

Bildung siliciumorganischer Verbindungen. 66. [1]

**(H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und Si-substituierte Derivate**

Von G. FRITZ und E. MATERN

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

*Professor Bertold Reuter zum 60. Geburtstag am 30. Juli 1976 gewidmet*

Inhaltsübersicht. (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** wird durch Umsetzung von (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit LiAlH<sub>4</sub> zugänglich. Bei der Umsetzung von **1** mit Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> ist die SiH-Halogenierung gegenüber der Ringspaltung so stark bevorzugt, daß sich nacheinander alle Verbindungen von 1-Monochlor-1,3-disilacyclobutan bis zum (X<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl, Br) bilden. Die Beständigkeit des 1,3-Disilacyclobutan-gerüsts gegen HBr bzw. Br<sub>2</sub> steigt mit der Elektronegativität der Si-Substituenten. So wird (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> weder von Br<sub>2</sub> noch HBr gespalten. Während z. B. [H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Brom zu [Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> reagiert, bildet es mit HBr das meH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>—SiBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H (me = CH<sub>3</sub>). In [me(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wird der Ring sowohl von Br<sub>2</sub> als auch von HBr gespalten. Es werden die <sup>1</sup>H-, <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren angegeben.

**Formation of Organosilicon Compounds. 66. (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Si-substituted Derivatives**

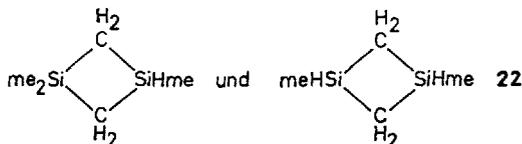
Abstract. (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** is formed in the reaction of (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> with LiAlH<sub>4</sub>. In **1**, the halogenation of the SiH bond is so much preferred compared to the ring cleavage reaction, that **1** reacts with Cl<sub>2</sub> or Br<sub>2</sub> to form successively all compounds from 1-monochlor-1,3-disilacyclobutane to (X<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X = Cl, Br). The stability of the 1,3-disilacyclobutane skeleton towards HBr or Br<sub>2</sub> increases as the electronegativity of the Si-substituents increases. Thus, (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> is cleaved neither by HBr nor by Br<sub>2</sub>, whereas e. g. [H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> reacts to [Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> with Br<sub>2</sub>, but yields meH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>—SiBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H (me = CH<sub>3</sub>) with HBr. In [me(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, the four-membered ring is cleaved by Br<sub>2</sub> as well as by HBr. The <sup>1</sup>H-, <sup>29</sup>Si- and <sup>13</sup>C-n.m.r. data are reported.

Mit den Untersuchungen an instabilen Siliciumverbindungen hat sich das Interesse an 1,3-Disilacyclobutanen erneut belebt [2, 3]. Der Grundkörper der Reihe war bisher nicht bekannt. Es wird jetzt über Bildung und Eigenschaften des (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** und seiner Si-substituierten Derivate berichtet. Der Anlaß zu dieser Untersuchung geht auf Arbeiten am Si-Octachlor-hexasila-asteran Si<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> zurück [4, 5]. Dieses enthält zwei Si—C-Vierringe und läßt sich unter Erhalt des Gerüsts mit LiAlH<sub>4</sub> in das Si—H-haltige Derivat Si<sub>6</sub>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub> überführen, das mit Chlor ohne Spaltung des Gerüsts wieder zur Si-chlorierten Ausgangsverbindung zurückreagiert. Da das Ringgerüst des Si-methylierten 1,3-Disilacyclobutans und einiger weiterer Derivate [6, 7] bekanntlich leicht gespalten wird, sollte mit der Bildung des (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** der Einfluß der Si-Substituenten auf das Gerüst des 1,3-Disilacyclobutans weiter untersucht werden.

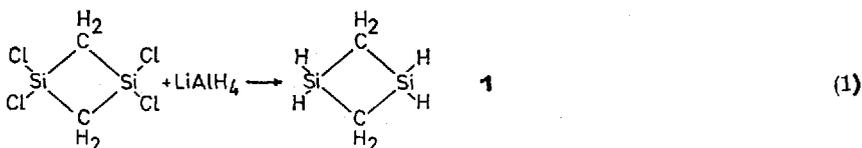
## A. Das (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 1

