



HAL
open science

**Schrittweise Darstellung von verzweigten tripodalen
Chlor-Methyl-Siloxanen der allgemeinen Formel
 $t\text{BuSi}[\text{OSiMe}_2\text{yOSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x]_3$ [$x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$]
sowie Synthese der Silanole $t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_x\text{OH}]_3$ [$x =$
 $1, 2$] und des bicyclischen Siloxans
 $t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}t\text{Bu}$**

Michael Veith, Andreas Rammo, Oliver Schütt, Volker Huch

► **To cite this version:**

Michael Veith, Andreas Rammo, Oliver Schütt, Volker Huch. Schrittweise Darstellung von verzweigten tripodalen Chlor-Methyl-Siloxanen der allgemeinen Formel $t\text{BuSi}[\text{OSiMe}_2\text{yOSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x]_3$ [$x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$] sowie Synthese der Silanole $t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_x\text{OH}]_3$ [$x = 1, 2$] und des bicyclischen Siloxans $t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}t\text{Bu}$. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (7), pp.1212. 10.1002/zaac.201000059 . hal-00552453

HAL Id: hal-00552453

<https://hal.science/hal-00552453>

Submitted on 6 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Schrittweise Darstellung von verzweigten tripodalen Chlor-
 Methyl-Siloxanen der allgemeinen Formel
 $t\text{BuSi}[\{\text{OSiMe}_2\}_y\text{OSiMe}_3-x\text{Cl}_x]_3$ [$x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$] sowie
 Synthese der Silanole $t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_x\text{OH}]_3$ [$x = 1, 2$] und
 des bicyclischen Siloxans $t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}t\text{Bu}$**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000059.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	24-Mar-2010
Complete List of Authors:	Veith, Michael; INM - Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH Rammo, Andreas; Universität des Saarlandes, Anorganische Chemie Schütt, Oliver Huch, Volker; Universität des Saarlandes, Anorganische Chemie
Keywords:	Siloxanes, Cyclosiloxanes, NMR spectroscopy, Single X-ray analysis, Silanols



ARTICLE

Schrittweise Darstellung von verzweigten tripodalen Chlor-Methyl-Siloxanen der allgemeinen Formel ${}^t\text{BuSi}\{[\text{OSiMe}_2]_y\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x\}_3$ [$x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$] sowie Synthese der Silanole ${}^t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_x\text{OH}]_3$ [$x = 1, 2$] und des bicyclischen Siloxans ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}{}^t\text{Bu}$

Stepwise synthesis of branched tripodal chloro-methyl-siloxanes of the general formula ${}^t\text{BuSi}\{[\text{OSiMe}_2]_y\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x\}_3$ [$x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$] as well as synthesis of the silanols ${}^t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_x\text{OH}]_3$ [$x = 1, 2$] and of the bicyclic siloxane ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}{}^t\text{Bu}$

Michael Veith,^{[a,b]*} Andreas Rammo,^[a] Oliver Schütt,^[a] und Volker Huch^[a]

Professor Gerd Becker zum 70. Geburtstag gewidmet

Keywords: Siloxanes; Cyclosiloxanes; NMR spectroscopy; Single X-ray analysis; Silanols

Abstract. The branched tripodal chloro-methyl-siloxanes of the general formula ${}^t\text{BuSi}\{[\text{OSiMe}_2]_y\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x\}_3$ [$x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$] have been synthesized, starting with *tert*-Butyl-trisilanole (1). The treatment of 1 with the chloro-methyl-silanes ($\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}_{x+1}$) ($x = 0 - 3$) in the presence of triethylamine leads to the compounds ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (2), ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMeCl}_2)_3$ (3) and ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiCl}_3)_3$ (4). The siloxanes 2 - 4 are colourless oily liquids, which can be purified by distillation. Their yields decrease with the number of chloro substituents. In the reaction of compound 2 with three equivalents of water the silantriol ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (5) is generated which is used to create the branched tripodal chloro-methyl-siloxanes ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (6), ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (7), ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMeCl}_2)_3$ (9) and ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiCl}_3)_3$ (10). Compound (7) is only a side product with a yield of 25 %.

The cyclic ${}^t\text{BuSi}\{[(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}](\text{OSiMe}_2)_3\text{O}\}$ (8) can be isolated and characterised. The transformation of the compound ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (7) into the trisilanole ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (11) allows to prepare the tripodale siloxane ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (12) in good yields.

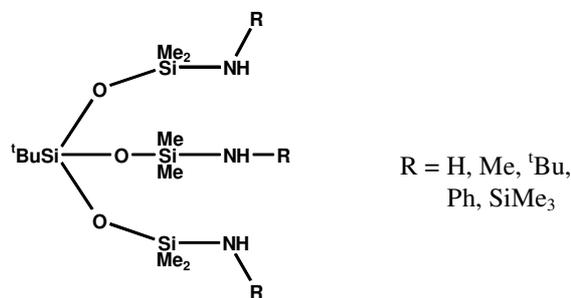
The reaction of ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (2) with *tert*-butyl trisilanole 1 leads to the formation of bicyclic ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}{}^t\text{Bu}$ (13). An X-ray structure determination on 13 reveals a [3.3.3]-bicycle with a C_3 axis, which crystallizes in the cubic crystal system in the space group Pa -3. The reported compounds 2 - 13 have been characterised by NMR- and IR-spectroscopy (5, 11) and show correct elemental analyses. The ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-data of the compounds show interesting trends with respect to the Si-O-chain length and the chloro substituents.

Einleitung

Vor einigen Jahren haben wir über die Synthesen und Metallierungen der tripodalen Siloxan-Liganden ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{NHR})_3$ [$R = \text{H, Me, } {}^t\text{Bu, Ph, SiMe}_3$] berichtet. Sie lassen sich leicht und in quantitativen Ausbeuten aus dem Trisiloxanderivat ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ durch Ammonolyse, Aminolyse bzw. Umsetzung der entsprechenden Lithiumamide herstellen [1] und sich weiter durch Metallierungs- bzw. Transmetallierungsreaktionen der aminischen Wasserstoffatome durch Metalle substituieren [1, 2] (siehe Schema 1).

Die erfolgreiche Kondensationsreaktion des tripodalen Siloxanliganden ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (2) [1] mit Ammoniak zu ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{NH}_2)_3$ gab uns Anlass, 2 mit der dreifachen stöchiometrischen Menge an Wasser in Gegenwart des Hydrochloridfängers Triethylamin umzusetzen, um so das

tripodale Silanolderivat ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (5) zu erhalten [Gleichung (1)], mit dem sich schrittweise und selektiv weitere verzweigte chlor- und methylsubstituierte Siloxane des Typs ${}^t\text{BuSi}\{[\text{OSiMe}_2]_y\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x\}_3$ ($x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$) aufbauen lassen [Gleichung (1) und Schema 2].

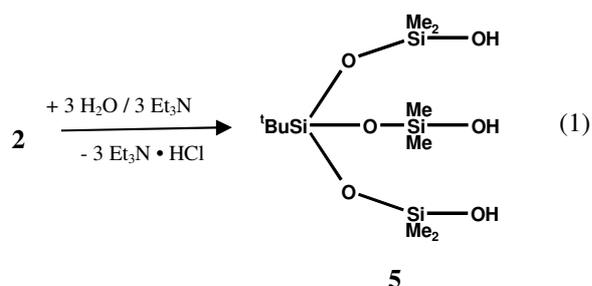


Schema 1 Unterschiedlich substituierte tripodale Siloxane

* Prof. Dr. Dr. h.c. M. Veith, E-Mail: Michael.Veith@inm-gmbh.de

[a] Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes, Postfach 15 11 50, 66041 Saarbrücken / Germany

[b] INM - Leibniz Institute for New Materials, Campus D2 2, 66123 Saarbrücken / Germany



