diese Arbeit
<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	3	-2.92	387 (580); 360sh (520); 239 (20800); 202 (45000)	8, diese Arbeit

<sup>a</sup> Ref. 16. <sup>b</sup> all-*trans*-Form. <sup>c</sup> *cis-cis-trans*-Form. <sup>d</sup> *cis-trans*-Form.



Die Elektronenanregungsspektren von **5** und **9** zeigen wiederum die zunehmende Rotverschiebung der langwelligsten Bande (Tab. 1) bei abnehmender Ringgrösse. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Dreirings **9** weist im Bereich der *t*-Butylprotonen zwei Singulets im 2/1-Verhältnis auf, die auf das Vorliegen des *cis-trans*-Isomeren hindeuten. Dagegen ist für den Vierring **5** aufgrund des linienreichen Spektrums keine sichere Zuordnung möglich.

Bezüglich der Korrelation von Ringgrösse *n* und dem Raumbedarf der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> in Cyclopolysilanen (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>Si)<sub>*n*</sub> deuten die hier beschriebenen Ergebnisse unter Einbeziehung von Literaturbefunden darauf hin, dass bei R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Isopropyl [12] und bei R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Cyclohexyl [25] die Vierringe im thermischen Gleichgewicht dominieren. Beim Ersatz je eines dieser Substituenten durch die hochverzweigte *t*-Butylgruppe scheinen Dreiring und Vierring nebeneinander existent zu sein, wobei allerdings im Falle von R<sup>1</sup> = *t*-Butyl, R<sup>2</sup> = Cyclohexyl entsprechend den sterischen Substituentenparametern [16] eine deutliche Bevorzugung des Dreirings eintritt. Mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *t*-Butyl schliesslich ist nur noch der Dreiring isolierbar [8,13].

#### Röntgenstrukturanalysen von **2** und **3**

Die Röntgenstrukturanalysen von **2** und **3** sichern nicht nur die aus den Protonenspektren abgeleiteten Konstitutionsvorschläge, sondern vermitteln auch über die Si-Si-Bindungsabstände und die Konfigurationen der Liganden Einblicke in die jeweilige Ringspannung.

Für **2** sind Ortsparameter und thermische Parameter in Tab. 2, die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tab. 3 aufgeführt. Die entsprechenden Daten für **3** sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt. Die experimentellen Daten beider Moleküle sind in Tab. 7 (s. Experimenteller Teil) angeführt.

Das Molekül **2b** (Fig. 2) besitzt C<sub>s</sub>-Symmetrie, in der die Substituenten die *cis-trans*-Konfiguration einnehmen. Die Siliciumatome bilden ein gleichseitiges Dreieck mit *d*(SiSi) 242 pm. Die Si-Si-Bindungsabstände sind damit erheblich länger als in 1,1,2,2-Tetracyclohexyldisilan (236.5 pm) [26] und entsprechen etwa denen in *cis-cis*- und *cis-trans*-1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-trimesitylcyclotrisilan [22]. Während die Si-C(Butyl)-Abstände deutlich kürzer als in Hexa-*t*-butyl-cyclotrisilan sind, gehören die Si-C(Cyclohexyl)-Bindungen zu den längsten ihrer Art und erreichen die für Tetracyclohexylsilan gefundenen Werte (*d*(SiC) 190.4; 191.4 pm) [27].

Der Vierring **3** (Fig. 3) kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Da beide Moleküle geometrisch annähernd gleich sind (Tab. 5), wurde auf eine zusätzliche Abbildung für Molekül **2** verzichtet.

Das Si<sub>4</sub>-Gerüst von **3** bildet einen gefalteten Vierring mit einem Winkel von 34° zwischen den beiden Ringhälften. Die Liganden nehmen entsprechend **3c** (Fig. 1) die *cis-cis-trans*-Konfiguration ein (1*r*,2*c*,3*c*,4*t*-Tetra-*t*-butyltetracyclohexylcyclotetrasilan), in der alle Cyclohexylgruppen die Sessel-Konformation besitzen. Die

TABELLE 2  
 ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN<sup>a</sup> VON 2 ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) (STANDARDABWEICHUNGEN)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si(1)	2338(1)	696(1)	8167(2)	45(1)	44(1)	47(1)	-1(1)	16(1)	4(1)
Si(2)	2726(1)	0000(0)	10278(2)	47(2)	41(2)	50(2)	0(0)	23(1)	0(0)
C(1)	3155(3)	1069(3)	7682(6)	51(4)	43(4)	44(4)	0(3)	16(3)	2(3)
C(2)	3547(4)	1803(3)	8416(6)	78(5)	45(4)	51(4)	-7(4)	28(4)	-6(4)
C(3)	4281(4)	1982(4)	8148(6)	69(5)	63(5)	63(5)	-1(4)	23(4)	-17(4)
C(4)	4119(4)	2043(4)	6651(7)	83(5)	80(6)	76(5)	11(5)	38(4)	-14(5)
C(5)	3735(4)	1326(5)	5908(7)	100(6)	99(7)	60(5)	-9(5)	45(4)	-32(5)
C(6)	2995(4)	1162(4)	6158(6)	74(5)	73(5)	48(4)	-6(4)	20(4)	-21(4)
C(7)	1454(3)	1350(4)	7573(7)	46(4)	66(5)	65(5)	7(4)	14(4)	8(4)
C(8)	1657(5)	2156(5)	7966(13)	77(6)	74(7)	405(22)	-55(10)	32(10)	34(6)
C(9)	1112(5)	1321(7)	6083(8)	124(8)	301(16)	83(7)	66(9)	28(6)	141(10)
C(10)	840(4)	1109(5)	8072(9)	76(6)	148(9)	162(9)	82(7)	64(6)	52(6)
C(11)	1982(5)	0000(0)	11123(9)	54(6)	44(6)	68(7)	0(0)	29(5)	0(0)
C(12)	1949(4)	716(4)	11919(6)	75(0)	56(4)	75(5)	-10(4)	44(3)	1(4)
C(13)	1223(4)	723(4)	12271(7)	81(5)	74(5)	92(5)	-4(5)	53(5)	7(5)
C(14)	1175(5)	0000(0)	13029(10)	64(7)	95(9)	68(7)	0(0)	40(6)	0(0)
C(15)	3753(4)	0000(0)	11546(8)	51(6)	53(6)	49(6)	0(0)	24(5)	0(0)
C(16)	4343(5)	0000(0)	10870(9)	44(5)	89(8)	60(6)	0(0)	15(5)	0(0)
C(17)	3898(4)	719(5)	12411(8)	48(4)	103(10)	131(7)	-104(7)	12(5)	-10(5)