### 1. Bildung und spektroskopische Untersuchung

Aus den Pyrolyseprodukten des meSiCl<sub>3</sub> (me = CH<sub>3</sub>) wurde durch destillative und gaschromatographische Abtrennung das (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 5 isoliert, das sich in günstigeren Ausbeuten erhalten läßt, wenn man ein Gemisch von (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und meCl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—SiCl<sub>3</sub> pyrolysiert (Pyrolyse in der Gasphase um 720°C) [8]. Die pyrolytische Bildung anderer 1,3-Disilacyclobutane ist schon länger bekannt [9]; so liegen ausführliche Untersuchungen zum (me<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> vor, das zusammen mit geringeren Mengen von



bei der thermischen Zersetzung von Sime<sub>4</sub> und auch aus me<sub>3</sub>SiH entsteht [10]. Si—H-substituierte Carbosilane lassen sich gaschromatographisch bei niedrigen Temperaturen leichter auftrennen als ihre SiCl-haltigen Stammverbindungen. In der Regel bleibt in den Carbosilanen bei der Überführung der SiCl-Gruppen in SiH-Gruppen mit LiAlH<sub>4</sub> das Molekülgerüst erhalten. Diese Erfahrung kann nicht ohne weiteres auf die 1,3-Disilacyclobutane übertragen werden, wie die Spaltung der Si—C-Vierlinge mit LiAlH<sub>4</sub> im Si-hydrierten Asteran Si<sub>6</sub>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub> [4] zeigte und neuere Untersuchungen an Si-substituierten 1,3-Disilacyclobutanen ergeben haben [7, 11]. Wir haben beobachtet, daß sich (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 5 mit LiAlH<sub>4</sub> in das (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 1 überführen läßt nach (1)



Wird die Hydrierung mit einem Überschuß an LiAlH<sub>4</sub> durchgeführt, so ergeben sich Gemische von (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 1 und meH<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—SiH<sub>3</sub>. Umsetzungen im Verhältnis von —SiCl:1/4 LiAlH<sub>4</sub> wie 1:1 in n-Dibutyläther führen nach fraktionierter Kondensation zu nahezu reinem (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Ausbeute 72%).

Im Massenspektrum des (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist hervorzuheben, daß die Bruchstückmasse M—H<sub>2</sub> (M = Molmasse) mit etwa der doppelten Intensität auftritt wie die Molmasse und etwa fünffach stärker ist als das Abbauion M—H, während bei anderen cyclischen SiH-haltigen Carbosilanen die Molmasse M oder M—H dominieren (Tab.1).

Das IR-Spektrum des (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 1 entspricht qualitativ der Erwartung, jedoch sind die Frequenzen von ν<sub>SiH</sub> und ν<sub>CH</sub> um 20 cm<sup>-1</sup> im Vergleich zum (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> nach höheren Wellenzahlen verschoben. Ein analoger Effekt für die SiH-Valenzschwingung im 1-Methyl-1-silacyclobutan wurde von anderen

Tabelle 1 Werte der exakten Massenbestimmung des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ 

exakte Masse	Ion	gemessen	Differenz zur berechneten in ppm
$\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_8$	M	88,016600	1,6
$\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_6$	M--H <sub>2</sub>	86,002004	13,9
$\text{Si}_2\text{CH}$		68,961706	0,3

Relative Intensität der Bruchstücke &gt;10%

m/e	88	87	86	85	81	71	69	59	43	30	28
%	55	19	100	23	11	11	25	15	34	22	61

Autoren berichtet und mit dem verstärkten s-Charakter der SiH-Bindung in Monosilacyclobutan gegenüber ungespannten Verbindungen (z. B.  $\text{R}_3\text{SiH}$ ) begründet [23]. Cyclobutan, Monosilacyclobutan und  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **5** sind nach elektronenbeugungs- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen nicht eben gebaut [12]. Auch im  $(\text{me}_2\text{Ge}-\text{CH}_2)_2$  ist der Vierring abgewinkelt. Eine vergleichende Untersuchung des  $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  ließ keine sichere Zuordnung zur ebenen Struktur mit  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie oder zur abgewinkelten Struktur ( $\text{C}_{2v}$ ) zu [13]. Auch aus dem vorliegenden IR-Spektrum des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** läßt sich keine eindeutige Entscheidung über die Vierringanordnung treffen.