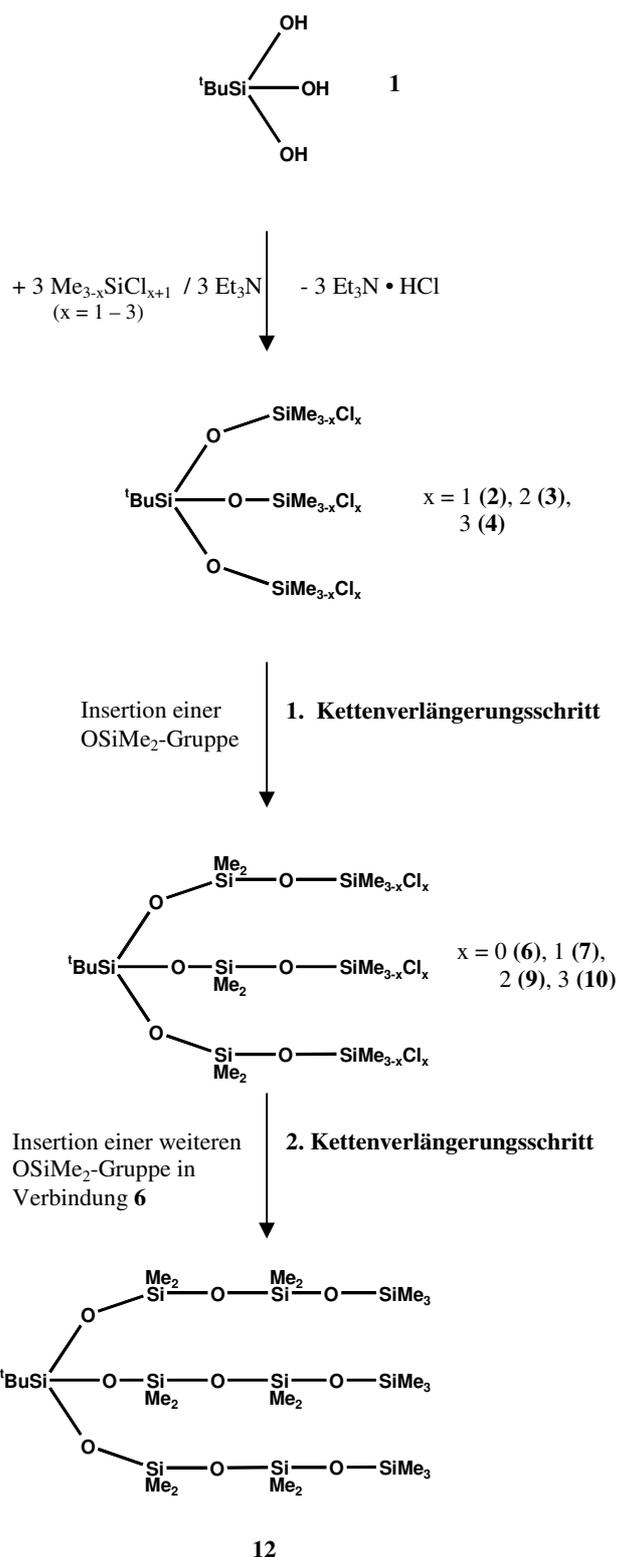
13 Bisher wurde in der Literatur nur wenig über die selektive
14 Synthese von verzweigten chlorhaltigen Siloxanen mit
15 definiertem Verzweigungsgrad berichtet. Im Jahre 1965
16 erschien in einer ehemals sowjetischen Zeitschrift eine
17 Publikation über die Synthese des verzweigten
18 Chlorsiloxans $\text{ClSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$, das durch Umsetzung von
19 Tetrachlorsilan mit der dreifachen molaren Menge an
20 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-dichlorsilan bei 350°C in
21 Anwesenheit von Iod entsteht [3].

22 In der Arbeitsgruppe um A. A. Zhdanov wurden Ende
23 der achtziger Jahre die ersten Silicondendrimere aus
24 verzweigten Siloxanen bis zur vierten Generation dargestellt
25 und publiziert [4, 5].

26 Wir berichten hier über den schrittweisen und
27 selektiven Aufbau von verzweigten methyl- und
28 chlosubstituierten Siloxanen, was formal als
29 Kettenverlängerung der Verbindungen ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)_3$
30 ($x = 1 - 3$) durch den schrittweisen Einbau von $[\text{OSiMe}_2]$ -
31 Gliedern in die drei Seitenketten gesehen werden kann
32 (Schema 2).

33 Ausgehend von dem Trisiloxanderivat
34 ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (2) [1] ließ sich in der Reaktion mit *tert*-
35 Butyl-trisilanol ${}^t\text{BuSi}(\text{OH})_3$ (1) [6, 7] auch das bicyclische
36 Siloxan ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}{}^t\text{Bu}$ (13) herstellen und dessen
37 Molekülstruktur durch Einkristallröntgenstrukturanalyse
38 bestimmen. Während über die Darstellungen und
39 Molekülstrukturen käfigartig aufgebaute Silsesquisiloxane
40 vielfach in der Literatur berichtet wurde [8], sind nach
41 unserem Wissen bisher nur drei Vertreter von bicyclischen
42 Siloxanen röntgenstrukturanalytisch gesichert. Im Jahre
43 1971 wurden von einer Arbeitsgruppe um Garzó mehrere
44 neue polycyclische und oligomere Polysiloxane durch
45 thermische Zersetzung verzweigter Kettenpolymere
46 dargestellt und charakterisiert [9]. Die Auftrennung und
47 Charakterisierung der Zersetzungsprodukte erfolgte mittels
48 Gaschromatographie. Bei diesem Verfahren fiel unter
49 anderem

50 Octamethylbicyclopentasiloxan
51 $\text{MeSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{SiMe}$ an, dessen Molekülstruktur im Jahre
52 1975 von Menczel et al. durch
53 Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte
54 [10]. Ein Jahr zuvor gelang es bereits einer sowjetischen
55 Arbeitsgruppe um Andrianov, einen weiteren vinyl- und
56 phenylsubstituierten bicyclischen Vertreter
57 röntgenographisch zu charakterisieren. Die Synthese
58 erfolgte durch Umsetzung von Vinyltrichlorsilan mit
59 Diphenylsilandiol [11]. Im Jahre 2003 berichtete eine
60 japanische Gruppe über die Darstellung eines bicyclischen
Siloxans, welches Isocyanat- und Methylgruppen als
Substituenten trägt: $\text{MeSi}[\text{OMeSi}(\text{NCO})\text{O}]_3\text{SiMe}$ [12]. Eine
Diskussion der Molekülstruktur und Angaben zu
Bindungslängen und -winkeln werden allerdings nicht
gegeben.



Schema 2 Schema zur Verlängerung der Siloxankette durch $[\text{OSiMe}_2]$ in tripodale Siloxanverbindungen

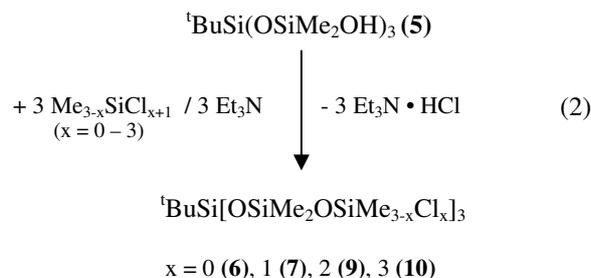
Ergebnisse und Diskussion

Ausgangsverbindung für den selektiven und schrittweisen Aufbau von Siloxanen mit definiertem Verzweigungsgrad

des Typs ${}^t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_y\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x]_3$ ($x = 0 - 3$; $y = 0 - 2$) stellt das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyl-silantriol **1** [6, 7] dar. Dies wird in Gegenwart der Base Triethylamin als Hydrochloridfänger mit den entsprechenden Silanen $\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}_{x+1}$ ($x = 0 - 3$) in hohem Überschuss zur Reaktion gebracht, um unerwünschte Konkurrenzreaktionen, bedingt durch die Multifunktionalität der Halogensilane, zurückzudrängen. Die Wahrscheinlichkeit von intra- und intermolekularen Nebenreaktionen zwischen den schon im Molekül eingebauten Chlor-funktionalen Gruppen mit noch vorhandenen Silanol-Funktionen wird dadurch eingeschränkt (siehe Schema 2).

Damit die Chlorsilane $\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}_{x+1}$ ($x = 0 - 3$) stets in hohem Überschuss vorliegen, wird zum einen ein stöchiometrisch großer Überschuss gewählt, zum anderen werden die Chlorsilane im Gemisch mit Triethylamin als Vorlage eingesetzt und das in THF gelöste *tert*-Butylsilantriol **1** wird langsam zugetropft. Spontan bildet sich hierbei der Triethylaminhydrochloridniederschlag. Nach dem beendeten Zutropfen wird die Reaktionslösung noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss an die Aufarbeitung der Reaktionsansätze und nach Entfernen aller bei Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck (10^{-2} Torr) können aus den öligen Rückständen die Verbindungen ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**2**), ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMeCl}_2)_3$ (**3**) und ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiCl}_3)_3$ (**4**) als farblose Öle abgetrennt und isoliert werden. Es zeigt sich hierbei, wie erwartet, dass mit steigender Funktionalität der Chlorsilane, d.h. mit zunehmender Anzahl der Chlorsubstituenten in den Verbindungen ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)_3$ ($x = 1 - 3$), die Ausbeute der verzweigten tripodalen Siloxane abnimmt. Der Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**2**) kommt mit 86 % die größte Ausbeute zu, ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMeCl}_2)_3$ (**3**) kann noch in 80%iger Ausbeute isoliert werden und mit 66 % die chlor-reichste Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiCl}_3)_3$ (**4**). Wie erwartet, erhöhen sich mit steigender Anzahl der Chlorsubstituenten auch die Siedepunkte: ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**2**) destilliert im dynamischen Vakuum (10^{-2} Torr) bei 65-67°C über, bei 110-112°C die Hexachlorverbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMeCl}_2)_3$ (**3**) und die höchste Siedetemperatur besitzt die Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiCl}_3)_3$ (**4**) mit neun Chlorsubstituenten bei 135-137°C.

Um die drei Seitenketten gezielt in den Verbindungen **2**, **3** und **4** um eine weitere OSiMe_2 -Einheit zu verlängern (siehe Schema 2), wird die Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**2**) zunächst in das Trisilanol ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) [Gleichung (1)] überführt. Anschließend werden mittels HCl-Eliminierung die drei Seitenketten durch Ausbildung von O-Si-Bindungen um eine OSiMe_2 -Einheit verlängert, wobei die entsprechenden chlor- und methylsubstituierten Verbindungen ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (**6**), ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**7**), ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMeCl}_2)_3$ (**9**) und ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiCl}_3)_3$ (**10**) resultieren [Gleichung (2)].