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

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL ( $^{\circ}$ ) (mit Standardabweichungen) VON **2b**

Si(1)–Si(2)	242.2(3)	C(4)–C(5)	151.4(9)
Si(1)–Si(1')	241.9(4)	C(5)–C(6)	153.7(8)
Si(1)–C(1)	190.5(6)	C(6)–C(1)	154.8(8)
Si(1)–C(7)	192.6(6)	C(11)–C(12)	151.9(7)
Si(2)–C(11)	191.8(8)	C(12)–C(13)	154.2(7)
Si(2)–C(15)	192.1(8)	C(13)–C(14)	151.4(8)
C(1)–C(2)	153.8(7)	C(7)–C(8)	147.2(10)
C(2)–C(3)	154.1(8)	C(7)–C(9)	150.2(10)
C(3)–C(4)	151.5(8)	C(7)–C(10)	149.7(9)
Si(1)–Si(2)–Si(1')	59.9(1)	C(1)–C(2)–C(3)	111.8(5)
C(1)–Si(1)–C(7)	113.5(3)	C(2)–C(3)–C(4)	110.7(5)
C(1)–Si(1)–Si(2)	114.7(2)	C(3)–C(4)–C(5)	111.7(6)
C(7)–Si(1)–Si(2)	122.4(2)	C(4)–C(5)–C(6)	110.8(6)
C(11)–Si(2)–C(15)	113.1(4)	C(5)–C(6)–C(1)	110.7(5)
C(11)–Si(2)–Si(1)	114.0(2)	C(8)–C(7)–C(9)	107.7(8)
C(15)–Si(2)–Si(1)	123.0(2)		

tion besitzen. Die Ringfaltung ermöglicht drei *t*-Butylgruppen und einer Cyclohexylgruppe quasi-equatoriale Positionen zu besetzen, während die übrigen Liganden quasi-axiale Positionen einnehmen (Fig. 4).

Auffälligstes Merkmal der Struktur von **3c** sind die Si–Si-Bindungsängen, die mit  $\bar{d}$  244.5 pm für beide Moleküle die längsten in einem Cyclotetrasilan bisher nachgewiesenen Abstände darstellen. Übertroffen werden sie bei cyclischen Silanen (vgl. Tab. 6) lediglich von Hexa-*t*-butylcyclotrisilan [8] mit  $d$  251.1 pm.

Auch die Si–C-Abstände sind mit  $d(\text{Si}-\text{C}_4\text{H}_9)$  195.9 und  $d(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_{11})$  194.5 pm selbst gegenüber den Werten von **2b** drastisch aufgeweitet, wobei der Wert für den Si–Cyclohexyl-Bindungsabstand der grösste bisher beobachtete ist. Alle Daten

(Fortsetzung s.S. 162)

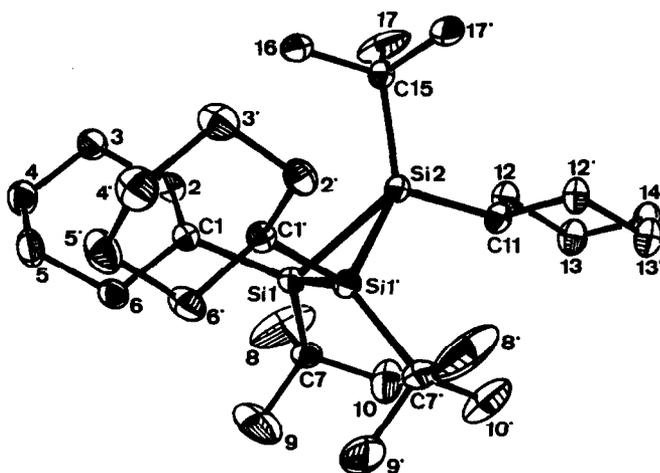


Fig. 2. Molekül von **2b** mit der Benennung der Atome wie in Tab. 2 und Tab. 3 (ohne Wasserstoffatome).