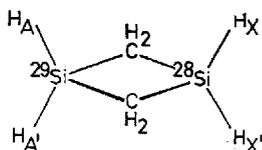
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** zeigt die zu erwartenden beiden Quintetts im SiH-Bereich ( $\tau = 5,33$  ppm) und im CH-Bereich ( $\tau = 9,60$ ) von gleicher Intensität mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{\text{HSiCH}} = 4,5$  Hz. Bereits das Übersichtsspektrum gibt zwei deutliche Hinweise auf ein Disilacyclobutan; die Signale sind auch innerhalb der Multipletts sehr scharf aufgelöst, während in der homologen Verbindung  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  die Quintetts infolge zusätzlicher Fernkopplungen ein etwas verwaschenes Bild ergeben. Zudem erfahren die Resonanzen des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** verglichen mit linearen und ungespannten cyclischen SiH-substituierten Carbosilanen eine deutliche Tieffeldverschiebung, die von SiCl- und Sime-haltigen Disilacyclobutanen bereits bekannt war [8, 6]. Für das SiH-Quintett beträgt sie 0,60 ppm, für das CH-Quintett 0,43 ppm, wenn man  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** und  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  gegenüberstellt. Während die  $^{29}\text{SiH}$ -Satelliten im Protonenspektrum sehr gut zu erkennen sind ( $J_{\text{H}^{29}\text{Si}} = 205$  Hz), mußte zur Bestimmung der direkten  $\text{H}^{13}\text{C}$ -Kopplung erst ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Dies zeigt bei  $\delta = +7,9$  ppm ein Triplett von Quintetts mit den Kopplungskonstanten  $J_{\text{H}^{13}\text{C}} = 124$  Hz und  $J_{\text{HSi}^{13}\text{C}} = 4,4$  Hz.

Aus der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** von  $\delta = +9,8$  ppm berechnet sich eine Tieffeldverschiebung von 1,9 ppm für das Disilacyclobutan **1**. Alle gemessenen Kopplungskonstanten des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** sind größer als die des analogen Sechs-

ringes (Werte in Klammern):  $J_{\text{HSiH}} = 205$  (197) Hz,  $J_{\text{H}_3\text{CH}} = 124$  (115) Hz und  $J_{\text{HSiCH}} = 4,5$  (3,6) Hz. Für  $J_{\text{HSi}^{13}\text{C}} = 4,4$  Hz liegt kein Vergleichswert vor, weil jede der Tripletlinien des (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum durch Einwirkung von Fernkopplungen in ein unübersichtliches Multiplett aufgespalten ist.

Während die Hauptresonanzen des (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** ein übersichtliches Protonen-Spektrum vom A<sub>4</sub>X<sub>4</sub>-Typ bilden, gehorchen die Satellitenspektren der 1,3-Disilacyclobutane einem komplizierteren Aufspaltungsschema höherer Ordnung. Deshalb läßt sich nicht nur aus den Zahlenwerten für chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten, sondern auch aus dem Kopplungsschema ein sicherer Hinweis auf die Vierringstruktur ableiten.

Bei den Verbindungen (R<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> muß für die <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>-Satelliten und im vorliegenden Fall von R = H auch für die <sup>29</sup>SiH<sub>2</sub>-Satelliten (hier nach Entkopplung der an Si bzw. an C gebundenen Protonen) ein AA'BB'X-Teilspektrum auftreten. Dabei stellen die Satelliten jeweils den AA'-Teil des Spektrums dar, während der BB'-Teil unter dem prozentual weitaus vorherrschenden Signal der Resonanz der <sup>13</sup>C- bzw. <sup>29</sup>Si-isotopenfreien Verbindung verborgen liegt. Bereits 1962 war für die <sup>13</sup>CH<sub>2</sub>-Satelliten des (me<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> eine Analyse auf der Grundlage der AA'XX'-Näherung durchgeführt worden. Angelehnt an dieses Verfahren [6, 14] wurden beim (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** die <sup>29</sup>SiH-Satelliten untersucht, denn erstens ist durch die größere Kopplungskonstante  $J_{\text{HSiH}}$  die Bedingung der AA'XX'-Näherung besser erfüllt und zweitens begünstigt die größere natürliche Häufigkeit des <sup>29</sup>Si-Isotops die Vermessung dieser Satelliten. In einem Doppelresonanzexperiment läßt sich der AA'-Teil des Satellitenspektrums rein beobachten. Er weist annähernd eine Tripletstruktur mit den Intensitäten 1:1:1 sowie einige schwach angedeutete Linien auf.



$$J_{\text{HSiH}} = J_{\text{AA}'} = J_{\text{XX}'} \quad J_{\text{trans}} = J_{\text{AX}'} = J_{\text{A}'\text{X}} \quad J_{\text{cis}} = J_{\text{AX}} = J_{\text{A}'\text{X}'}$$

Folgende Größen charakterisieren das <sup>29</sup>SiH-Satellitenspektrum des (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1**:  $J_{\text{HSiH}} = 2,85 \pm 0,2$  Hz,  $J_{\text{trans}} = 2,1$  Hz und  $J_{\text{cis}} = 0,9$  Hz. Ein mit diesem Parametersatz berechnetes Spektrum zeigt befriedigende Übereinstimmung mit dem gemessenen, CH-entkoppelten Satellitenspektrum.