Die Hydrolyse von ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**2**) mit Wasser [Gleichung (1)] erfolgt stöchiometrisch, d.h. mit der dreifachen molaren Menge an Wasser, um alle Chlorfunktionen in (**2**) durch Hydroxylgruppen zu ersetzen. Da der sich hierbei bildende Chlorwasserstoff katalytische Kondensationsreaktionen zwischen den gebildeten Silanolgruppen induzieren kann, wird das Hydrochlorid an Triethylamin als Base gebunden und auf diese Weise aus dem Reaktionsgemisch als schwerlöslicher Niederschlag entfernt. Außerdem wird nach dem Ruggli-Ziegler'schen Verdünnungsprinzip [13] gearbeitet, um die Konzentration der möglichen Reaktionspartner gering zu halten und intermolekulare Kondensationsreaktionen zurückzudrängen. Als Reaktionsmedium wird Diethylether eingesetzt, welcher sich bei der Synthese von Silanolen bewährt hat und durch seine Donoreigenschaften Si-OH-Gruppen zu stabilisieren vermag [14]. Nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes (siehe exp. Teil) fällt das verzweigte Trisilanol ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) in nahezu quantitativer Ausbeute (90 %) in Form einer farblosen, wachsartigen Substanz an. In den ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden die erwarteten Signale beobachtet. Während für eine isolierte Si-OH-Gruppe im IR-Spektrum eine scharfe Bande bei 3750 cm^{-1} beobachtet wird [15], ergeben die Hydroxylgruppen der Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) im IR-Spektrum eine breite $\nu(\text{O-H})$ -Valenzschwingung bei 3238 cm^{-1} . Dies weist auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen der Silanolgruppen hin [16 - 19], was auch durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Verbindung **5** bestätigt werden konnte. Durch intermolekulare Wechselwirkungen der OH-Gruppen bilden jeweils zwei Trisilanolmoleküle ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) dimere Assoziate aus (Abbildung 1). Aufgrund der schlechten Kristallqualität und des daraus folgenden schlechten Datensatzes ließ sich die Struktur allerdings nicht weiter zufriedenstellend verfeinern, so dass sich nur ein Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 13.07$ ergab und somit eine eingehende und aussagekräftige Diskussion der Molekülstruktur von **5** nicht erfolgen kann. Die Zelldaten von **5** sind im experimentellen Teil mit aufgeführt, ein aus den Röntgendaten abgeleitetes Strukturmodell ist in Abbildung 1 wiedergegeben [20].

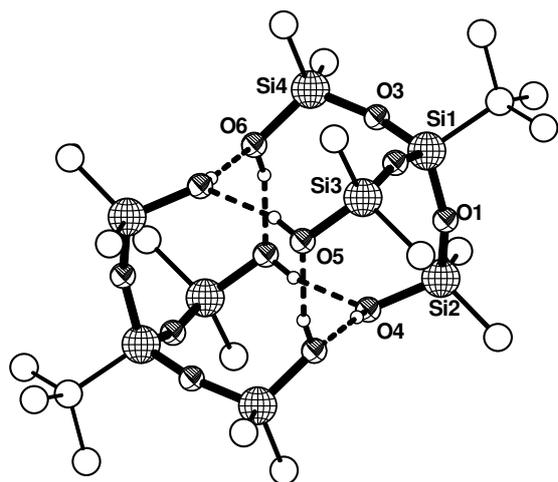


Abbildung 1 Dimeres Assoziat der Verbindung **5** durch Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelte Linien). Die Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind zur besseren Übersicht weggelassen.

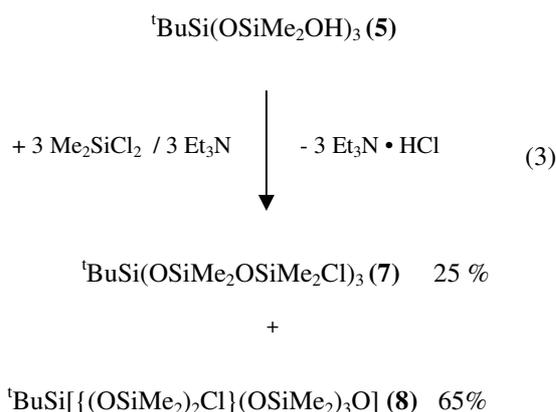
Im ^{29}Si -NMR-Spektrum werden zwei Signale gemessen: Ein Signal bei $\delta = -65.6$ ppm für das Siliciumatom mit Bindung an *tert*-Butyl und bei $\delta = -10.6$ ppm (d_8 -Toluen) die zweite NMR-Resonanz für die Siliciumatome der OSiMe_2OH -Einheiten, welche gut mit dem von Lickiss et al. veröffentlichten ^{29}Si -NMR-Wert der Verbindung $\text{O}(\text{SiMe}_2\text{OH})_2$ mit $\delta = -12.6$ ppm (CDCl_3) übereinstimmt [21].

Gekühlt aufbewahrt, erweist sich das Trisilanol ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) als stabile Verbindung und kann monatelang gelagert werden, ohne dass es zu Kondensationsreaktionen kommt. Die weitere Umsetzung des Trisilanols ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) mit den Chlormethylsilanen $\text{Me}_{3-x}\text{SiCl}_{x+1}$ ($x = 0 - 3$) wird in Analogie der Gleichung (2) durchgeführt.

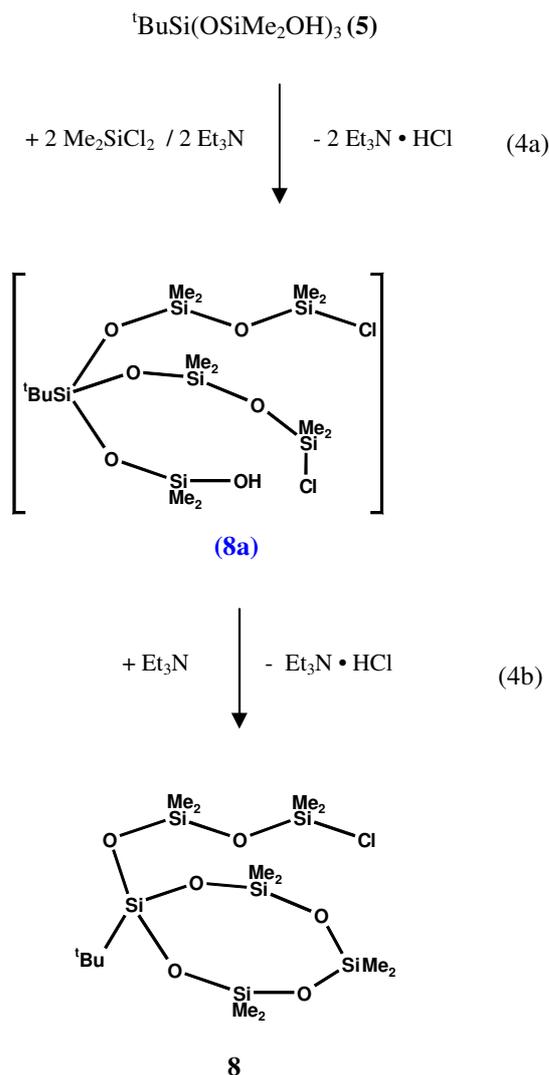
Mit zunehmender Entfernung der funktionellen OH-Gruppen an den Siliciumatomen von der sterisch raumerfüllenden *tert*-Butyl-Gruppe nimmt die kinetische Stabilisierung ab, was zu einer größeren Produktvielfalt und geringeren Ausbeuten an den gewünschten Zielmolekülen führt. Bei der Umsetzung von ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) mit dem monofunktionellen Chlortrimethylsilan zu der Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (**6**) können keine weiteren intra- und intermolekularen Konkurrenzreaktionen auftreten. Das verzweigte tripodale Siloxan **6** lässt sich daher in einer guten Ausbeute von 80 % herstellen und als ein farbloses Öl durch Kugelrohrdestillation bei $110-115^\circ\text{C}$ (10^{-2} Torr) isolieren. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum bedingt die neu geknüpfte Disiloxanbindung durch die Substitution der OH-Gruppe in **5** durch die OSiMe_3 -Einheit einen deutlichen Hochfeldshift der Resonanzen für die Siliciumatome der Dimethylsilylgruppen von $\delta = -10.6$ in der Verbindung **5** auf $\delta = -22.0$ ppm in **6**, wie sie für lineare OSiMe_2 -Gruppierungen gefunden werden [22].

Während die Ausbeuten der verzweigten Siloxane ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiCl}_3)_3$ (**10**) und ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMeCl}_2)_3$ (**9**) mit 51 bzw. 35 % immer geringer werden, fällt die Siloxanverbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**7**) mit 25 % nur noch als Nebenprodukt an. Als Hauptprodukt wird die

cyclische Verbindung ${}^t\text{BuSi}\{(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}\}(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}$ (**8**) [Gleichung (3)] mit 65 % Ausbeute erhalten.



Die Bildung der cyclischen Verbindung ${}^t\text{BuSi}\{(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}\}(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}$ (**8**) lässt sich leicht verstehen: Zunächst setzt sich das Trisilanol **5** unvollständig mit zwei Äquivalenten Dichlordimethylsilan zu der Zwischenverbindung **8a** um [Gleichung (4a)], welche dann nachfolgend in Gegenwart der Base Triethylamin in einer intramolekularen HCl-Eliminierung nach Gleichung (4b) das cyclische Siloxan **8** ergibt.