TABELLE 4A  
 ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN<sup>a</sup> ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) VON MOLEKÜL 1 DER  
 VERBINDUNG 3 (mit Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si(1)	665(0)	1215(1)	1510(0)	30(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	-3(1)	-3(1)
Si(2)	893(2)	1371(1)	881(1)	34(1)	32(1)	29(2)	2(1)	2(1)	-3(1)
Si(3)	624(2)	164(1)	832(1)	35(1)	32(1)	35(2)	-8(1)	-1(1)	-3(1)
Si(4)	1304(2)	51(1)	1441(1)	32(1)	26(1)	42(2)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(1)	-1075(6)	1268(4)	1570(2)	32(5)	35(5)	28(5)	-8(4)	-1(4)	4(4)
C(2)	-1678(6)	805(4)	1833(2)	25(5)	46(6)	56(6)	8(5)	25(4)	-2(4)
C(3)	-3050(7)	834(5)	1802(3)	33(5)	61(7)	73(7)	9(6)	8(5)	-10(5)
C(4)	-3525(8)	1547(5)	1837(3)	37(5)	69(7)	58(5)	-23(6)	1(5)	15(5)
C(5)	-2908(8)	2010(5)	1586(3)	50(6)	57(7)	67(8)	-4(6)	3(5)	21(5)
C(6)	-1550(7)	1981(4)	1633(2)	37(5)	36(5)	48(6)	2(4)	3(5)	4(4)
C(7)	1451(7)	1775(4)	1866(2)	36(2)					
C(8)	2823(7)	1659(4)	1892(2)	49(2)					
C(9)	948(7)	1599(4)	2229(2)	49(2)					
C(10)	1261(8)	2634(4)	1799(2)	49(2)					
C(11)	2458(7)	1579(4)	770(2)	40(5)	43(6)	35(6)	10(4)	-1(4)	1(4)
C(12)	2877(7)	1597(5)	382(2)	44(6)	63(7)	44(6)	-4(5)	10(5)	-13(5)
C(13)	4249(9)	1590(6)	340(3)	60(7)	88(9)	89(9)	-4(8)	30(7)	-2(7)
C(14)	4837(9)	2159(6)	534(3)	43(6)	92(9)	92(10)	15(8)	18(6)	-12(6)
C(15)	4455(8)	2181(5)	915(3)	51(7)	63(7)	70(8)	12(6)	-20(6)	-21(5)
C(16)	3101(7)	2201(4)	952(2)	43(6)	54(6)	55(7)	-6(5)	-5(5)	-14(5)

C(17)	- 175(7)	1986(4)	626(2)	39(2)	31(5)	35(5)	1(4)	3(4)	- 5(4)
C(18)	- 1496(7)	1927(4)	725(2)	50(3)	40(6)	57(6)	9(5)	- 6(5)	- 7(5)
C(19)	- 125(8)	1830(5)	226(2)	54(3)	46(6)	64(7)	8(6)	2(5)	- 24(5)
C(20)	221(8)	2702(5)	687(3)	61(3)	66(7)	87(9)	4(6)	8(6)	- 13(5)
C(21)	- 1073(7)	- 44(4)	828(2)	38(5)	79(8)	77(8)	10(7)	- 23(5)	- 4(6)
C(22)	- 1454(7)	- 773(4)	928(2)	41(6)	61(7)	56(7)	3(6)	- 11(5)	- 2(5)
C(23)	- 2764(8)	- 799(5)	1006(3)	57(6)	46(6)	64(7)	8(6)	2(5)	- 24(5)
C(24)	- 3539(8)	- 561(5)	694(3)	36(6)	66(7)	87(9)	4(6)	8(6)	- 13(5)
C(25)	- 3138(8)	123(5)	570(3)	46(6)	79(8)	77(8)	10(7)	- 23(5)	- 4(6)
C(26)	- 1816(7)	147(5)	497(2)	42(6)	61(7)	56(7)	3(6)	- 11(5)	- 2(5)
C(27)	1423(7)	- 294(4)	450(2)	48(3)					
C(28)	956(8)	- 12(5)	96(3)	68(3)					
C(29)	2801(7)	- 212(5)	464(2)	58(3)					
C(30)	1145(9)	- 1051(5)	473(3)	77(3)					
C(31)	297(7)	- 544(4)	1707(2)	34(5)	32(5)	30(5)	2(4)	- 11(4)	2(4)
C(32)	505(7)	- 1296(4)	1650(2)	39(5)	28(5)	57(6)	0(5)	- 3(5)	- 10(4)
C(33)	- 544(8)	- 1708(4)	1806(3)	59(6)	33(6)	63(7)	0(5)	7(5)	- 8(5)
C(34)	- 671(9)	- 1557(5)	2185(3)	62(6)	57(7)	57(7)	14(6)	- 5(5)	- 17(6)
C(35)	- 809(8)	- 808(4)	2259(2)	74(7)	48(6)	35(6)	4(5)	1(5)	6(6)
C(36)	230(7)	- 415(4)	2109(2)	45(6)	51(6)	43(6)	17(5)	- 2(5)	- 9(5)
C(37)	2986(7)	201(4)	1529(2)	42(2)					
C(38)	3232(8)	- 233(5)	1927(2)	61(3)					
C(39)	3263(8)	- 896(4)	1379(2)	55(3)					
C(40)	3889	286(4)	1362(2)	51(3)					

<sup>a</sup> Siehe hierzu Tab. 2, 7.