## 2. Die chemischen Eigenschaften des (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1**

Die chemischen Eigenschaften des (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** werden durch typische Reaktionen der SiH-Gruppe (z. B. R<sub>3</sub>SiH + X<sub>2</sub> → R<sub>3</sub>SiX + HX) und die Neigung der Disilacyclobutane zu Ringspaltungsreaktionen bestimmt.

Unverdünntes (H<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** reagiert bei -30°C beim Einleiten eines Gasstromes von Cl<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (~1:1) unter heftiger Explosion. Tropft man dagegen im

Tabelle 2  $^1\text{H-NMR}$ -Daten Si-substituierter 1,3-Disilacyclobutane

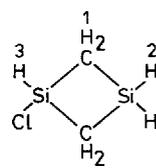
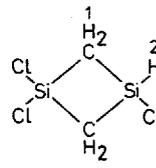
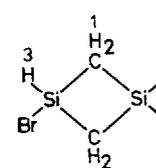
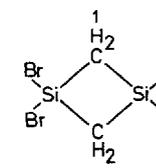
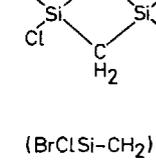
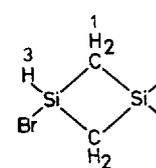
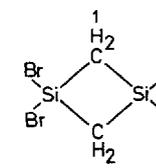
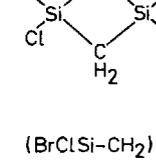
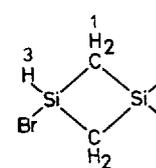
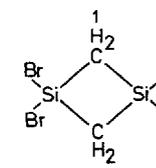
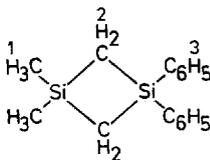
Nr.	Verbindung	$\tau$ [ppm] $\pm$ 0,02; J [Hz] $\pm$ 0,02
1	$(\text{H}_2\text{Si}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2)_2$ 	$\tau_1 = 9,60$ (5) $\tau_2 = 5,33$ (5) $J_{\text{HSiCH}} = 4,5$ $J_{29}\text{SiH}_2 = 205$ $J_{29}\text{SiCH}_2 = 7,2$ $J_{13}\text{CH}_2 = 124$ $J_{13}\text{CSiCH}_2 = 4,4$
2		$\tau_1 = 9,12$ $\tau_2 = 5,50$ $\tau_3 = 4,50$
3	$(\text{HClSi}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2)_2$ 	$\tau_1 = 8,75$ $\tau_2 = 4,38$
4		$\tau_1 = 8,40$ $\tau_2 = 4,33$
5	$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ 	$\tau = 8,11$ $J_{29}\text{SiCH}_2 = 9,0$
6		$\tau_1 = 9,02$ $\tau_2 = 5,43$ $\tau_3 = 4,50$
7	$(\text{HBrSi}-\text{CH}_2)_2$ 	$\tau_1 = 8,48$ $\tau_2 = 4,32$
8		$\tau_1 = 7,97$ $\tau_2 = 4,32$
9		$\tau = 7,98$ $J_{29}\text{SiCH}_2 = 9,0$
10	$(\text{BrClSi}-\text{CH}_2)_2$ 	$\tau = 7,83$ und $7,86$ (cis und trans)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