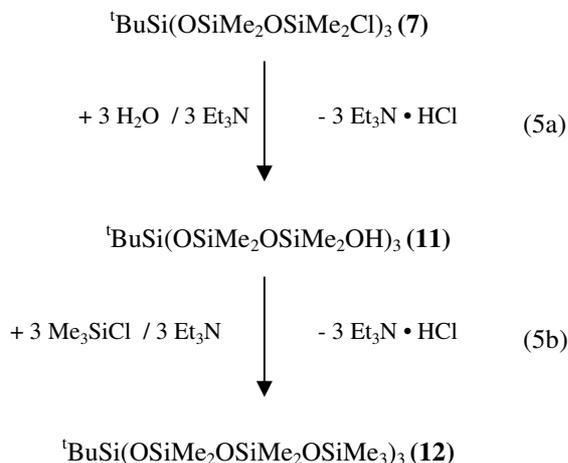


Die Verbindungen **7** und **8** stellen beide farblose Öle dar, welche sich aber gut aufgrund der großen Differenz in ihren Siedepunkten bei 10^{-2} Torr (**7**: 141°C ; **8**: 105°C) destillativ abtrennen lassen. Dem Molekülaufbau entsprechend weist die Verbindung ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**7**) in den ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren jeweils drei Singulets auf.

Wie aus dem Formelbild der Verbindung ${}^1\text{BuSi}\{(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}\}(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}$ (**8**) in Gleichung (4b) deutlich wird, sollte es zur Aufspaltung der NMR-Signale für die drei Dimethylsilylgruppen des Si_4O_4 -Cyclohexen durch die unterschiedliche chemische Umgebung kommen, welche durch die *tert*-Butyl-Gruppe und die $(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}$ -Siloxankette hervorgerufen wird. In den ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren müssten folglich für die drei SiMe_2 -Gruppen des Tetrasiloxanringes vier NMR-Signale beobachtet werden, nämlich zwei Signale für die beiden äquivalenten SiMe_2 -Gruppen $[-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2\text{O}-]$ und zwei Signale für die „mittlere“ Dimethylsilylgruppe $[-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2\text{O}-]$, die sich gegenüber der asymmetrisch substituierten ${}^1\text{BuSiO}_2[(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}]$ -Einheit befindet. Gefunden werden allerdings nur drei gleich starke Singulets im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, deren Integrationsverhältnis jeweils sechs Protonen entspricht. Wie erwartet, ergeben die sich oberhalb und unterhalb des Si_4O_4 -Achtringes befindlichen Methylgruppen der beiden symmetrischen SiMe_2 -Einheiten $[-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2-\text{OSiMe}_2\text{O}-]$ zwei unterschiedliche NMR-Resonanzen, während die Protonen der beiden Methylgruppen der „mittleren“ SiMe_2 -Gruppe als Singulett in ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen. Offensichtlich wirken sich die unterschiedlichen Substituenten des verbrückenden Siliciumatoms (${}^1\text{Bu}$ und $\text{O-SiMe}_2\text{-OSiMe}_2\text{-Cl}$) auf die räumlich gesehen weiter entfernte mittlere SiMe_2 -Gruppe nicht mehr aus, was zu derselben Protonenresonanz im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum führt. Eine solche Beobachtung konnte auch bereits bei methylsubstituierten Cyclotetrasiloxanen konstatiert werden, bei denen, rein formal gesehen, ein Proton einer Methylgruppe durch einen Cyclotriphosphazensubstituenten ersetzt wurde [23]. Entsprechendes gilt für das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **8** (siehe exp. Teil!).

Im ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum werden insgesamt 5 Resonanzen gefunden. Das Signal für das Siliciumatom der ${}^1\text{BuSiO}_3$ -Gruppe erscheint, wie für kohlenstoffsubstituierte T-Gruppen erwartet [22], relativ Hochfeld-verschoben bei $\delta = -66.9$ ppm. Im Bereich von $\delta = -22.5$ bis $\delta = -18.4$ ppm gibt es insgesamt drei ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale: Ein Signal für die beiden mittelständigen und chemisch äquivalenten OSiMe_2O -Einheiten, ein Signal für die weitere OSiMe_2O -Gruppe im Ring und ein Signal für die OSiMe_2O -Gruppe in der $(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}$ -Seitenkette. Eine genauere Unterscheidung und Zuordnung der Signale ist nicht möglich. Aufgrund der praktisch nicht vorhandenen Ringspannung erscheinen hier die NMR-Signale für OSiMe_2O -Gruppen bei achtgliedrigen und höhergliedrigen Cyclosiloxanen im gleichen Bereich wie für lineare und polymere OSiMe_2O -Einheiten [22]. Tieffeld-verschoben dagegen, kann das bei $\delta = 4.2$ ppm auftretende Singulett dem Siliciumatom der OSiMe_2Cl -Gruppe in der Seitenkette eindeutig zugeordnet werden. Neben dem NMR-spektroskopischen Nachweis der Verbindung ${}^1\text{BuSi}\{(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}\}(\text{OSiMe}_2)_3\text{O}$ (**8**) belegen auch die korrekten Elementaranalysen und die kryoskopische Molmassenbestimmung das Vorliegen von Verbindung **8**.

Mit dem Trichlorderivat ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**7**) lässt sich die Reihe der rein methylsubstituierten tripodalen Siloxanverbindungen ${}^1\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_x\text{OSiMe}_3]_3$ um eine weitere OSiMe_2 -Einheit zu der verzweigten Verbindung ${}^1\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_2\text{OSiMe}_3]_3$ (**12**) verlängern. Auch hier wird zunächst das Siloxan ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**7**) in das Trisilanol **11** überführt [Gleichung (5a)] und anschließend mit Chlortrimethylsilan zu der Verbindung **12** nach Gleichung (5b) umgesetzt.



Bei der Aufarbeitung des Reaktionsansatzes [Gleichung (5a)] wird das Lösemittel in eine Kühlfalle unter reduziertem Druck überkondensiert und nicht abdestilliert, um mögliche Kondensationsreaktionen der Silanolgruppen durch Wärmezufuhr gering zu halten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} Torr verbleibt das Trisilanol ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2)_2\text{OH}]_3$ (**11**) als farbloses Öl, welches auch nach mehrstündigem Stehen bei 0°C keine Weiterreaktion zeigt, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Im Vergleich zu dem Trisilanol ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (**5**) hat sich im IR-Spektrum die Si-OH-Valenzschwingung von 3283 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen auf 3320 cm^{-1} verschoben, was für eine geringere Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Si-OH-Gruppen spricht [24]. Daneben bestätigen die aufgenommenen ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren das Vorliegen *nur* einer Verbindung, nämlich des gewünschten Trisilanols ${}^1\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_2\text{OH}]_3$ (**11**). Das tripodale methylsubstituierte Siloxan ${}^1\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_2\text{OSiMe}_3]_3$ (**12**) lässt sich bei $170\text{-}172^{\circ}\text{C}$ (10^{-2} Torr) als farbloses Öl destillativ isolieren, ohne dass es bei diesen Temperaturen zu Zersetzungen kommt. In den ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren treten die für methylsubstituierte M-, D- und T-Baugruppen charakteristischen Resonanzen auf [22]. Bei $\delta = -68.5$ ppm erscheint das Signal für die ${}^1\text{BuSiO}_3$ -Einheit (T-Baugruppe). Bei $\delta = -20.0$ und $\delta = -21.7$ ppm sind die Signalle für die Me_2SiO_2 -Einheiten (D-Baugruppe) zu tiefem Feld hin verschoben, bei $\delta = 6.7$ ppm erscheint das Resonanzsignal der Trimethylsilylgruppe als M-Baugruppe.

Chlorfunktionalisierte tripodale Siloxane stellen ausgezeichnete Vorstufen dar, um höhere Siloxane aufzubauen. Mit Hilfe des chlorfunktionalisierten tripodalen Siloxans ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{Cl})_3$ (**4**) lässt sich das bicyclische Siloxan ${}^1\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}^1\text{Bu}$ (**13**) synthetisieren. Hierzu

wird die Verbindung **4** mit der äquimolaren Menge an *tert*-Butyl-Silantriol in Gegenwart des Hydrochloridfängers Triethylamin in dem Donorsolvens THF umgesetzt. Die bicyclische Verbindung ¹BuSi(OSiMe₂O)₃Si¹Bu (**13**), die nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes zunächst als wachsartiger Feststoff anfällt, lässt sich durch Sublimation im Vakuum (10⁻² Torr) bei 120°C reinigen, wobei sich die kristalline Verbindung **13** in Form farbloser Rauten im Sublimationsrohr abscheidet. Ein geeigneter Einkristall wurde der Einkristallröntgenstrukturanalyse zugeführt.

