

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LXXII *. SUBSTITUIERTE 1,3-DIOXA-2-SILA-CYCLOPENTANE

LEONHARD BIRKOFER * und OSKAR STUHL

*Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf, Universitätsstr. 1, D-4000
 Düsseldorf 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. August 1979)

Summary

Silylation of substituted dioles by means of hexamethyldisilazane leads to 2,2,7,7-tetramethyl-3,6-dioxa-2,7-disilaoctane derivatives. Reactions of these dioles with hexamethylcyclotrisilazane afford substituted 1,3-dioxa-2-silacyclopentanes.

Zusammenfassung

Die Silylierung der Diole I–XI mittels Hexamethyldisilazan (XII) führt zu Derivaten von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XIII–XXIII). Die Umsetzung von I–XI mit Hexamethylcyclotrisilazan (XXIV) ergibt substituierte 1,3-Dioxa-2-silacyclopentane (XXV–XXXV).

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Silacyclen [1,2] studierten wir die Möglichkeit durch Cyclo-Silylierung 2,2-Dimethyl-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentane in einer "Einschrittreaktion" zu erhalten. Als Ausgangsstoffe wählten wir 3-Halogeno- (I–III) und 3-Organoxo-1,2-propandiole (IV–X) sowie L-2,3-Dihydroxybutan-dicarbonsäure-diethylester (XI).

Beim Cyclisierungsversuch mit Dichlordimethyl-silan in Anwesenheit von Pyridin bzw. Triethylamin zeigte sich, dass die Verbindungen I und II Halogenabspaltung, IV–IX Ether- sowie XI Esterspaltungen erleiden und teilweise Polymerisation eintritt.

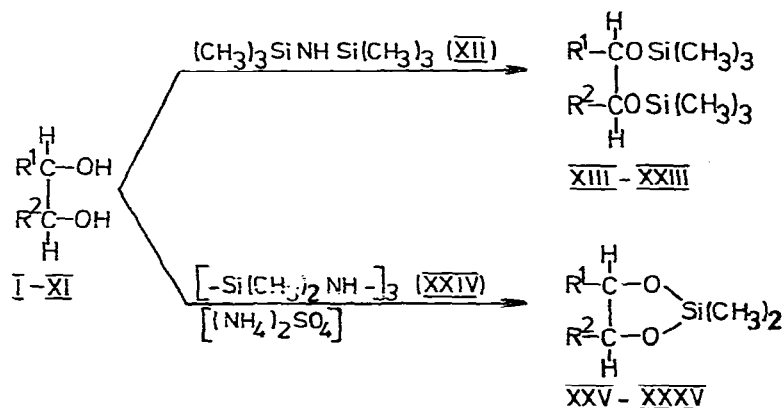
Um festzustellen, ob auch bei der Silylierung mit einem Silazan solche Nebenreaktionen auftreten, liessen wir I–XI zunächst mit Hexamethyldisilazan (XII) reagieren. Wir erhielten hierbei die gewünschten 3,6-Dioxa-2,7-disila-octane

* LXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

XIII–XXIII in guter Ausbeute, wobei die soeben erwähnten Nebenreaktionen völlig unterblieben. Bei den Produkten XIII–XXIII handelt es sich um farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten, die erwartungsgemäss hydrolyseempfindlich, bei entsprechenden Vorsichts-massnahmen (vollkommener Luftausschluss und Aufbewahrung unter trockenem Argon) jedoch unbegrenzt haltbar sind. Die Löslichkeit in den gängigen aprotischen Lösungsmitteln (Benzol, Halogenkohlenwasserstoffe) ist befriedigend bis sehr gut.

Das bewog uns, die Diöle I–XI auch mit Hexamethylcyclotrisilazan (XXIV) [3] umzusetzen. Entsprechend unseren Erwartungen entstanden die substituierten 2,2-Dimethyl-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentane XXV–XXXV in guten Ausbeuten. Es handelt sich bei den Verbindungen XXV–XXXV um farblose (mit Ausnahme von XXVI und XXVII), äusserst hochviskose Flüssigkeiten, die sogar im Falle von XXV und XXXIV nach wenigen Tagen ganz erstarrten, während XXXV partiell kristallisierte.