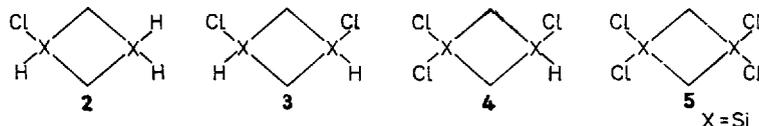
Nr.	Verbindung	$\tau$ [ppm] $\pm$ 0,02; J [Hz] $\pm$ 0,02		
11		$\tau = 7,71$	$J_{29}\text{SiCH}_2 = 9,0$	
12	(Br <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$\tau = 7,57$	$J_{29}\text{SiCH}_2 = 8,9$	
13		$\tau_1 = 8,95$	$\tau_2 = 2,80$ (M)	$J_{29}\text{SiCH}_2 = 6,3$
14		$\tau = 8,57$	$\tau_2 = 2,75$ (M)	
15		$\tau_1 = 8,28$	$\tau_2 = 2,75$ (M)	$J_{29}\text{SiCH}_2 = 7,3$
16		$\tau_1 = 9,08$ (2)	$\tau_2 = 4,72$ (5)	$\tau_3 = 2,85$ (M)
$J_{1,2} = 4,3$				
17		$\tau_1 = 9,32$ (3)	$\tau_2 = 4,65$ (5)	$\tau_3 = 2,80$ (M)
$J_{1,2} = 4,1$				
18		$\tau_1 = 9,80$	$\tau_2 = 9,70$	$\tau_3 = 9,57$
$\tau_4 = 2,80$ (M)				
19		$\tau_1 = 9,58$	$\tau_2 = 9,47$	$\tau_3 = 2,77$ (M)
20		$\tau_1 = 9,53$	$\tau_2 = 9,13$	$\tau_3 = 2,83$ (M)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\tau$ [ppm] $\pm$ 0,02; J [Hz] $\pm$ 0,02		
21		$\tau_1 = 9,73$	$\tau_2 = 9,47$	$\tau_3 = 2,80$ (M)
22	$[\text{H}(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2]_2$	$\tau_1 = 9,79$ $J_{1,2} = 3,8$	$\tau_2 = 9,63$ $J_{2,3} = 3,4$	$\tau_3 = 5,30$
23	$[\text{Br}(\text{CH}_3)\text{Si}-\text{CH}_2]_2$	$\tau_1 = 9,17$	$\tau_2 = 8,77$	

M = komplexes Multiplett TMS innerer Standard Die Verbindungen wurden in  $\text{CCl}_4$  vermessen.

NMR-Röhrchen bei  $-10^\circ\text{C}$  bis  $-15^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  1 in  $\text{CCl}_4$  eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von  $\text{Cl}_2$  in  $\text{CCl}_4$ , so lassen sich stufenweise alle Chlorierungsstufen 2 bis 5 im Protonenspektrum nachweisen, ohne daß die Halogenspaltung des Ringes einen Wert von 1,5% überschreitet.



Ebenso eindeutig läßt sich die Reihe der zunehmend SiBr-substituierten Disilacyclobutane 6, 7, 8, 12 darstellen, und auch die gemischt halogenierten Derivate (Cl, Br) 9, 10, 11 sind durch Umsetzung der Verbindungen 2, 3, 4 mit Brom in  $\text{CCl}_4$  zugänglich.

Tab. 2 der Kernresonanzdaten zeigt bei den Si-Cl- wie bei den Si-Br-substituierten Ringen eine auffallend scharfe Beziehung der chemischen Verschiebungen beim Halogenaustausch, die bereits bekannt ist [15]; sie zeigt außerdem eine deutliche Tieffeldverschiebung der SiH- und CH-Resonanzen der Disilacyclobutane im Vergleich zu den homologen Trisilacyclohexanen.

Setzt man  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  1 mit HBr um, so verläuft die Reaktion quantitativ unter Ringspaltung. Das entstehende  $\text{BrH}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{me}$  wurde NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch eindeutig identifiziert, wobei zusätzlich die schrittweise Bromierung der restlichen SiH-Gruppen bis zum  $\text{Br}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiBr}_2\text{me}$  die Zuordnung bestätigt.

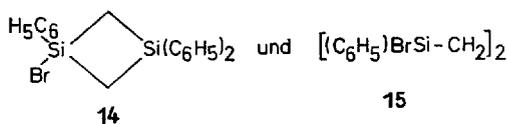
### B. Si-substituierte 1,3-Disilacyclobutane

Das chemische Verhalten der 1,3-Disilacyclobutane wird durch die Si-Substituenten bestimmt. So läßt sich  $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  leicht mit  $\text{Br}_2$  oder HBr spalten [6], während  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  5 gegen beide beständig ist [8]. Beim  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  1

erfolgt mit Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> die Si—H-Halogenierung und damit Ringstabilisierung schneller als die Ringspaltung. Eine weitere Kenntnis dieser Verhältnisse setzt die systematische Untersuchung der 1,3-Disilacyclobutane in Abhängigkeit von den Si-Substituenten voraus.