TABELLE 4B  
 ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$ ) UND KOEFFIZIENTEN DER ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN  $^a$  ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) VON MOLEKÜL 2 DER  
 VERBINDUNG 3 (mit Standardabweichungen)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Si(5)	2722(2)	6529(1)	3416(1)	31(1)	30(1)	31(1)	-5(1)	2(1)	-4(1)
Si(6)	573(2)	6248(1)	3408(1)	30(1)	28(1)	37(2)	0(1)	0(1)	-5(1)
Si(7)	722(2)	6047(1)	4040(1)	37(1)	31(1)	35(2)	3(1)	2(1)	-5(1)
Si(8)	2451(2)	6796(1)	4032(1)	35(1)	32(1)	30(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
C(41)	3048(6)	7316(4)	3140(2)	24(4)	31(5)	45(6)	3(4)	2(4)	-3(4)
C(42)	4345(7)	7589(4)	3173(2)	36(5)	32(5)	43(6)	6(4)	2(4)	-11(4)
C(43)	4430(8)	8281(4)	3010(2)	46(6)	54(6)	52(7)	4(5)	-2(5)	-8(5)
C(44)	3997(8)	8291(5)	2632(2)	68(7)	49(6)	63(8)	18(6)	11(6)	-2(5)
C(45)	2739(8)	7994(4)	2594(2)	51(6)	68(7)	35(6)	11(5)	-7(4)	1(5)
C(46)	2671(7)	7294(4)	2750(2)	43(6)	44(6)	26(5)	6(4)	5(4)	2(4)
C(47)	3890(7)	5832(4)	3298(2)	49(2)					
C(48)	3625(8)	5156(4)	3466(2)	57(3)					
C(49)	3931(8)	5746(5)	2902(2)	61(3)					
C(50)	5185(8)	6038(5)	3428(3)	63(3)					
C(51)	-377(7)	7066(4)	3376(2)	38(5)	34(5)	48(6)	-5(4)	-1(4)	-5(4)
C(52)	-51(7)	7610(4)	3116(2)	38(5)	51(6)	49(6)	11(5)	5(4)	12(5)
C(53)	-734(8)	8254(4)	3181(3)	45(6)	48(6)	65(7)	17(5)	2(5)	0(5)
C(54)	-2077(8)	8140(5)	3164(3)	60(7)	76(8)	68(8)	5(6)	-5(6)	27(6)
C(55)	-2427(8)	7594(5)	3415(3)	33(6)	60(7)	96(9)	-10(7)	1(5)	2(5)
C(56)	-1758(7)	6948(4)	3349(3)	38(5)	49(6)	58(6)	1(5)	-7(5)	4(5)

C(57)	-51(7)	5617(4)	3060(2)	43(2)	43(6)	34(5)	-5(5)	7(4)	-9(5)
C(58)	-1282(8)	5327(5)	3158(2)	57(3)	33(6)	55(7)	6(5)	-3(5)	-4(5)
C(59)	809(8)	5021(5)	2996(3)	64(3)	44(6)	56(7)	3(6)	-3(6)	-5(6)
C(60)	-166(8)	5974(5)	2709(2)	62(3)	45(7)	88(9)	-1(7)	-6(7)	3(6)
C(61)	1287(7)	5154(4)	4135(2)	50(5)	45(6)	80(8)	14(6)	-13(6)	5(6)
C(62)	554(8)	4579(4)	3962(2)	63(6)	45(6)	43(6)	7(5)	-8(5)	2(6)
C(63)	1248(10)	3928(5)	3977(3)	95(8)					
C(64)	1585(10)	3726(5)	4344(3)	88(8)					
C(65)	2251(9)	4297(5)	4540(3)	79(8)					
C(66)	1546(8)	4948(4)	4517(2)	73(7)					
C(67)	-630(7)	6237(4)	4345(2)	47(2)					
C(68)	-1573(8)	5676(5)	4307(3)	67(3)					
C(69)	-211(8)	6284(5)	4727(2)	58(3)					
C(70)	-1331(8)	6887(4)	4254(3)	60(3)					
C(71)	1921(7)	7713(4)	4037(2)	43(5)					
C(72)	1328(8)	7968(4)	4376(2)	68(6)					
C(73)	627(8)	8617(5)	4297(2)	74(7)					
C(74)	1448(9)	9155(5)	4157(3)	70(7)					
C(75)	2160(8)	8917(4)	3847(3)	62(6)					
C(76)	2825(7)	8262(4)	3927(2)	45(6)					
C(77)	3723(8)	6652(4)	4384(2)	49(3)					
C(78)	4262(8)	5941(5)	4362(3)	62(3)					
C(79)	3235(9)	6748(5)	4749(3)	71(3)					
C(80)	4756(9)	7159(5)	4326(3)	82(4)					
					38(5)	27(5)	-4(4)	-7(4)	-9(4)
					34(5)	42(6)	-3(5)	14(5)	9(5)
					47(6)	49(6)	-9(5)	22(5)	5(6)
					40(6)	90(9)	-9(6)	3(6)	2(6)
					36(6)	67(7)	5(5)	9(6)	-21(5)
					31(5)	47(6)	-3(4)	-4(4)	-5(4)

° Siehe hierzu Tab. 2, 7.

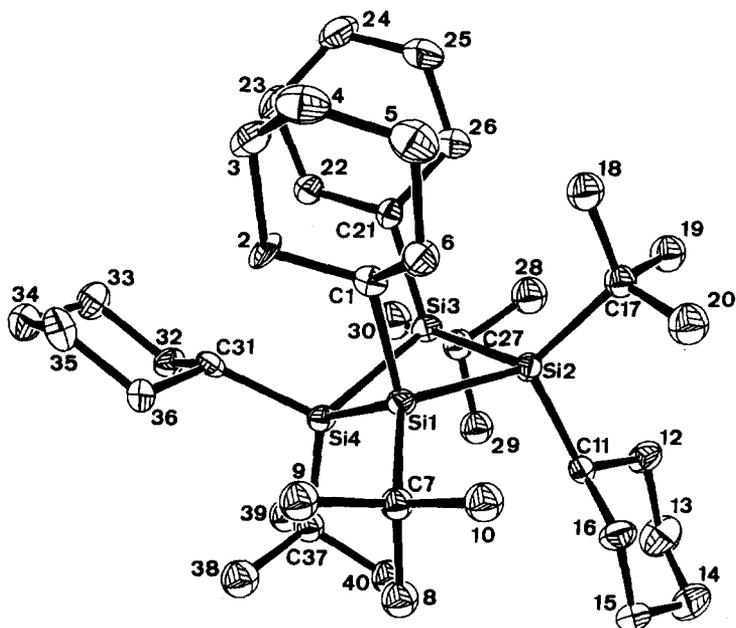


Fig. 3. Molekül von **3c** mit der Benennung der Atome wie in Tab. 4A und Tab. 5 (ohne Wasserstoffatome).

weisen darauf hin, dass bei diesem Substitutionsmuster das Cyclotrisilan im thermischen Gleichgewicht gegenüber dem Cyclotetrasilan bevorzugt sein sollte, das seine Existenz nur dem Darstellungsweg über die vermutete [2 + 2]Disilen-Cycloaddition verdankt.