Die Siedepunkte von XXV und XXXV sind denen von XIII–XXIII sehr ähnlich, ebenso ist auch die Hydrolyseempfindlichkeit gleichermassen gross, wobei



	R ¹	R ²	
I	H	-CH ₂ Cl	XIII, XXV
II	H	-CH ₂ Br	XIV, XXVI
III	H	-CH ₂ I	XV, XXVII
IV	H	-CH ₂ O-CH ₃	XVI, XXVIII
V	H	-CH ₂ O-C ₂ H ₅	XVII, XXIX
VI	H	-CH ₂ O-n-C ₃ H ₇	XVIII, XXX
VII	H	-CH ₂ O-n-C ₄ H ₉	XIX, XXXI
VIII	H	-CH ₂ O-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	XX, XXXII
IX	H	-CH ₂ O-CH ₂ -C ₆ H ₅	XXI, XXXIII
X	H	-CH ₂ O-C ₆ H ₅	XXII, XXXIV
XI	-COOC ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	XXIII, XXXV

die Einhaltung der oben erwähnten Vorsichtsmassnahmen eine unbegrenzte Lagerung ermöglicht.

Die durchgeführten Umsetzungen zeichnen sich durch ihre Selektivität sowie durch ihre experimentelle Unkompliziertheit gegenüber anderen in der Literatur bisher beschriebenen Reaktionswegen [4,5] aus.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten müssen unter Feuchtigkeitsausschluss und unter einer trockenen Argonatmosphäre durchgeführt werden. Die Schmelz- und Siedepunkte der hier beschriebenen Verbindungen sind nicht korrigiert. Massenspektren: Spektrometer CH5 der Fa. Varian-MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett & Packard, Modell 5000. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer A-60A der Fa. Varian, Darmstadt, sowie Spektrometer WP-80-CW der Fa. Bruker, Karlsruhe. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 521.

Darstellung der 3-Alkoxy-1,2-propandiole IV–IX

Die Verbindungen werden in Abänderung der Vorschriften von Lit. [6] und [7] wie folgt dargestellt: 35 g (1.5 mol) Natrium wurden in Form kleiner Stücke vorgelegt. Unter Rühren liess man nun 380 ml des betreffenden absol. Alkohols (der Überschuss diente als Lösungsmittel) zutropfen, wobei gegen Ende der Zugabe bis zum Rückfluss erhitzt werden musste. Sobald eine klare Lösung entstanden war, erfolgte das langsame Zutropfen von 166 g (1.5 mol) 3-Chlor-1,2-propandiol(I) in die noch heisse Reaktionsmischung. Schon bald war eine Natriumchlorid-Abscheidung zu erkennen. Nach beendetem Zusatz von I wurde noch 30 min unter Rückfluss erhitzt und anschliessend der abgekühlte Kolbeninhalt in ein Gemisch von 1000 ml absol. Diethylether und 900 ml absol. Petrolether (60–80°C) gegossen. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde abgesaugt, das Filtrat unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand anschliessend im Vakuum fraktioniert. Ausbeuten 50–65%. Siede- bzw. Schmelzpunkte und Brechungsindices s. Tab. 1. Die Verbindungen III, X und XI wurden nach Lit. [12], [13] und [14] gewonnen.

Darstellung der Produkte XIII–XXIII

Eine Lösung von 0.15 mol des betreffenden Diols I–XI und 48 g (0.3 mol) Hexamethyldisilazan (XIII) in 130 ml absol. Benzol erhitze man bei stetem Rühren 8 h unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeengt und der Rückstand unter Verwendung einer heizbaren, 30 cm langen Kolonne im Vakuum fraktioniert. In einigen Fällen war der Zusatz von 7 g Ammoniumsulfat als Katalysator erforderlich; der Katalysator wurde vor dem Einengen abfiltriert. (s. Tab. 2).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-(chlormethyl)-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XIII). IR (Film): 2950 (C–H), 1245, 830, 740 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1120, 1070 (Si–O–C), 675 cm^{-1} (C–Cl); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.85 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.80–6.40 (m, CH_2^{Cl} , $\text{CH}_2\text{—O—Si}$), 6.39–6.10 (m, CH—O—Si): Massenspekturm (70 eV): $m/e \pm 54$ (0%, M^+), m/e 239 (15%, $(M - \text{CH}_3)^+$).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-(brommethyl)-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XIV). IR