Der einfachste Weg zu geeigneten Derivaten sollte sich vom (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **5** aus bieten, das uns in beschränktem Maße aus den Pyrolysen des meSiCl<sub>3</sub>, (Cl<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und Cl<sub>3</sub>Si—CH<sub>2</sub>—SiCl<sub>2</sub>me [8] zur Verfügung stand. Es läßt sich mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr erwartungsgemäß in [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** überführen, Smp. 129—131 °C. Die Bildung von (Cl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **5** aus Cl<sub>3</sub>Si—CH<sub>2</sub>Cl und Mg wird zwar beschrieben [16] und eine Ausbeute bis zu 10% angegeben. Dies konnten wir jedoch nicht bestätigen. Es war auch nicht möglich, die Bildung von (meClSi—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aus meCl<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>Br mit Mg zu erreichen. Da die Synthese des (me<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> aus me<sub>2</sub>ClSi—CH<sub>2</sub>Cl und Mg ohne Schwierigkeiten durchzuführen ist [17], wurde vorgesehen, die Si-Phenylgruppe als Schutzgruppe bei der Synthese zu verwenden [18] und somit Si-phenylierte 1,3-Disilacyclobutane aufzubauen. Im nächsten Schritt war die Spaltung des [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** mit Br<sub>2</sub> zu untersuchen um festzustellen, ob die Si-Phenylspaltung oder die Ringöffnung der erste Reaktionsschritt ist und ob somit SiBr-haltige 1,3-Disilacyclobutane zu erhalten sind. Von diesen aus würden alle weiteren Derivate zugänglich.

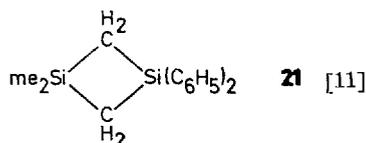
Die Synthese des [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>ClSi—CH<sub>2</sub>Cl und Mg ist bereits beschrieben [16], und die neueren Ergebnisse [11] sind identisch mit unseren. Die Umsetzung von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** mit HBr führt sofort unter Ringspaltung zum Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>me. Mit Brom in äquimolaren Mengen ergibt sich ein Gemisch, das neben wenig Ausgangsverbinding noch



enthält. Erst mit der doppelten Menge Br<sub>2</sub> läßt sich die reine Verbindung **15** herstellen. In beiden Fällen tritt zu Beginn der Reaktion in geringerem Umfang Ringspaltung ein, was bei den Si-bromierten Derivaten nicht mehr der Fall ist. Mit der Bildung von [Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **15** ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen älterer Untersuchungen zur Si-Phenylspaltung [19] die Einführung negativer Gruppen am Si-Atom soweit fortgeschritten, daß die weitere Si-Phenylspaltung ausbleibt. Es tritt aber auch keine Ringspaltung ein.

Entsprechend läßt sich das [me(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **19** synthetisieren [16]. Hier ist bereits die Ringspaltung gegenüber der Si-Phenylspaltung begünstigt, so daß sich mit Br<sub>2</sub> das Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)meSi—CH<sub>2</sub>—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)me—CH<sub>2</sub>Br bildet. Die Grenzen der Synthese und der Si-Phenylspaltung zur Bildung Si-funktioneller 1,3-Disilacyclobutane werden noch durch folgende Beispiele verdeutlicht: BrH<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>Cl läßt sich mit Mg nicht mehr in das (H<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **1** überführen, aber (HmeSi—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **22** wird noch über die Umsetzung von BrmeHSi—CH<sub>2</sub>Br mit Mg zugänglich und

ist auch noch zum  $(\text{BrmeSi}-\text{CH}_2)_2$  zu bromieren.



ist aus  $\text{Brme}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{Mg}$  zu erhalten, aber hier ist bei der Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  die Ringspaltung die einzige Reaktion.

Nach ihrem Verhalten gegen  $\text{HBr}$  und  $\text{Br}_2$  lassen sich die 1,3-Disilacyclobutane in verschiedene Gruppen einteilen (Tab. 3). Bei stark elektronegativ Si-substitu-

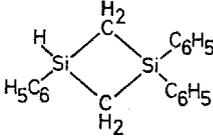
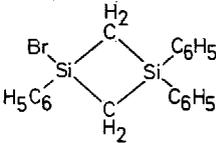
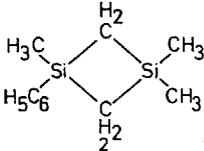
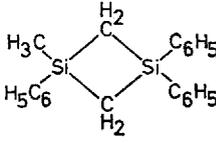
Tabelle 3 Verhalten der 1,3-Disilacyclobutane gegen  $\text{Br}_2$  und  $\text{HBr}$