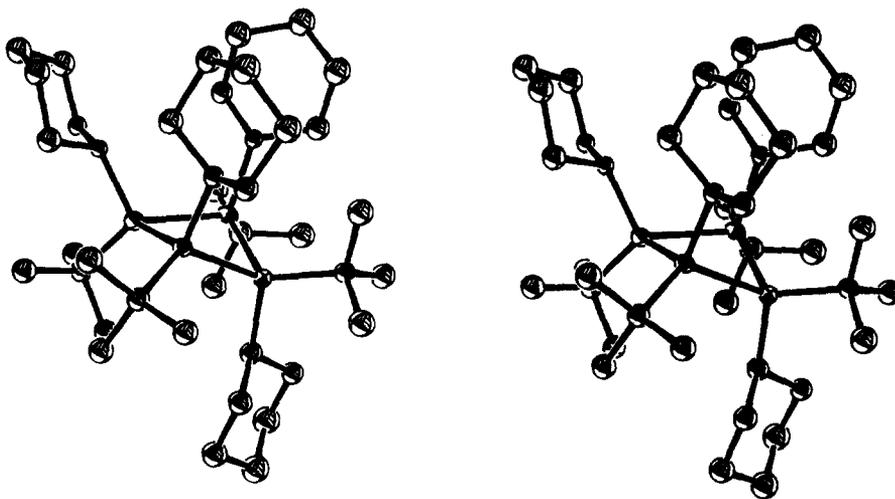


Fig. 4. Stereopaar des Moleküls **3c**.

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) BEIDER MOLEKÜLE VON **3c** (mit Standardabweichungen)

	Molekül 1	Molekül 2
Si(1)–Si(2)	243.7(3)	244.6(4)
Si(2)–Si(3)	244.2(3)	244.2(3)
Si(3)–Si(4)	244.1(4)	243.2(4)
Si(4)–Si(1)	245.3(3)	246.0(3)
Si(1)–C(1)	196.0(7)	195.2(8)
Si(1)–C(7)	195.7(8)	195.0(9)
Si(2)–C(11)	194.5(8)	192.7(8)
Si(2)–C(17)	195.9(8)	195.8(9)
Si(3)–C(21)	193.6(8)	192.9(8)
Si(3)–C(27)	195.7(9)	195.6(9)
Si(4)–C(31)	193.7(8)	193.3(8)
Si(4)–C(37)	196.4(8)	196.6(9)
Si(1)–Si(2)–Si(3)	86.2(1)	85.8(1)
Si(2)–Si(3)–Si(4)	89.1(1)	89.4(1)
Si(3)–Si(4)–Si(1)	85.9(1)	85.7(1)
Si(4)–Si(1)–Si(2)	88.9(1)	88.6(1)
C(1)–Si(1)–C(7)	108.6(3)	108.4(4)
C(11)–Si(2)–C(17)	109.1(4)	108.7(4)
C(21)–Si(3)–C(27)	110.6(4)	110.6(4)
C(31)–Si(4)–C(37)	108.3(3)	108.7(4)
Si(1)–Si(2)–C(11)	111.0(3)	110.7(3)
Si(1)–Si(2)–C(17)	119.8(3)	120.9(3)
Si(2)–Si(3)–C(21)	109.4(3)	110.0(3)
Si(2)–Si(3)–C(27)	117.7(3)	117.6(3)
Si(3)–Si(4)–C(31)	110.9(2)	112.0(3)
Si(3)–Si(4)–C(37)	117.7(3)	118.2(3)
Si(4)–Si(1)–C(1)	110.7(3)	111.8(2)
Si(4)–Si(1)–C(7)	119.4(2)	119.4(3)
Si(1)–Si(4)–C(31)	110.9(2)	111.8(2)
Si(1)–Si(4)–C(37)	120.3(3)	118.9(3)
Si(2)–Si(1)–C(1)	103.2(2)	103.1(3)
Si(2)–Si(1)–C(7)	123.9(2)	125.5(3)
Si(3)–Si(2)–C(11)	108.1(3)	108.5(3)
Si(3)–Si(2)–C(17)	120.7(3)	120.3(3)
Si(4)–Si(3)–C(21)	105.9(3)	105.3(3)
Si(4)–Si(3)–C(27)	122.0(3)	121.9(3)

### Experimentelles

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): Bruker WP 80; Massenspektren (EI bzw. CI): Varian-MAT 212; IR-Spektren: Beckman 4220; UV-Spektren: Shimadzu UV 260. Die Elementaranalysen führten die Analytischen Laboratorien, Engelskirchen, durch.

**1a** und **1b** wurden nach Literaturangaben [24] dargestellt.

### *t*-Butylcyclohexyldiiodsilan (7)

Zu einer Suspension von 1.68 g (44.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml Ether wurden langsam 36.2 g (177 mmol) *t*-Butyl(chlor)cyclohexylsilan [24] getropft,