TABELLE 1

SIEDE- UND SCHMELZPUNKTE UND BRECHUNGSINDICES DER VERBINDUNGEN IV–IX

R-1,2-propandiol	Nr	Sdp. (°C/Torr)	Brechungsindex	Ausbeute (%)
R = 3-Methoxy	IV	113–114/14 Lit. [8] 111–113/13	n_D^{20} 1.4430 Lit. [8,9] n_D^{17} 1.4445	63.5
R = 3-Ethoxy	V	117/15 Lit. [9] 112–113/10	n_D^{20} 1.4405 Lit. [9] n_D^{20} 1.4410	58.0
R = 3-n-Propoxy	VI	118–122/15 Lit. [9] 118–122/15	n_D^{20} 1.4418 Lit. [9] n_D^{18} 1.4400	55.0
R = 3-n-Butoxy	VII	135–136/16 Lit. [8,9] 133–137/18	n_D^{20} 1.4420 Lit. [8,9] n_D^{25} 1.4430	58.0
R = 3-Isobutoxy	VIII	107–107/12 Lit. [9] 106–107/12	n_D^{20} 1.4425 Lit. [9] n_D^{20} 1.4426	54.0
R = 3-Benzoyloxy	IX	125/0.15 Lit. [10] 138–139/0.3 Schmp. 33–34 Lit. [11]: 34–35	n_D^{20} 1.5320 Lit. [10] n_D^{16} 1.5342	63.0

(Film): 2950 (C–H); 1240, 860 + 830 (Doppelbande), 740 (Si(CH₃)₃); 1120, 1060 (Si–O–C); 650 cm⁻¹ (C–Br); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.89 (s, Si(CH₃)₃), 9.86 (s, Si(CH₃)₃), 7.0–6.02 (m, CH₂Br, CH₂–O–, CH–O–); Massenspektrum (70 eV); m/e 298 (0%, M⁺), m/e 283 (4.5%, (M – CH₃)⁺).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-(iodomethyl)-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XV). IR (Film): 2945, 2890, 1400 (C–H); 1240, 830, 730 (Si(CH₃)₃); 1115 cm⁻¹ (breit) (Si–O–C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.98 (s, Si(CH₃)₃), 9.92 (s, Si(CH₃)₃), 6.87–6.65 (m, CH₂I), 6.58–6.33 (m, CH₂–O–, CH–O–); Massenspektrum (70 eV): m/e 346 (0.1%, M⁺).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(methoxy)methyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XVI). IR (Film): 2950 (C–H); 2810 (–O–CH₃); 1245, 830, 740 (Si(CH₃)₃); 1140 + 1100 cm⁻¹ (Doppelbande) (Si–O–C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.90 (s, Si(CH₃)₃), 6.95–6.70 (m, CH₂–O–CH₃), 6.69–6.50 (m, CH₂–O–Si), 6.49–6.05 (m, CH–O–Si); Massenspektrum (70 eV): m/e 250 (0%, M⁺), m/e 235 (2%, (M – CH₃)⁺).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(ethoxy)methyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XVII). IR (Film): 2950, 2900, 2850, 1400 (C–H); 1240, 830, 740 (Si(CH₃)₃); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si–O–C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.91 (s, Si(CH₃)₃), 8.86 (t, –CH₃_{et}, J 7 Hz), 6.96–6.08 (m, CH₂–O–CH₂_{et} CH₂–O–Si, CH–O–Si); Massenspektrum (70 eV); m/e 264 (0%, M⁺), m/e 249 (1.2%, (M – CH₃)⁺).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XVIII). IR (Film): 2950, 2855, 1450 (C–H); 1240, 830, 745 (Si(CH₃)₃); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si–O–C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.92 (s, Si(CH₃)₃), 9.09 (t, –CH₃_{prop}, J 7 Hz), 8.73–8.25 (quintett, C–CH₂_{prop}–C, J 7 Hz), 6.79–6.40 (m, CH₂–O–CH₂, CH₂–O–Si), 6.38–6.05 (m, CH–O–Si); Massenspektrum (70 eV): m/e 278 (0%, M⁺), m/e 263 (1%, (M – CH₃)⁺).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XIX). IR (Film): 2950, 2850, 1450 (C–H); 1240, 830, 740 (Si(CH₃)₃); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si–O–C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.92 (s, Si(CH₃)₃), 9.30–8.85 (m, –CH₃_{but}), 8.84–8.22 (m, CH₂–CH₂_{but}–C), 6.90–6.00 (m, CH₂–O–but,