Gruppe	Verbindung	Reaktion mit $\text{HBr}$	Reaktion mit Brom
1	$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ <b>1</b> $(\text{Br}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ <b>8</b> $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BrSi}-\text{CH}_2]_2$ <b>7</b> $(\text{meBrSi}-\text{CH}_2)_2$ <b>23</b>	keine	keine
2	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_2$ <b>13</b> $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ <b>1</b> $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HSi}-\text{CH}_2]_2$ <b>17</b> $(\text{meHSi}-\text{CH}_2)_2$ <b>22</b>	Ringspaltung	keine Ringspaltung Si-Substitution
3	$[\text{me}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_2$ <b>19</b> $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$	Ringspaltung	Ringspaltung

ierten Vertretern bleibt die Ringspaltung überhaupt aus (Gruppe 1). In Gruppe 2 erfolgt mit  $\text{HBr}$  die Ringspaltung, während mit  $\text{Br}_2$  die Substitution am Si-Atom eintritt. In Gruppe 3 ist die Ringspaltung die primäre Reaktion.

In der Ringspannung liegt ein wichtiger Grund für die Neigung der 1,3-Disilacyclobutane zur Spaltung, da ungespannte Verbindungen wie  $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  oder lineare Carbosilane dieser Reaktion nicht unterliegen. Die Bindungspolarisierung (+) (-)  $\text{Si}-\text{C}$  ist die weitere Ursache, denn die sich so unterschiedlich verhaltenden Verbindungen wie  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **5** (beständig gegen  $\text{Br}_2$ ) und  $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  (leicht zu spalten mit  $\text{Br}_2$ ) haben die gleiche Molekülgeometrie. Stark elektronenziehende Substituenten am Si-Atom werden die Polarisierung der  $\text{Si}-\text{C}$ -Bindung vermindern und so einen nucleophilen (am Si) bzw. elektrophilen (am C) Angriff erschweren. Ein nucleophiler Angriff am Si-Atom des  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **5**, der über einen pentakoordinierten Übergangszustand verlaufen sollte, findet statt, führt aber nicht zur Ringspaltung, sondern bei längerer Einwirkung von  $\text{Br}_2$  in geringem Maße zu einem Halogenaustausch bis zum  $(\text{BrClSi}-\text{CH}_2)_2$  **10**. Elektronegative Si-Substituenten festigen dieses Vierringsystem. Das Verhalten der Si-H-haltigen Vierringe im Si-Asteran  $\text{Si}_6\text{C}_6\text{H}_{16}$  gegen  $\text{Cl}_2$  entspricht also dem Verhalten des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1**.

Tabelle 4 <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der 1,3-Disilacyclobutane

Nr.	Verbindung	δ <sup>13</sup> C [ppm]	δ <sup>29</sup> Si [ppm]
1	(H <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = +7,9	SiH <sub>2</sub> = + 8,3
17	[H(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = +1,3	SiH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = - 5,8
16		CH <sub>2</sub> = -0,2	SiH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = - 3,7 Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> = -16,8
13	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = -1,3	Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> = -14,0
14		CH <sub>2</sub> = -3,7	SiBr(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = -30,4 Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> = -10,5
15	[Br(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = -9,6 CH <sub>3</sub> = -2,8 CH <sub>2</sub> = -3,7	SiBr(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = -27,7 Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = -22,1
18			Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = -26,5 Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = -18,8
19	[(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> = -0,6 CH <sub>2</sub> = -1,7	Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = -17,8 u. -18,1 cis u. trans
20		CH <sub>3</sub> = -0,6 CH <sub>2</sub> = -1,3	Si(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) = -18,3 Si(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> = -13,1
	[(CH <sub>3</sub> )ClSi-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> = -11,6 CH <sub>2</sub> = -12,6	
23	[(CH <sub>3</sub> )BrSi-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		SiBr(CH <sub>3</sub> ) = -22,6
5	[Cl <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>		SiCl <sub>2</sub> = -32,1

Die Phenyl-Gruppen besitzen in allen Verbindungen gleiche chemische Verschiebung δ <sup>13</sup>C: -127,3 ppm (Int. = 2), -134,0 (2), -129,0 (1) und -132,5 (1). Alle Werte für δ <sup>13</sup>C wurden gegen CCl<sub>4</sub> als äußeren Standard gemessen und auf die in der Literatur verbreitetste Skala mit δ (TMS) = 0 ppm ( $\triangleq$  δ (CCl<sub>4</sub>) = -95,99 ppm) umgerechnet [22]. Signale bei höherem Feld als TMS erhalten das positive Vorzeichen, ebenso in der <sup>29</sup>Si-NMR-Skala, in der Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS) als Bezugswert (δ = 0 ppm) dient.