TABELLE 6

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL (°) IN EINIGEN CYCLOTRI- UND CYCLOTETRASILANEN

Verbindung	Bindungsabstände		Bindungswinkel			Lit.
	Si-Si	Si-C	Si-Si-Si	Si-Si-C	C-Si-C	
[(2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si] <sub>3</sub>	237.5	190-193	58.7			2
	242.6		60.6			
[(t-BuCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si] <sub>3</sub>	236.7-241.4	189-193	60 <sup>a</sup>	114.5-119.1	118.5	21
[t-Bu(Mes)Si] <sub>3</sub> <sup>b</sup>	243	196.9 <sup>a</sup> (C <sub>Bu</sub> )	60	130.6 <sup>a</sup> (C <sub>Bu</sub> )		22
		192.5 <sup>a</sup> (C <sub>Mes</sub> )		117.8 <sup>a</sup> (C <sub>Mes</sub> )		
[t-Bu(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )Si] <sub>3</sub> <sup>c</sup>	242	192.6 (C <sub>Bu</sub> )	60	122.7 <sup>a</sup> (C <sub>Bu</sub> )	113.5	diese Arbeit
		191 <sup>a</sup> (C <sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sub> )		114.3 <sup>a</sup> (C <sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sub> )		
(t-Bu <sub>2</sub> Si) <sub>3</sub>	251.1	197.0	60	121.5	105.7	8
[Me(t-Bu)Si] <sub>4</sub> <sup>d</sup>	237.7	189.3 (C <sub>Me</sub> )	87	111 (C <sub>Me</sub> )	107.4	23
		191.8 (C <sub>Bu</sub> )		119.6 (C <sub>Bu</sub> )		
[(t-BuCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si] <sub>4</sub>	240.9 <sup>a</sup>	191	86.5			11
[t-Bu(c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> )Si] <sub>4</sub> <sup>e</sup>	244.5 <sup>a</sup>	195.9 <sup>a</sup> (C <sub>Bu</sub> )	87.5 <sup>a</sup>	118.7 <sup>a</sup> (C <sub>Bu</sub> )	109.2 <sup>a</sup>	diese Arbeit
		194.5 <sup>a</sup> (C <sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sub> )		110.5 <sup>a</sup> (C <sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub></sub> )		

<sup>a</sup> Mittelwert. <sup>b</sup> cis-cis-Isomer. <sup>c</sup> cis-trans-Isomer. <sup>d</sup> all-trans-Isomer. <sup>e</sup> cis-cis-trans-Isomer.

das Gemisch 12 h unter Rückfluss erhitzt, die Salze und das Lösungsmittel abgetrennt. Fraktionierende Destillation des Rückstandes ergab 21.8 g (73%) t-Butylcyclohexylsilan, Kp. 64°C/18 mbar. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.00 (s, 9H); 0.9 bis 2.0 (m, 11H), 3.45 (d, 2H). *J* 2 Hz. IR (cm<sup>-1</sup>): ν(SiH) 2120; MS: *m/z* 170 (*M*<sup>+</sup>, 8%); 114 (14); 87 (52). Ein Gemisch aus 17.1 g (0.10 mol) t-Butylcyclohexylsilan und 50.8 g (0.20 mol) Iod wurde in 150 ml n-Hexan 48 h unter Rückfluss erhitzt, unumgesetztes Iod durch Zugabe von Antimonpulver ausgefällt und die Lösung von den Feststoffen abdekantiert. Abdestillieren des Lösungsmittels lieferte 28.7 g (68%) **7** als farblosen zersetzlichen Feststoff. <sup>1</sup>H-NMR: δ 1.05 (s, 9H); 0.9 bis 2.05 (m, 11H). MS: *m/z* 422 (*M*<sup>+</sup>, 9); 365 (17); 295 (80).

*t*-Butyl(diiod)isopropylsilan (**8**)

68.7 g (0.48 mol) Dichlorisopropylsilan wurden langsam zu einer Lösung von 0.48 mol t-Butyllithium in 300 ml Pentan getropft, das Gemisch 2 h unter Rückfluss erhitzt, ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und mit 300 ml Petrolether 40-60°C gewaschen. Nach dem Abtrennen der Lösungsmittel ergab die fraktionierende Destillation 58.9 g (75%) t-Butyl(chlor)isopropylsilan, Kp. 151-152°C. <sup>1</sup>H-NMR: δ 1.05 (s, 9H); 0.9 bis 1.40 (m, 7H); 4.35 (s, 1H). IR (cm<sup>-1</sup>): ν(SiH) 2175. In eine Suspension von 2.90 g (0.076 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Ether wurden 49.5 g (0.30 mol) des Chlorsilans getropft, 18 h unter Rückfluss erhitzt, die Salze abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Fraktionierende Destillation lieferte 30.6 g (78%) t-Butylisopropylsilan, Kp. 113-114°C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 1.0 (s, 9H); 1.2 (s, 7H); 3.5 (s, 2H). IR (cm<sup>-1</sup>): ν(SiH) 2120. MS: *m/z* 130 (*M*<sup>+</sup>, 13); 87 (27). Zu 102.1 g (0.40 mol) Iod in siedendem n-Hexan wurden 26.1 g (0.20 mol) t-Butylisopropylsilan getropft, das Gemisch 72 h unter Rückfluss erhitzt, unumgesetztes Iod mit Antimonpulver abgeschieden und die Lösung von den Feststoffen abdekantiert. Nach Abtrennen des Lösungsmittels verblieben 62 g (81%) farbloses zersetzliches **8**. <sup>1</sup>H-NMR: δ 1.0 (s, 9H); 0.9 bis 1.1 (m, 7H). MS: *m/z* 382 (*M*<sup>+</sup>, 9); 325 (2); 297 (6); 255 (10).