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Sammlung der Röntgenstrukturdaten für die Verbindung **13** erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Siemens Stoe AED 2. Die Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden benutzt; die Lagen fehlender Atome wurden aus Differenzfouriersynthesen bestimmt. Nach Zuordnung der anisotropen Temperaturfaktoren zu den Nichtwasserstoffatomen wurden die Wasserstoffatome in geometrisch *sinnvollen* Lagen (Tetraedersymmetrie) zusammen mit den Kohlenstoffatomen weiter verfeinert. Die mit dem Programm Diamond [25] angefertigte Darstellung der Molekülstruktur von **13** ist in Abbildung 2 zu sehen, die in der Legende auch ausgewählte Bindungslängen und Winkelangaben enthält (zu weiteren Daten vgl. [26]).

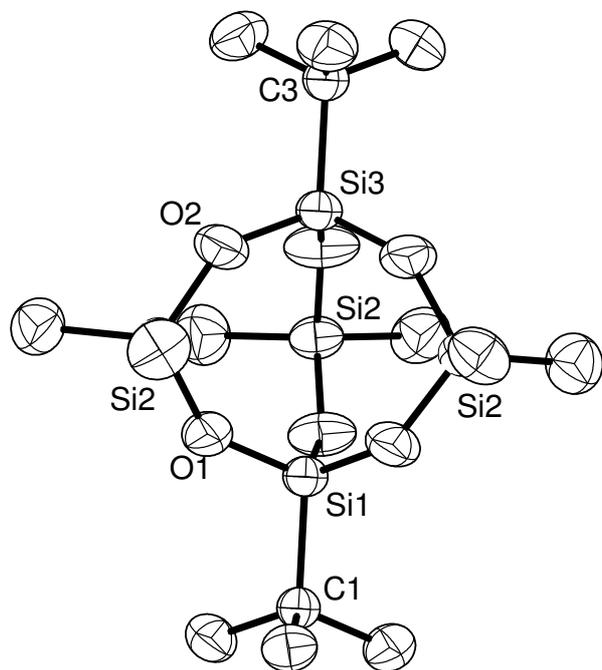


Abbildung 2 Molekülstruktur der Verbindung **13** mit Schwingungselipsoiden (50%). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen /Å, -winkel/°: Si(1)-O(1) 1.614(2), Si(2)-O(2) 1.626(2), Si(2)-O(1) 1.634(2), Si(3)-O(2) 1.611(2), Si(1)-C(1) 1.861(5), Si(3)-C(3) 1.856(3), Si(2)-C(4) 1.836(4), Si(2)-C(6) 1.839(4), O(2)-Si(2)-O(1) 109.07(3), O(2)-Si(3)-O(2), 108.70(9), Si(1)-O(1)-Si(2) 143.54(2), Si(3)-O(2)-Si(2) 145.43(2).

Tabelle 1. Daten zur Kristallstrukturanalyse

Formel	C ₁₄ H ₂₇ O ₆ Si ₅
Molmasse	431.81
Raumgruppe	Pa -3
Kristallsystem	Kubisch
a, b, c, Å	17.178(2)
α, β, γ °	90.00
V, Å ³	5068.9
Z	8
Dcalc., g/cm ³	1.155
Absorptionskoeffizient, mm ⁻¹	0.304
F(000)	1904
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Siemens/Stoe AED 2
Monochromator	Graphit
Strahlung	MoKα
Wellenlänge (MoKα) Å	0.71073
Temp. K	293(2)
2 θ Bereich °	2.03-24.99
Scan Typ	ω-θ-scan
Gemessene Reflexe	1496
Unabhängige Reflex	1077
<i>Lösung und Verfeinerung</i>	
Strukturlösung	Direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Full-matrix least squares
Verf. Parameter	76
Goodness-of-fit on F ²	1.099
Endgültige R-Werte	4.39
[I>2Σ(I)]	wR ₂ =9.79
R-Werte alle Daten	7.31
	wR ₂ =11.79
Restelektronendichte, e Å ⁻³	0.187/-0.359

Beschreibung der Molekülstruktur von 13

Die Verbindung ¹BuSi(OSiMe₂O)₃Si¹Bu, **13**, kristallisiert im kubischen Kristallsystem in der Raumgruppe Pa -3. Auf der dreizähligen Achse liegen hierbei die Kohlenstoffatome C(1) und C(3) der *tert*-Butylgruppen und die beiden Siliciumatome Si(1) sowie Si(3). Über die Siliciumatome Si(1) und Si(3) werden drei (O-SiMe₂-O)-Henkel miteinander verknüpft und bilden einen [3.3.3]-Bicyclus. Die Methylsubstituenten der beiden axial liegenden sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen an den Siliciumatomen Si(1) und Si(3) nehmen eine gestaffelte Konformation zu den äquatorial angeordneten Methylgruppen der drei SiMe₂-Einheiten in den O-SiMe₂-O-Henkeln ein.

Im Molekül lassen sich zwei unterschiedliche Si-O-Bindungslängen feststellen: Die kürzeren Si-O-Bindungslängen sind zwischen Siliciumatomen mit *tert*-Butylgruppen Si(1) und Si(3) und den Sauerstoffatomen O(1) bzw. O(2) zu finden. Der mittlere Si-O-Abstand beträgt hier 1.612(2) Å und ist um 0.018 Å kürzer als die Si(2)-O(1,2)-Abstände mit einem gemittelten Wert von 1.630(2) Å. Die kürzeren Bindungsabstände könnten mit dem zusätzlichen negativen Bindungspartner Sauerstoff für die axiale ¹BuSiO₃-Gruppe im Vergleich zu den in Abbildung 2 äquatorial angeordneten Me₂SiO₂-Gruppen erklärt werden. Sie sind gut vergleichbar mit den gefundenen Si-O-Abständen in dem vinyl- und

phenylsubstituierten Si-O-Bicyclus (C_2H_3)Si(OSiPh₂O)₃Si(C₂H₃) [11]: Die (C_2H_3)SiO₃-Gruppen haben im Mittel mit 1.621(2) Å kürzere Si-O-Abstände im Vergleich zu den Si-O-Bindungen der Ph₂SiO₂-Gruppen (gemittelt: 1.629(2) Å). Im rein methylsubstituierten Vertreter, dem Octamethylbicyclopentasiloxan MeSi(OSiMe₂O)₃SiMe [27], verhält es sich mit den Si-O-Bindungslängen gegensätzlich: Mit 1.621(2) Å im Mittel haben die Si-O-Bindungen der Me₂SiO₂-Gruppen im Vergleich zu den MeSiO₃-Gruppen mit 1.625(2) Å die etwas kürzeren Abstände.

Die Sauerstoff-Silicium-Sauerstoff-Winkel liegen bei allen bicyclischen Vertretern in einem engen Bereich. In den Verbindungen ¹BuSi(OSiMe₂O)₃Si¹Bu (**13**), (C_2H_3)Si(OSiPh₂O)₃Si(C₂H₃) [11] sowie MeSi(OSiMe₂O)₃SiMe [27] werden die etwas kleineren O-Si-O-Winkel hierbei in den RSiO₃-Gruppen eingenommen, die größeren Winkel zwischen den Sauerstoffatomen und dem eingeschlossenen Siliciumatom der „äquatorialen“ R₂SiO₂-Gruppen: ¹BuSi(OSiMe₂O)₃Si¹Bu (**13**) 108.70(2)/109.17(2)°, (C_2H_3)Si(OSiPh₂O)₃Si(C₂H₃) 108.90(2)°/109.40(2)°, MeSi(OSiMe₂O)₃SiMe 108.25(2)°/109.62(2)°. Hingegen treten bei den Si-O-Si-Winkeln größere Abweichungen unter den bicyclischen Siloxanen auf. Mit 145.70(2)° sind die gemittelten Winkel, die von den Dimethylsilylgruppen und den Sauerstoffatomen in dem methylsubstituierten Vertreter MeSi(OSiMe₂O)₃SiMe eingenommen werden, um 1.21(2)° größer als in der Verbindung ¹BuSi(OSiMe₂O)₃Si¹Bu (**13**) mit 144.49(2)°. Deutlich davon unterscheiden sich allerdings die Bindungswinkel in der Verbindung (C_2H_3)Si(OSiPh₂O)₃Si(C₂H₃). Hier beträgt der gemittelte Wert 140.08(2)° für die Winkel der Ph₂Si-O-Gruppen.

Vergleichende Diskussion der ²⁹Si-NMR-Spektren

Die schrittweise Kettenverlängerung der Verbindungen durch „Einschub“ von OSiMe₂-Gruppierungen in die Seitenketten der vorgestellten tripodalen chlor- und methylsubstituierten Siloxanverbindungen lässt sich auch in der ²⁹Si-NMR-Spektroskopie deutlich nachvollziehen. In den Tabellen 2, 3 und 4 sind die Verbindungen und die chemischen Verschiebungen der Siliciumkerne in den Verbindungen 2 - 11 aufgelistet.