$\text{CH}_2\text{—O—Si}$, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): m/e 292 (0%, M^+), m/e 277 (1%, $(M - \text{CH}_3)^+$).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(isobutoxy)methyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XX). IR (Film): 2950, 2900, 2860, 1465 + 1450 (Doppelbande) (C—H); 1240, 830, 740 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1095 cm^{-1} (Si—O—C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.90 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.11 (d, $-\text{CH}_{3\text{but}}$, J 6.5 Hz), 8.14 (septett, $-\text{CH}_{\text{but}}$, J 6.5 Hz), 6.95–6.39 (m, $\text{CH}_2\text{—O—CH}_{2\text{but}}$, $\text{CH}_2\text{—O—Si}$), 6.35–6.05 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): m/e 292 (0%, M^+), m/e 277 (1%, $(M - \text{CH}_3)^+$).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(benzyloxy)-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XXI). IR (Film): 3060, 3020 (ar); 2950, 2900, 2850, 1450 (C—H); 1240; 830, 735 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1085 cm^{-1} (Si—O—C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.92 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6.78–6.43 (m, $\text{CH}_2\text{—OR}$, $\text{CH}_2\text{—O—Si}$), 6.40–6.10 (m, CH—O—Si), 5.54 (s, $\text{CH}_{2\text{benzyl}}$), 2.78 (s, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): m/e 326 (0.05%, M^+).

2,2,7,7-Tetramethyl-4-[(phenoxy)methyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XXII). IR (Film): 3060, 3020 (ar); 2950, 2850, 1450 (C—H); 1240, 830, 740 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1135, 1090 cm^{-1} (Si—O—C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.91 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 9.88 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 6.56–5.70 (m, $\text{CH}_2\text{—O—Ph}$, $\text{CH}_2\text{—O—Si}$, CH—O—Si), 3.50–2.60 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): m/e 312 (1.2%, M^+).

2,2,7,7-Tetramethyl-5,6-bis[(ethoxy)carbonyl]-3,6-dioxa-2,7-disila-octan (XXIII). IR (Film): 2950, 2900, 1440 (C—H); 1755; 1725 (Ester—C=O); 1245, 835, 750 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1170 + 1125 (Doppelbande) (Si—O—C); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.89 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 8.71 (t, $\text{CH}_{3\text{ester}}$, J 7 Hz), 5.83 (quartett, $-\text{O—CH}_{2\text{ester}}$, J 7 Hz), 5.41 (s, CH); Massenspektrum (70 eV): m/e 350 (0.1%, M^+), m/e 335 (9%, $(M - \text{CH}_3)^+$).

Darstellung der Verbindungen XXV–XXXV

Eine Lösung von 0.15 mol des betreffenden Diols I–XI und 10.9 g (50 mmol) Hexamethylcyclotrisilazan (XXIV) in 130 ml absol. Benzol erhitze man bei stetem Rühren 8 h auf ca. 85°C (Badtemp.). Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand unter Verwendung einer heizbaren, 20 cm langen Kolonne im Vakuum fraktioniert. In einigen Fällen war es erforderlich, 7 g Ammoniumsulfat als Katalysator dem Reaktionsgemisch beizufügen. Das Salz wurde vor dem Einengen unter Luftausschluss abfiltriert (s. Tab. 2).

2,2-Dimethyl-4-(chlormethyl)-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXV). IR (Film): 2955, 2915, 2870, 1420 (C—H); 1250, 850 + 820 (Doppelbande), 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 1120, 1060 (Si—O—C); 680 cm^{-1} (C—Cl); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.83 (t, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, J 1.5 Hz), 6.82–6.20 (m, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{—O—Si}$), 6.18–5.83 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): m/e 166 (1.2%, M^+).