*1,2-Di-t-butyl-1,2-dichlor-1,2-diisopropylidisilan (4)*

In eine Schmelze aus 12.9 g (0.33 mol) Kalium in 250 ml siedendem Cyclohexan wurden 54.4 g (0.33 mol) t-Butyl(chlor)isopropylsilan getropft, das Reaktionsgemisch 30 h unter Rückfluss erhitzt, ausgefallenes Kaliumchlorid abfiltriert und mit Cyclohexan gründlich gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels resultierten durch fraktionierende Destillation 32.1 g (75%) 1,2-Di-t-butyl-1,2-diisopropylidisilan, Kp. 66–67°C/0.03 mbar.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.1 (s, 18H); 1.0 bis 1.5 (m, 14H); 3.6 (s, 2H). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  (SiH) 2080. MS:  $m/z$  258 ( $M^+$ , 4); 202 (17); 159 (18). Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde in eine Lösung von 28.4 g (0.11 mol) des Disilans in 100 ml Petrolether 40–60°C solange Chlor geleitet, bis die schwache Grünfärbung der Lösung nicht mehr verschwand. Nach dem Abtrennen des überschüssigen Chlors und des Lösungsmittels lieferte das Umkristallisieren des Rückstandes aus Isopropanol 31.6 g (88%) farblose Kristalle von **4**, Fp. 59–60°C.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.15 (s, 18H); 0.95 bis 1.55 (m, 14H). MS:  $m/z$  326 ( $M^+$ , 5); 269 (18). Gef.: C, 51.20; H, 9.71; Cl, 21.65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Si}_2$  (327.48) ber.: C, 51.34; H, 9.85; Cl, 21.65%.

*1,2,3-Tri-t-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (2) und 1,2,3,4-Tetra-t-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan (3)*

Nach dem bereits beschriebenen Verfahren [24] resultierten aus 5.0 g (12.3 mmol) **1a** und 0.17 g (24.6 mmol) Lithium in 50 ml THF 2.1 g (51%) eines Gemisches etwa gleicher Menge an **2** und **3**. Fraktionierende Kristallisation aus Toluol ergab zunächst farblose Kristalle von **3**, Fp. 285–290°C.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.42 (s, 27H); 1.52 (s, 9H); 1.0 bis 2.5 (m, 44H). MS (CI, Isobutan): 615 ( $M^+ - 57$ , 100). Als zweite Fraktion kristallisierten farblose Kristalle, die nach der Sublimation bei 160°C/0.1 mbar reines **2**, Fp. 260–265°C, lieferten.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  1.31 (s, 9H); 1.36 (s, 18H); 1.10 bis 2.10 (m, 33H). MS (CI, Isobutan): 505 ( $MH^+$ , 100). Gef.: C, 71.21; H, 11.86; Si, 16.55. Ber. für beide Ringe: C, 71.34; H, 11.98; Si, 16.68%.

*1,2,3-Tri-t-butyl-1,2,3-tricyclohexylcyclotrisilan (2) aus 7 und Naphthalin / Lithium*

In das aus 15.2 g (0.12 mol) Naphthalin und 0.82 g (0.12 mol) Lithium in 100 ml THF gebildete Naphthalin/Lithium wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  24.9 g (0.06 mol) **7** in 20 ml THF getropft, das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur gebracht, THF gegen Petrolether 40–60°C ausgetauscht und vom ausgefallenen Lithiumiodid abdekantiert. Flash-Chromatographie der Lösung über eine Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel ergab als Frontfraktion 2.65 g eines farblosen Feststoffes, aus dem durch Sublimation bei 160°C/0.1 mbar 1.83 g (18%) reines **2** isoliert wurden.

*1,2,3,4-Tetra-t-butyl-1,2,3,4-tetracyclohexylcyclotetrasilan (3) aus 1b und Naphthalin / Natrium*

Zu einer Suspension aus 20.2 mmol Naphthalin/Natrium in 100 ml THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  5.0 g (10.1 mmol) **1b** in 50 ml THF getropft, das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und danach THF und Naphthalin im Vakuum abgetrennt. Der verbleibende Rückstand wurde über eine Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60°C als Laufmittel aufgetrennt. Dabei resultierten 1.38 g (41%) reines **3**.

*1,2,3,4-Tetra-t-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan (5)*

Bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden zu einer Suspension von 30 mmol Naphthalin/Lithium in 100 ml THF 4.9 g (15 mmol) **4** in 50 ml THF getropft. Das Gemisch wurde langsam

aufgetaut, THF gegen Petrolether 40–60 °C ausgetauscht, die ausgefallenen Salze abfiltriert und Naphthalin durch Sublimation entfernt. Chromatographie des Rückstandes an einer Kieselgel-60-Säule mit Petrolether 40–60 °C als Laufmittel ergab zunächst wenig 1,2-Di-*t*-butyl-1,2-diisopropylidisilan und als 2. Fraktion 2.01 g (52%) farblose Kristalle von **5**, Fp. 278–285 °C. <sup>1</sup>H-NMR.  $\delta$  1.35; 1.38; 1.41; 1.43; 1.46; 1.49; 1.54 (jeweils s, insgesamt 60H); 1.62 bis 1.83 (m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  13.88; 14.80; 15.87; 16.25; 23.89; 24.18; 24.48; 24.76; 24.89; 25.47; 26.15; 33.02; 33.63; 38.45. MS:  $m/z$  522 ( $M^+$ , 2); 455 ( $M^+ - 57$ , 13); 399 (20). Gef.: C, 65.32; H, 12.34. C<sub>28</sub>H<sub>64</sub>Si<sub>4</sub> (513.15) ber.: C, 65.53; H, 12.57%.