Tabelle 2 Chemische Verschiebungen [ppm] in den ²⁹Si-NMR-Spektren für die Verbindungen ¹BuSi(OSiMe_{3-x}Cl_x)₃

¹ BuSi(OSiMe _{3-x} Cl _x) ₃			
Verbdg.	Cl _x	δ Si(¹ Bu)	δ Si(Cl)
[28]	0	- 65.1	7.0
2	1	- 66.6	5.2
3	2	- 67.0	- 17.1
4	3	- 68.0	- 46.9

Tabelle 3 Chemische Verschiebungen [ppm] in den ²⁹Si-NMR-Spektren für die Verbindungen ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe_{3-x}Cl_x)₃

¹ BuSi(OSiMe ₂ OSiMe _{3-x} Cl _x) ₃				
Verbdg.	Cl _x	δ Si(¹ Bu)	δ Si(Me ₂)	δ Si(Me/Cl)
6	0	- 68.3	- 22.0	7.4
7	1	- 67.8	- 19.1	4.2
9	2	- 67.5	- 16.7	- 18.7
10	3	- 67.2	- 14.8	- 48.9

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen [ppm] in den ²⁹Si-NMR-Spektren für die Verbindungen ¹BuSi(OSiMe₂)_x(OSiMe₂)_yOH

¹ BuSi[(OSiMe ₂) _x (OSiMe ₂) _y OH] ₃				
Verbdg.	x, y	δ Si(¹ Bu)	δ (Si _x)	δ (Si _y)
5	x=0, y=1	- 65.6	--	- 10.6
11	1	- 67.8	- 20.0	- 10.9

Neben dem Effekt, dass mit zunehmender Anzahl der am Siliciumatom gebundenen Substituenten mit hoher Elektronegativität (siehe Tabellen 1 - 3) sich die Resonanzen nach negativerem, d.h. höherem Feld hin verschieben, ergeben sich noch weitere Trends aus den Tabellen 1 - 3. Zum einen hat der „Einschub“ einer weiteren OSiMe₂-Gruppe (und damit Verlängerung der Siloxankette) einen direkten Einfluss auf die chemische Verschiebung der ²⁹Si-Resonanz der ¹BuSi-Gruppe zu negativeren ppm-Werten. Dies kann man besonders deutlich an den rein methylsubstituierten Siloxanen ablesen. Für das kleinste Glied in der methylsubstituierten homologen Reihe, die Verbindung ¹BuSi(OSiMe₃)₃ [28], ist bei δ = -65.1 ppm eine Resonanz für den Siliciumkern zu beobachten. Diese Resonanz verschiebt sich um 3.3 ppm nach höherem Feld auf δ = -68.3 ppm in der Verbindung ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe₃)₃ (**6**). Der weitere Einschub einer OSiMe₂-Gruppe lässt diese Hochfeldverschiebung kleiner werden, ist aber in der Verbindung ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe₂OSiMe₃)₃ (**12**) mit δ = -68.5 ppm noch nachweisbar. Weiterhin ist festzustellen, dass in der homologen Reihe ¹BuSi(OSiMe_{3-x}Cl_x) mit steigendem Substitutionsgrad der Methylgruppen durch die Halogenatome ein signifikanter Shift für die Siliciumatome der ¹Butyl-Gruppe zu negativeren ppm-Werten zu verzeichnen ist: Für das rein methylsubstituierte Derivat ¹BuSi(OSiMe₃)₃ erscheint das ²⁹Si-NMR-Signal bei -65.1 ppm, während für den chlorreichsten Vertreter ¹BuSi(OSiCl₃)₃ (**2**) sich das Signal um 2,9 ppm auf δ = -68.0 ppm hin verschoben hat. In der homologen chlor- und methylsubstituierten Reihe ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe_{3-x}Cl_x) (x = 0 - 3) scheint dieser Effekt entgegengesetzt zu verlaufen. Während in dem Methylderivat ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe₃)₃ (**6**) die chemische Verschiebung des ²⁹Si-Resonanz für die ¹BuSi-Gruppe bei δ = -68.3 ppm erscheint, ist eine geringe Verschiebung der Resonanzen von δ = -67.8 ppm in ¹Bu(OSiMe₂OSiMe₂Cl)₃ (**7**) auf δ = -67.2 ppm in ¹BuSi(OSiMe₂OSiCl₃)₃ (**10**) zu verzeichnen.

Des Weiteren übt die steigende Anzahl der Chlorsubstituenten einen direkten Einfluss auf die mittleren OSiMe₂O-Gruppen in den Siloxanketten der Verbindungen ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe_{3-x}Cl_x)₃ von δ = -22.0 ppm in ¹BuSi(OSiMe₂OSiMe₃)₃ (**6**) auf δ = -14.8 ppm in ¹BuSi(OSiMe₂OSiCl₃)₃ (**10**) aus.

In dem bicyclischen Siloxan in ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}{}^t\text{Bu}$ (**13**) ist das Siliciumatom der ${}^t\text{BuSi}$ -Gruppe als Brückenatom in beide achtegliedrigen Siloxanringe eingebunden (siehe [Abbildung 2](#)), was einen erheblichen Tieffeldshift auf -58.0 ppm mit sich bringt und sehr gut mit der chemischen Verschiebung von $\delta = -58.8$ ppm im ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des bicyclischen Siloxans $\text{ThexSi}(\text{OSiPh}_2\text{O})_3\text{SiThex}$ [29] übereinstimmt. Zum Vergleich sei die acyclische Verbindung ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_3)_3$ (**12**) genannt, bei der die entsprechende Resonanz der ${}^t\text{BuSi}$ -Gruppe bei $\delta = -68.3$ ppm auftritt. Die Ringspannung hat auch erheblichen Einfluss auch die ${}^{29}\text{Si}$ -Resonanzen der OMe_2SiO -Gruppen in dem Bicyclus ${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_3\text{Si}{}^t\text{Bu}$ (**13**). Mit $\delta = -12.5$ ppm liegt sie zwischen den Verschiebungen im achtegliedrigen Cyclosiloxan $({}^t\text{BuSi}_2\text{O})_2(\text{Me}_2\text{SiO})_2$ [30] mit $\delta = -23.4$ ppm bzw. $\delta = -20.0$ ppm für das Octamethyltetrasiloxan $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ [31] und dem sechsgliedrigen Hexamethylcyclotrisiloxan $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ [31], in welchem die auftretende Ringspannung [32, 33], die für sechsgliedrige Cyclen im Bereich zwischen 16 und 21 KJ/mol liegt, einen Tieffeldshift des ${}^{29}\text{Si}$ -Resonanzsignals auf $\delta = -9.2$ ppm [31] bedingt.

Experimenteller Teil

Alle Synthesen wurden unter Stickstoff als Schutzgas in einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Standardverfahren getrocknet und unter Stickstoff und eingepresstem Natriumdraht aufbewahrt. Die C-, H-, N-Analysen erhielten wir auf einem CHN-900 Elemental Analysator der Fa. Leco Corporation (St. Joseph, Mi, USA). Die ${}^1\text{H}$ -, ${}^{13}\text{C}$ -, ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-NMR-Spektrometer AC200 in d_8 -Toluol aufgenommen (Interner Standard TMS ($\delta = 0.00$ ppm)). Die Aufnahmen der ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren erfolgten mittels der refokussierenden INEPT-Pulssequenz. Die Molmassenbestimmungen erfolgten kryoskopisch in Benzen mit einem Kryoskopiegerät der Fa. Knauer. Die Schmelzpunktbestimmung wurde an einer Probe in einer abgeschmolzenen Glaskapillare in einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (Schweiz) bestimmt. Bei den Destillationen wurde eine Kugelrohrdestille des Typs GK-51, 400 W) der Fa. Büchi, Flawil (Schweiz) verwendet. Die Infrarotspektren wurden auf einem FTIR-Spektrometer (FT 165) der Fa. Biorad vermessen. Die Ausgangsverbindung *tert*-Butyl-silantriol wurde nach Literaturvorschrift [6] hergestellt. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe der Programme SHELXS-86 [34] und SHELXL-97 [35]. Vollständige Daten zu der Strukturbestimmung (Ortsparameter, Auslenkungsparameter, Bindungslängen und -winkel, sowie Fo/Fc-Werte) sind hinterlegt [26].

${}^t\text{BuSi}[\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x]_3$ (**2**) ($x = 1$), (**3**) ($x = 2$), (**4**) ($x = 3$):

Allgemeine Arbeitsvorschrift: *tert*-Butylsilantriol [6], in THF gelöst, wird langsam zu einer Mischung von Triethylamin und dem entsprechenden Silan getropft. Anschließend wird noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Vom Ammoniumchloridniederschlag wird abfiltriert und das Filtrat destillativ eingengt. In *n*-Hexan

wird der Rückstand aufgenommen und erneut filtriert. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile unter reduziertem Druck (10^{-2} Torr) wird der verbleibende ölige Rückstand destilliert.

${}^t\text{BuSi}[\text{OSiMe}_2\text{Cl}]_3$ (2**):** 10.0 g (73.52 mmol) ${}^t\text{Bu}(\text{SiOH})_3$ [6] in 60 ml THF, 30.5 ml (220 mmol) Et_3N , 700 ml (5.749 mol) Me_2SiCl_2 . Ausbeute 26.2 g (86 %). Sdp.: $65\text{--}67^\circ\text{C}$ (10^{-2} Torr). ${}^1\text{H}$ -NMR (d_8 -Toluol): $\delta = 0.38$ (s, 18 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 1.05 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (d_8 -Toluol): 3.9 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), 16.7 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.7 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta = -66.6$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 5.2 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$). $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{Si}_4$ (414.02) ber. C 29.01 H 6.57 Cl 25.69; gef. C 29.44 H 6.57 Cl 25.18 %. Kryoskopie: 410 g/mol.