2,2-Dimethyl-4-(brommethyl)-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXVI). IR (Film): 2950, 2905, 2860, 1430 (C—H); 1250, 855, 790 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 1120 (Si—O—C); 655 cm^{-1} (C—Br); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS_{int}): τ 9.88 (s, Si—CH_3), 9.82 (s, Si—CH_3), 6.72 (d, $-\text{CH}_2\text{Br}$, J 6 Hz), 6.50–5.60 (m, $\text{CH}_2\text{—O—}$, CH—O—); Massenspektrum (70 eV): m/e 210 (0.2%, M^+), m/e 195 (7%, $(M - \text{CH}_3)^+$).

2,2-Dimethyl-4-(iodomethyl)-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXVII). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS_{int}): τ 9.78 (t, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, J 1.5 Hz), 6.65 (d (breit), CH_2I), 6.25 (s, (breit), $\text{CH}_2\text{—O—}$, CH—O—); Massenspektrum (70 eV): m/e 258 (0.4%, M^+).

2,2-Dimethyl-4-[(methoxy)methyl]-1,3-dioxa-2-silacyclopentan (XXVIII).

(Fortsetzung s. S. 28)

TABELLE 2

SIEDE- UND SCHMELZPUNKTE, BRECHUNGSINDICES, AUSBEUTEN, SUMMENFORMELN UND ELEMENTARANALYSEN DER VERBINDUNGEN
XIII-XXIII UND XXV-XXXV

Verbindung	Sdp. (°C/Torr)	Brechungs- index	Ausbeute (%)	Summen- formel	Analyse (Gef. (ber.) (%))			
					C	H	Halogen	Si
XIII	97/11	n_D^{20} 1.4250	61.1	$C_9H_{23}ClO_2Si_2$	42.58 (42.41)	9.11 (9.09)	14.08 (Cl) (13.91)	22.29 (22.04)
XIV	98-99/12	n_D^{20} 1.4360	59.3	$C_9H_{23}BrO_2Si_2$	36.05 (36.11)	7.81 (7.74)	26.65 (Br) (26.69)	18.73 (18.76)
XV	115/12	n_D^{20} 1.4590	85.8	$C_9H_{23}IO_2Si_2$	31.34 (31.21)	6.57 (6.59)	36.51 (I) (36.64)	16.25 (16.22)
XVI	86-88/12	n_D^{23} 1.4110	63.5	$C_{10}H_{26}O_3Si_2$	47.97 (47.95)	10.35 (10.46)		22.14 (22.43)
XVII	94-95/12	n_D^{23} 1.4120	69.8	$C_{11}H_{28}O_3Si_2$	49.78 (49.95)	10.50 (10.57)		21.16 (21.24)
XVIII ^a	110-111/15	n_D^{20} 1.4140	51.4	$C_{12}H_{30}O_3Si_2$	51.78 (51.75)	10.70 (10.86)		20.20 (20.17)
XIX ^a	136-138/20	n_D^{24} 1.4165	53.9	$C_{13}H_{32}O_3Si_2$	53.58 (53.37)	10.80 (11.02)		19.10 (19.20)
XX ^a	112-113/15	n_D^{20} 1.4156	80.7	$C_{13}H_{32}O_3Si_2$	53.35 (53.37)	10.87 (11.02)		19.33 (19.20)
XXI	93/0.04	n_D^{20} 1.4639	48.2	$C_{16}H_{30}O_3Si_2$	58.88 (58.84)	9.33 (9.26)		17.35 (17.20)
XXII	168-169/20	n_D^{24} 1.4650	61.9	$C_{15}H_{28}O_3Si_2$	57.79 (57.64)	9.04 (9.03)		18.23 (17.97)