*1,2,3-Tri-*t*-butyl-1,2,3-triisopropylcyclotrisilan (9) und 1,2,3,4-Tetra-*t*-butyl-1,2,3,4-tetraisopropylcyclotetrasilan (5)*

Bei –78 °C wurde eine Suspension von 0.22 mol Naphthalin/Lithium mit 42.1 g (0.11 mol) **8** in 300 ml THF umgesetzt, das Gemisch nach 2 h auf Raumtemperatur

TABELLE 7

KRISTALL- UND MESSDATEN VON **2b** UND **3c**

	<b>2b</b>	<b>3c</b>
Kristallfarbe, -form	farblose kompakte Platten	farblose kompakte Platten
Abmessungen	0.4 × 0.3 × 0.1 mm	0.3 × 0.2 × 0.2 mm
Messtemperatur	297 ± 2 K	297 ± 2 K
Anzahl der Reflexe für die Bestimmung der Zellparameter	32	34
Raumgruppe (Nr.)	<i>C2/m</i> (12)	<i>Cc</i> (9)
Gitterkonstanten	<i>a</i> 1884.6(2), <i>b</i> 1737.7(2), <i>c</i> 1064.3(2) pm $\beta$ 111.03(1)°	<i>a</i> 1114.8(2), <i>b</i> 2002.2(2), <i>c</i> 3814.1(5) pm $\beta$ 91.05(2)°
Volumen der Zelle (pm <sup>3</sup> )	3253.2 × 10 <sup>6</sup>	8510.4 × 10 <sup>6</sup>
Zahl der Formeleinheiten	4	8
Wellenlänge (Mo- $K_{\alpha}$ )	71.069 pm	71.069 pm
Zähltechnik	$\omega$ -2 $\theta$ -scan	$\omega$ -2 $\theta$ -scan
2 $\theta_{\max}$	48°	48°
Gesamtzahl der Reflexe	2278	5968
Beobachtete Reflexe ( $I > 1.5\sigma(I)$ )	1266	3783
Verfeinerte Parameter <sup>a</sup>	156	665 <sup>b</sup>
<i>R</i>	7.15	5.34
<i>R<sub>w</sub></i>	6.08	4.50
Diffraktometer	Siemens AED 2	Siemens AED 2
Lösungsmethoden		
SHELX 76 [28] und MULTAN 80 [29] <sup>c</sup>	Direktes Verfahren	Direktes Verfahren

<sup>a</sup> Die Ortsparameter der H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten *B*-Werten festgehalten. <sup>b</sup> Wegen der grossen Zahl der Parameter und der relativ geringen Zahl der beobachteten Reflexe konnten nicht alle C-Atome anisotrop verfeinert werden (vgl. hierzu Tab. 4A und Tab. 4B). <sup>c</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52364, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

gebracht, THF gegen Petrolether 40–60 °C ausgetauscht, die Lösung vom ausgefallenen Lithiumiodid abdekantiert, das Lösungsmittel abdestilliert und Naphthalin absublimiert. Auftrennung des Rückstandes durch Flash-Chromatographie an einer Kieselgel-60-Säule mit Pentan als Laufmittel ergab eine Fraktion, aus der durch Einengen des Lösungsmittels 0.69 g (5%) **5** isoliert wurden. Nach dem Abdestillieren des übrigen Pentans resultierten 3.2 g eines Rückstands, aus dem durch Sublimation bei 120 °C/0.1 mbar 0.95 g (7%) farblose Kristalle von **9**, Fp. 215–225 °C, erhalten wurden. <sup>1</sup>H-NMR: δ 1.27 (s, 9H); 1.33 (s, 18H); 1.20 bis 1.50 (m, 21H). MS: *m/z* 384 (*M*<sup>+</sup>, 82). Gef.: C, 63.77; H, 11.98. C<sub>21</sub>H<sub>48</sub>Si<sub>3</sub> (384.86) ber.: C, 65.53; H, 12.57%.

## Dank

Die vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch eine grosszügige Sachspende der Firma Bayer AG, Leverkusen, unterstützt.

## Literatur

- 1 M. Weidenbruch, K. Kramer, S. Pohl und W. Saak, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) C13.
- 2 S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally und J.F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 1150.
- 3 S. Masamune, S. Murakami, J.T. Snow, H. Tobita und D.J. Williams, *Organometallics*, 3 (1984) 333.
- 4 S. Murakami, S. Collins und S. Masamune, *Tetrahedron Lett.*, 25 (1984) 2131.
- 5 Übersicht: M. Weidenbruch, *Comm. Inorg. Chem.*, 5 (1986) 247.
- 6 H. Watanabe, T. Okawa, M. Kato und Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 781.
- 7 S. Masamune, H. Tobita und S. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 6524.
- 8 A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 302.
- 9 A. Schäfer, M. Weidenbruch und S. Pohl, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 305.
- 10 M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters und H.G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 25.
- 11 H. Matsumoto, M. Minemura, K. Takatsuma, Y. Nagai und M. Goto, *Chem. Lett.*, (1985) 1005.
- 12 H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama und Y. Nagai, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) C45.
- 13 M. Weidenbruch, B. Flintjer, K. Peters und H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1090. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1129.
- 14 B.J. Helmer und R. West, *Organometallics*, 1 (1982) 1458.
- 15 H. Watanabe, T. Muraoka, M. Kageyama, K. Yoshizumi und Y. Nagai, *Organometallics*, 3 (1984) 141.
- 16 F.K. Cartledge, *Organometallics*, 2 (1983) 425.
- 17 H. Watanabe und Y. Nagai, in H. Sakurai (Hrsg.), *Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, S. 107.
- 18 R. West, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, S. 365, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 19 G.R. Husk, R. Wexler und B.M. Kileullen, *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) C49.
- 20 M. Biernbaum und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 179.
- 21 H. Watanabe, M. Kato, T. Okawa, Y. Nagai und M. Goto, *J. Organomet. Chem.*, 271 (1984) 225.
- 22 J.C. Dewan, S. Murakami, J.T. Snow, S. Collins und S. Masamune, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 892.
- 23 C.J. Hurt, J.C. Calabrese und R. West, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 273.
- 24 M. Weidenbruch und K.-L. Thom, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 177.
- 25 M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Pohl und W. Saak, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- 26 S.G. Baxter, D.A. Dougherty, J.P. Hummel, J.F. Blount und K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7795.
- 27 A. Karipides, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2604.
- 28 G.M. Sheldrick, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England 1976.
- 29 P. Main, MULTAN 80, University of York, York, England 1980.