${}^t\text{BuSi}[\text{OSiMeCl}_2]_3$ (3**):** Ansatz: 1.0 g (7.3 mmol) ${}^t\text{Bu}(\text{SiOH})_3$ [6] in 10 ml THF, 3.1 ml (22 mmol) Et_3N , 70 ml (0.605 mol) MeSiCl_3 . Ausbeute 2.8 g (80 %). Sdp.: $110\text{--}112^\circ\text{C}$ (10^{-2} Torr). ${}^1\text{H}$ -NMR (d_8 -Toluol): $\delta = 0.53$ (s, 9 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$), 1.02 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (d_8 -Toluol): 5.4 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$), 16.5 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 25.0 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta = -67.0$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), -17.1 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$). $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{O}_3\text{Si}_4$ (475.28) ber. C 17.69 H 3.82 Cl 44.75; gef. C 17.81 H 3.87 Cl 44.61 %. Kryoskopie: 460 g/mol.

${}^t\text{BuSi}[\text{OSiCl}_3]_3$ (4**):** Ansatz: 2.0 g (14.6 mmol) ${}^t\text{Bu}(\text{SiOH})_3$ [6] in 20 ml THF, 6.1 ml (44 mmol) Et_3N , 100 ml (0.871 mol) SiCl_4 . Ausbeute 5.2 g (66 %). Sdp.: $135\text{--}137^\circ\text{C}$ (10^{-2} Torr). ${}^1\text{H}$ -NMR (d_8 -Toluol): $\delta = 0.90$ (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (d_8 -Toluol): 16.5 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 24.4 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta = -68.0$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), -46.9 (OSiCl_3). $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_9\text{O}_3\text{Si}_4$ (536.53) ber. C 8.95 H 1.69 Cl 59.47; gef. C 9.34 H 2.12 Cl 59.28 %. Kryoskopie: 543 g/mol.

${}^t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_y\text{OH}]_3$ (**5**) ($y = 1$), (**11**) ($y = 2$):

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Emulsion von Wasser in Diethylether und Triethylamin wird unter Eiskühlung eine Lösung des entsprechenden Chlorsiloxans **2** bzw. **7** in Diethylether getropft und weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des Ammoniumchloridniederschlags wird unter reduziertem Druck das Lösemittel in eine Kühlfalle überkondensiert. Im Falle von (**5**) verbleibt ein kristalliner Rückstand, (**11**) stellt ein farbloses Öl dar.

${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$ (5**):** Ansatz: 2.09 g (5.05 mmol) **2** in 10 ml Et_2O , 0.27 g (15.15 mmol) H_2O in 120 ml Et_2O , 2.1 ml (15.15 mmol) Et_3N . ${}^1\text{H}$ -NMR (d_8 -Toluol): $\delta = 0.26$ (s, 18 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 1.05 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (d_8 -Toluol): -0.4 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 17.1 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 26.2 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta = -65.6$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), -10.6 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$). $\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Si}_4$ (358.69) ber. C 33.49 H 8.43; gef. C 33.78 H 8.29 %. IR $\nu(\text{OH})$ 3283 cm^{-1} . Anmerkung: (**5**) lässt sich bei Temperaturen unter 0°C monatelang ohne Zersetzung aufbewahren.

${}^t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_2\text{OH}]_3$ (11**):** Ansatz: 1.18 g (1.85 mmol) **7** in 10 ml Et_2O , 0.10 g (5.55 mmol) H_2O in 50 ml Et_2O , 0.75 ml (5.55 mmol) Et_3N . Ausbeute 1.63 g (90 %). Sdp.: Zersetzung beim Erhitzen. ${}^1\text{H}$ -NMR (d_8 -Toluol): $\delta = 0.24$ (s, 18 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 0.28 (s, 18 H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 1.12 (s, 9 H, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (d_8 -Toluol): 0.6 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 1.3 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), 17.3 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), 26.4 (s, $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$). ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: $\delta = -67.8$ ($\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$), -20.0 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}$), -10.9 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{O}_9\text{Si}_7$ (581.15) IR $\nu(\text{OH})$ 3320 cm^{-1} . Anmerkung: (**11**) lässt sich bei Temperaturen unter 0°C mehrere Stunden ohne nennenswerte Zersetzung aufbewahren.

${}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OSiMe}_{3-x}\text{Cl}_x)_3$ (**6**) ($x = 0$), (**7**) ($x = 1$), (**9**) ($x = 2$), (**10**) ($x = 3$) und ${}^t\text{BuSi}[(\text{OSiMe}_2)_2\text{Cl}](\text{OSiMe}_2)_3\text{O}$ (**8**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Das Trisilanol **5**, in Diethylether gelöst, wird langsam zu einem Gemisch aus dem entsprechenden Silan und Triethylamin getropft. 12 h wird anschließend bei Raumtemperatur gerührt bevor vom Ammoniumchloridniederschlag abfiltriert wird. Das Lösemittel

wird unter reduziertem Druck in eine Kühlfalle überkondensiert. Danach wird n-Hexan zugegeben und erneut vom noch vorhandenen Niederschlag abfiltriert. Alle bei 10^{-2} Torr flüchtigen Bestandteile werden in eine Kühlfalle überkondensiert und die verbleibenden Öle einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

¹BuSi[OSiMe₂OSiMe₃]₃ (6): 0.41 g (1.14 mmol) **5** in 10 ml Et₂O, 0.5 ml (3.5 mmol) Et₃N, 0.5 ml (3.5 mol) Me₃SiCl. Ausbeute 0.52 g (80 %). Sdp.: 110-115°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.18 (s, 27 H, OSi(CH₃)₃), 0.24 (s, 18 H, OSi(CH₃)₂O), 1.16 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 1.5 (s, OSi(CH₃)₂O), 2.0 (s, OSi(CH₃)₃), 17.2 (s, SiC(CH₃)₃), 26.4 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -68.3 (SiC(CH₃)₃), -22.0 (OSi(CH₃)₂O), 7.4 (OSi(CH₃)₃). C₁₉H₅₄O₆Si₇ (575.23) ber. C 39.67 H 9.46; gef. C 40.00 H 9.61 %. Kryoskopie: 577 g/mol.

¹BuSi[(OSiMe₂)₂Cl]₃ (7) /

¹BuSi{(OSiMe₂)₂Cl}(OSiMe₂)₃O (8): Ansatz: 3.28 g (9.14 mmol) **5** in 10 ml Et₂O, 0.53 ml (27.42 mmol) Et₃N, 100 ml (0.821 mol) Me₂SiCl₂.

¹BuSi[(OSiMe₂)₂Cl]₃ (7): Ausbeute 1.45 g (25 %). Sdp.: 141°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.26 (s, 18 H, OSi(CH₃)₂O), 0.36 (s, 18 H, OSi(CH₃)₂Cl), 1.11 (s, 9H, SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 1.2 (s, OSi(CH₃)₂O), 4.1 (s, OSi(CH₃)₂Cl), 17.1 (s, SiC(CH₃)₃), 26.2 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -67.8 (SiC(CH₃)₃), -19.1 (OSi(CH₃)₂Cl), 4.2 (OSi(CH₃)₂O). C₁₆H₄₅Cl₃O₆Si₇ (636.49) ber. C 30.19 H 7.12 Cl 16.71; gef. C 29.86 H 7.04 Cl 15.96 %. Kryoskopie: 640 g/mol.

¹BuSi{(OSiMe₂)₂Cl}(OSiMe₂)₃O (8): Ausbeute 3.00 g (65 %). Sdp.: 105°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.17 (s, 6 H, OSi(CH₃)₂O(cycl.)), 0.19 (s, 6 H, OSi(CH₃)₂O(cycl.)), 0.23 (s, 6 H, OSi(CH₃)₂O(cycl.)), 0.26 (s, 6 H, OSi(CH₃)₂O), 0.37 (s, 6 H, OSi(CH₃)₂Cl), 1.13 (s, 9H, SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 0.9 (s, OSi(CH₃)₂O), 0.8 (s, OSi(CH₃)₂O), 1.0 (s_(breit) 2C, OSi(CH₃)₂O(cycl.)), 1.1 (s_(breit) 2C, OSi(CH₃)₂O(cycl.)), 4.0 (s, OSi(CH₃)₂Cl), 17.0 (s, SiC(CH₃)₃), 26.2 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -66.9 (SiC(CH₃)₃), -22.5 (OSi(CH₃)₂O), -20.1 (OSi(CH₃)₂O), -18.4 (OSi(CH₃)₂O), 4.2 (OSi(CH₃)₂Cl). C₁₄H₃₉ClO₆Si₆ (507.42) ber. C 33.14 H 7.74 Cl 6.98 %; gef. C 32.59 H 7.69 Cl 7.34%. Kryoskopie: 502 g/mol.

¹BuSi[OSiMe₂OSiMeCl₂]₃ (9): Ansatz: 0.8 g (2.73 mmol) **5** in 10 ml Et₂O, 1.14 ml (8.19 mmol) Et₃N, 100 ml (0.863 mol) MeSiCl₃.