XXIII	148—149/14 Lit. [15]	n_D^{20} 1.4288 n_D^{20} Lit. [15]	78.5 Lit. [15]	$C_{14}H_{30}O_6Si_2$	47.91 (47.97)	8.58 (8.63)	16.13 (16.02)
XXV	126—126/3 96—98/11 Schmp. 25	n_D^{20} 1.4292 n_D^{20} 1.4674	77.0 47.5	$C_5H_{11}ClO_2Si$	36.04 (36.03)	6.68 (6.65)	16.82 (16.85)
XXVI	106—108/14	n_D^{20} 1.4958	25.6	$C_5H_{11}BrO_2Si$	28.43 (28.44)	5.21 (5.25)	13.26 (13.30)
XXVII	117/13	n_D^{20} 1.5270	51.2	$C_5H_{11}IO_2Si$	23.40 (23.27)	4.28 (4.30)	11.04 (10.88)
XXVIII	98—94/13	n_D^{23} 1.4440	67.0	$C_6H_{14}O_3Si$	44.29 (44.41)	8.74 (8.70)	17.19 (17.37)
XXIX	105/16	n_D^{23} 1.4412	62.7	$C_7H_{16}O_3Si$	47.73 (47.69)	9.07 (9.15)	16.96 (15.93)
XXX ^a	110—111/13	n_D^{20} 1.4425	51.3	$C_8H_{18}O_3Si$	50.34 (50.48)	9.44 (9.53)	14.77 (14.76)
XXXI ^a	118—120/14	n_D^{20} 1.4445	50.6	$C_9H_{20}O_3Si$	52.65 (52.90)	9.76 (9.87)	13.59 (13.74)
XXXII ^a	117—118/14	n_D^{20} 1.4415	37.7	$C_9H_{20}O_3Si$	53.04 (52.90)	9.79 (9.87)	13.62 (13.74)
XXXIII	104/0.04	n_D^{20} 1.5113	57.9	$C_{12}H_{18}O_3Si$	60.49 (60.46)	7.70 (7.61)	12.02 (11.78)
XXXIV	164—167/12 Schmp. 98	n_D^{20} 1.5190	76.8	$C_{11}H_{16}O_3Si$	58.86 (58.89)	7.16 (7.19)	12.52 (12.52)
XXXV	54—56/0.005	—	50.8	$C_{10}H_{18}O_6Si$	45.79 (45.79)	6.77 (6.92)	10.63 (10.71)

^a Zusatz von 7 g $(NH_4)_2SO_4$.

IR (Film): 2920, 2860, 1450 (C—H); 2805 (—O—CH₃); 1250, 855 + 830 (Doppelbande), 790 (Si(CH₃)₂); 1100 (breit), 1070 cm⁻¹ (breit) Si—O—C; ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.88 (s, Si(CH₃)₂), 6.83–6.54 (m, CH₂—O—CH₃); 6.52–6.35 (m, CH₂—O—Si), 6.25–5.85 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 162 (0.2%, M⁺).

2,2-Dimethyl-4-[(ethoxy)methyl]-1,3-dioxa-2-silacyclopentan (XXIX). IR (Film): 2960, 2860, 1400 (C—H); 1250, 855 + 830 (Doppelbande), 790 (Si(CH₃)₂); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si—O—C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.90 (s, Si(CH₃)₂), 8.82 (t, —CH₃_{et}, *J* 6.5 Hz), 7.10–6.15 (m, CH₂—O—CH₂_{et}, CH₂—O—Si), 6.14–5.88 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 176 (0.1%, M⁺), *m/e* 161 (1.7%, (M — CH₃)⁺).

2,2-Dimethyl-4-[(n-propoxy)methyl]-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXX). IR (Film): 2950, 2915, 2860, 1450 (C—H); 1245, 855 + 830 (Doppelbande), 790 (Si(CH₃)₂); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si—O—C); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ 9.84 (s, Si(CH₃)₂), 9.08 (t, —CH₃_{prop}, *J* 6.5 Hz), 8.40 (sextett, C—CH₂_{prop}—C, *J* 6.5 Hz), 6.75–6.40 (m, CH₂—O—CH₂), 6.40–6.20 (m, CH₂—O—Si), 6.19–5.82 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 190 (0.1%, M⁺), *m/e* 175 (0.9%, (M — CH₃)⁺).

2,2-Dimethyl-4-[(n-butoxy)methyl]-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXXI). IR (Film): 2950, 2920, 2855, 1455 + 1445 (Doppelbande) (C—H); 1240, 825, 785 (Si(CH₃)₂); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si—O—C); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ 9.86 (s, Si(CH₃)₂), 9.07 (t, —CH₃_{but}, *J* 6 Hz), 8.94–8.30 (m, CH₂CH₂_{but}), 6.69–6.42 (m, CH₂—O—CH₂), 6.41–6.20 (m, CH₂—O—Si), 6.19–5.90 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 204 (0.05%, M⁺), *m/e* 189 (0.7%, (M — CH₃)⁺).

2,2-Dimethyl-4-[(isobutoxy)methyl]-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXXII). IR (Film): 2945, 2915, 2860, 1455 (C—H); 1250, 830, 790 (Si(CH₃)₂); 1100 cm⁻¹ (breit) (Si—O—C); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ 9.85 (s, Si(CH₃)₂), 9.10 (d, —CH₃_{but}, *J* 6 Hz), 8.15 (septett, —CH_{but}, *J* 6 Hz), 6.78 (d, —OCH₂_{but}, *J* 6 Hz), 6.65–6.15 (m, CH₂—O—i-but, CH₂—O—Si), 6.15–5.75 (m, CH—O—Si); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 204 (0.2%, M⁺), *m/e* 189 (0.4%, (M — CH₃)⁺).

2,2-Dimethyl-4-[(benzyloxy)methyl]-1,3-dioxa-2-silacyclopentan (XXXIII). IR (Film): 3060, 3040 (ar); 2950, 2900, 2850, 1440 (C—H); 1245, 825, 790 (Si(CH₃)₂); 1080 cm⁻¹ (Si—O—C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.90 (s, Si(CH₃)₂), 6.79–6.47 (m, CH₂—O—R), 6.47–6.16 (m, CH₂—O—Si), 6.15–5.79 (m, CH—O—Si), 5.55 (s, —O—CH₂_{benz}), 2.78 (s, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 238 (3%, M⁺).

2,2-Dimethyl-4-[(phenoxy)methyl]-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXXIV). IR (Film): 1590, 1580, 1485 (ar); 3050, 3030, 2950, 2850, 1460, (C—H); 1250, 830, 790, (Si(CH₃)₂); 1130 + 1080 cm⁻¹ (Doppelbande) (Si—O—C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS_{int}): τ 9.85 (s, Si(CH₃)₂), 6.50–5.95 (m, CH₂—O—ph, CH₂—O—Si), 5.95–5.65 (m, CH—O—Si), 3.30–2.60 (m, H_{ar}); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 224 (10%, M⁺).

2,2-Dimethyl-4,5-bis[(ethoxy)carbonyl]-1,3-dioxa-2-sila-cyclopentan (XXXV). ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): τ 9.88 (s, Si(CH₃)₂), 8.70 + 8.68 (t in t, —CH₃_{ester}, *J* 6.5 Hz), 5.86 (quartett, —OCH₂_{ester}, *J* 6.5 Hz), 5.23 (d, —CH—, *J* 11 Hz); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 262 (1.5%, M⁺).

Dank

Für die Aufnahme und Diskussion der IR- und der ^1H -NMR-Spektren sei Herrn Dr. H. Haddad sehr herzlich gedankt. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. G. Schmidtberg für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

Literatur

- 1 L. Birkofer und O. Stuhl, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) C16.
- 2 L. Birkofer und O. Stuhl, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) C1.
- 3 St.D. Brewer und Ch.F. Haber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3888.
- 4 M.G. Voronkov und Yu.P. Romadan, *Khim. Geterosikl. Soedin.*, (1966) 879; *Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Trans.)*, (1966) 671; *Chem. Abstr.*, 67 (1967) 32775.
- 5 F. Kober und W.J. Rühl, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) 57.
- 6 A. Grün und F. Bockisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 41 (1908) 3465.
- 7 G.G. Davies, J.M. Heilbronn und W.M. Owens, *J. Chem. Soc.*, (1930) 2542.
- 8 D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1964, Bd. 2, S. 470–472.
- 9 Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., EIV, 1, 2755–2758, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- 10 J.C. Sowden und H.O.L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3244.
- 11 P.E. Verkade, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 82 (1963) 798.
- 12 A.F. Rosenthal und R.P. Geyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5240.
- 13 T.S. Wheeler und F.G. Willson, *Org. Syn., Coll. Vol. I*, Wiley Interscience, New York, 1941, p. 296.
- 14 *Organikum*, 9. Auflage, S. 441, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1970.
- 15 F.A. Henglein, G. Abelsnes, H. Heneka, K. Lienhard, P. Nakhre und K. Scheinost, *Makromol. Chem.*, 24 (1957) 1.