Ausbeute 0.54 g (35 %). Sdp.: 140-145°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.25 (d, 18 H, OSi(CH₃)₂O), 0.52 (s, 9 H, OSi(CH₃)Cl₂), 1.07 (s, 9H, SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 0.8 (s, OSi(CH₃)₂O), 5.8 (s, OSi(CH₃)Cl₂), 16.9 (s, SiC(CH₃)₃), 26.0 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -67.5 (SiC(CH₃)₃), -18.7 (OSi(CH₃)Cl₂), -16.7 (OSi(CH₃)₂O). C₁₃H₃₆Cl₆O₆Si₇ (697.76) ber. C 22.37 H 5.20 Cl 30.48; gef. C 22.96 H 4.77 Cl 29.64 %. Kryoskopie: 702 g/mol.

¹BuSi[OSiMe₂OSiCl₃]₃ (10): Ansatz: 0.75 g (2.09 mmol) **5** in 10 ml Et₂O, 0.86 ml (6.27 mmol) Et₃N, 40 ml (0.348 mol) SiCl₄.

Ausbeute 0.81 g (51 %). Sdp.: 155-160°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.18 (s, 18 H, OSi(CH₃)₂O), 1.02 (s, 9 H, SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 0.4 (s, OSi(CH₃)₂O), 16.3 (s, SiC(CH₃)₃), 25.9 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -67.2 (SiC(CH₃)₃), -48.9 (OSiCl₃), -14.8 (OSi(CH₃)₂O). C₁₀H₂₇Cl₉O₆Si₇ (758.99) ber. C 15.82 H 3.58 Cl 42.04; gef. C 16.29 H 3.48 Cl 42.30 %. Kryoskopie: 738 g/mol.

¹BuSi[(OSiMe₂)₂OSiMe₃]₃ (12): Zu einer Emulsion von 0.1 g (5.56 mmol) H₂O in 50 ml Et₂O und 1.12 g (11.12 mmol) Et₃N wird unter Eiskühlung eine Lösung von 1.18 g (1.85 mmol) der Verbindung ¹BuSi[(OSiMe₂)₂Cl]₃ (**7**) in 10 ml Et₂O unter starkem Rühren getropft. Man lässt die Reaktionslösung auf

Raumtemperatur erwärmen und rührt noch eine Stunde weiter. Zu dem entstandenen Trisilanol ¹BuSi[(OSiMe₂)₂OH]₃ (**11**) werden dann langsam unter kräftigem Rühren 0.71 ml (5.56 mmol) Me₃SiCl getropft. Die Reaktionslösung wird weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Vom Ammoniumchloridniederschlag wird abfiltriert und das Filtrat unter reduziertem Druck stark eingengt. Der Rückstand wird in 5 ml n-Hexan aufgenommen und erneut filtriert. Nach dem Überkondensieren aller flüchtigen Bestandteile bei 10^{-2} Torr in eine Kühlfalle, lässt sich die Verbindung **12** durch Kugelrohrdestillation isolieren. Ausbeute 1.01 g (69 %). Sdp.: 170-172°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.17 (s, 27 H, OSi(CH₃)₃), 0.22 (s, 18 H, OSi(CH₃)₂O), 0.32 (s, 18 H OSi(CH₃)₂O), 1.20 (s, 9 H SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 1.5 (s, OSi(CH₃)₃), 2.0 (s_(breit), OSi(CH₃)₂O), 17.3 (s, SiC(CH₃)₃), 26.4 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -68.5 (SiC(CH₃)₃), -21.7 (OSi(CH₃)₂O), -20.0 (OSi(CH₃)₂O), 6.7 (OSi(CH₃)₃). C₂₅H₇₂O₉Si₁₀ (797.70) ber. C 37.64 H 9.10; gef. C 38.11 H 9.10 %. Kryoskopie: 803 g/mol.

¹BuSi(OSiMe₂O)₃Si^tBu (13): Zu einer Mischung von 0.7 g (1.69 mmol) der Verbindung ¹BuSi[OSiMe₂Cl]₃ (**2**) und 0.51 g (5.07 mmol) Et₃N in 25 ml THF, tropft man eine Lösung von 0.23 g (1.69 mmol) *tert*-Butylsilantriol in 10 ml THF und erhitzt die Reaktionsmischung 6 h unter Rückfluss. Anschließend filtriert man vom Ammoniumchloridniederschlag ab und engt das Filtrat unter reduziertem Druck ein. Mit einer Kugelrohrdestille lässt sich der resultierende wachsartige Feststoff in Form von farblosen Rauten sublimieren. Ausbeute 0.44 g (60 %). Sbp.: 120°C (10^{-2} Torr). ¹H-NMR (d₈-Toluen): δ = 0.24 (s, 18 H, OSi(CH₃)₂O), 1.12 (s, 18 H, SiC(CH₃)₃). ¹³C-NMR (d₈-Toluen): 0.4 (s, OSi(CH₃)₂O), 16.4 (s, SiC(CH₃)₃), 25.6 (s, SiC(CH₃)₃). ²⁹Si-NMR: δ = -58.8 (SiC(CH₃)₃), -12.5 (OSi(CH₃)₂O). C₁₄H₃₆O₆Si₅ (440.87) ber. C 38.14 H 8.23; gef. C 37.43 H 8.14 %. Kryoskopie: 439 g/mol.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] M. Veith, O. Schütt, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1155.
- [2] M. Veith, O. Schütt, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 601.
- [3] S. A. Golubtsov et al., *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1965**, 35, 1049.
- [4] E. A. Rebrov, A. M. Muzsfarov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1988**, 268.
- [5] E. A. Rebrov, A. M. Muzsfarov, N. Pabkov, A. A. Zhdanov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1989**, 309, 1.
- [6] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670.
- [7] R. Pietsching, F. Belaj, *Inorgan. Chim. Acta*, **2005**, 358, 444.
- [8] Con Quest 1.11, 2008; The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)
- [9] G. Garzó, J. Tamás, T. Székeley, K. Ujzászi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1971**, 69, 273.
- [10] G. Menzel, J. Kiss, *Acta Cryst.* **1975**, B31, 1214.
- [11] a) K. A. Andrianov, M. N. Ermakova, N. A. Dmitricheva, V. E. Shklover, N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1975**, 220(6), 1321. b) C. A. **1975**, 83, 28321t.
- [12] a) V. E. Shklover, N. G. Bokii, Y. T. Struchov, K. A. Andrianov, M. N. Ermakova, N. A. Dmitricheva, *Zh. Strukt. Khim* **1974**, 15(5), 864. b) C. A. **1974**, 81, 178260v.
- [13] Review: K. Ziegler in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/2, S. 73, G. Thieme. Stuttgart, 1955.
- [14] Walter Noll in „Chemie und Technologie der Silicone“, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1960.

- 1
2 [15] R. S. McDonald, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 1168.
3 [16] J. Beckmann, A. Duthie, G. Reeske, M. Schürmann,
4 *Organometallics* **2004**, *23*, 4630.
5 [17] R. S. Simons, K. J. Galat, B. J. Rapp, C. A. Tessier, W. J.
6 Youngs, *Organometallics* **2000**, *19*, 5799.
7 [18] A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M.
8 Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832.
9 [19] J. Beckmann, D. Dakternieks, A. Duthie, R. C. Foitzik, *Silicon*
10 *Chem.* **2003**, *2*, 27.
11 [20] Crystal structure analysis of **5** Space group P-1, $a = 10.198(2)$
12 Å , $b = 11.841(2)$ Å , $c = 12.628(3)$ Å , $\alpha = 62.12(3)^\circ$, $\beta = 66.50(3)^\circ$,
13 $\gamma = 89.97(3)^\circ$, $V = 1203.1(4)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.198 \text{ Mg/m}^3$.
14 [21] P. D. Lickiss, A. D. Redhouse, R. J. Thompson, *J.*
15 *Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 13.
16 [22] H.-G. Horn, H. Ch. Marsmann, *Makromol. Chem.* **1972**, *162*,
17 255.
18 [23] H. R. Allcock, D. J. Brennan, J. M. Graaskamp, M. Parvez,
19 *Organometallics*, **1986**, *5*, 2434.
20 [24] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in
21 der organischen Chemie“, Georg Thieme Verlag Stuttgart-New
22 York, 3. A., 1987.
23 [25] Klaus Brandenburg, *Diamond*, Version 2.1e, Copyright
24 Crystal Impact GbR 1996-2001, **2001**.
25 [26] CCDC 764400 **13**. Ausführliche Daten zu dieser
26 Einkristallröntgenstrukturanalyse sind kostenlos über
27 www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich oder können
28 bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden:
29 Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road,
30 Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder
31 deposit@ccdc.cam.ac.uk.
32 [27] G. Menczel, J. Kiss, *Acta. Cryst.* **1975**, *B31*, 1214.
33 [28] G. Engelhardt, H. Janke, R. Rodeglia, H. Kriegsmann, *Z.*
34 *Chem.* **1977**, *17*, 376.
35 [29] M. Unno, S. B. Alias, M. Arai, K. Takada, R. Tanaka, H.
36 Matsumoto, *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 303.
37 [30] E. Egert, M. Hasse, U. Klingebiel, C. Lensch, D. Schmidt, G.
38 M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 19.
39 [31] R. H. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 153.
40 [32] M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, A. Ibrahim, M. Mazid, A. C.
41 Sullivan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2347.
42 [33] M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, A. Ibrahim, M. A. Mazid,
43 A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1305.
44 [34] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Programm for Structure
45 Determination, Göttingen 1986.
46 [35] G. M. Sheldrick, *SHELX-97*, Programm for Structure
47 Determination, Göttingen 1997.
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60