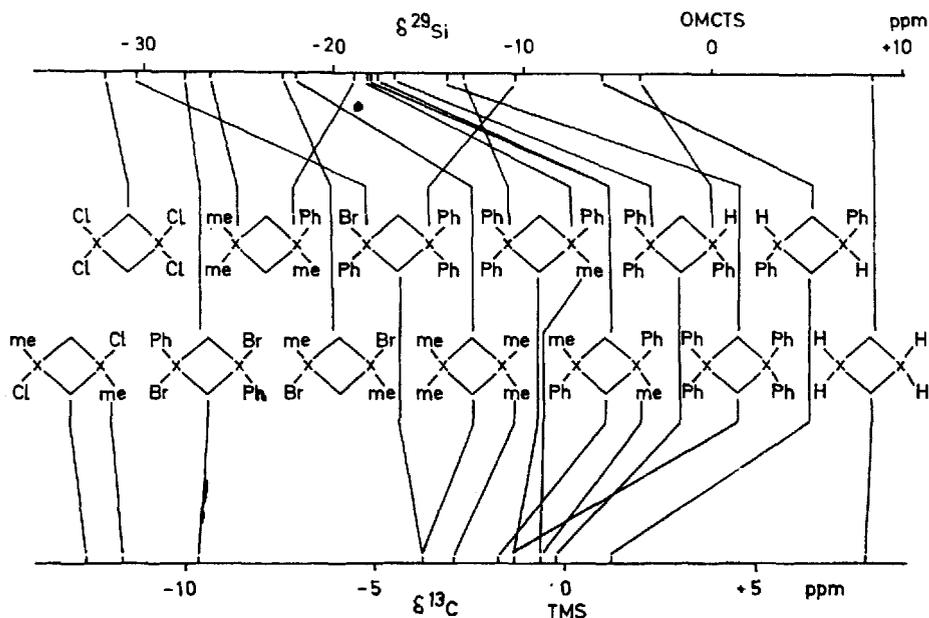


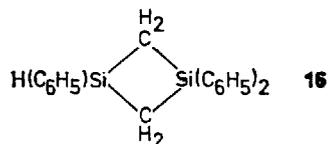
Abb.1 Darstellung und Vergleich der  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte der 1,3-Disilacyclobutane  $x = \text{Si}$ ,  $\text{me} = \text{CH}_3$ ,  $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$

In Tab.4 sind die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der 1,3-Disilacyclobutane zusammengestellt. Für die Abschirmung des Ring-C-Atoms ergibt sich folgende Reihe (Abb.1): bei höchstem Feld  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1**, dann  $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{CH}_2]_2$  **17**,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_2$  **13**,  $[\text{me}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{CH}_2]_2$  **11**,  $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ ,  $[\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}_2-\text{CH}_2]$  **15** und bei tiefstem Feld  $(\text{ClmeSi}-\text{CH}_2)_2$ . Der Vergleich mit  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$  ( $\delta^{13}\text{C} = 9,8$  ppm [21]) zeigt, daß die Resonanz des  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** nach tieferem Feld verschoben ist. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzen überspannen einen wesentlich größer Bereich als die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen, weil der Austausch eines Substituenten am Si-Atom dieses stärker beeinflußt als das entferntere C-Atom. Nach der chemischen Verschiebung der Si-Atome ergibt sich für die 1,3-Disilacyclobutane die gleiche Reihenfolge wie aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten. Diese Reihe folgt aber nicht dem Gang der relativen Elektronegativitäten der Si-Substituenten der 1,3-Disilacyclobutane. Die wenigen bekannten  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der 1,3,5-Trisilacyclohexane ordnen sich nach der gleichen Reihenfolge [20, 21]. Mit Ausnahme des  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **5** treten auch hier die Resonanzen der 1,3-Disilacyclobutane bei tieferem Feld auf als die der 1,3,5-Trisilacyclohexane  $[(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3]$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = -39,0$  ppm].

Nur selten verhalten sich die Zahlen für die chemische Verschiebung so exakt linear wie bei der Gruppe  $(\text{me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ ,  $[\text{me}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{CH}_2]_2$  **19** und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_2$  **13** ( $\delta^{29}\text{Si} = -22, -18, -14$  ppm). Versucht man jedoch, die chemischen Verschiebungen der an beiden Si-Atomen unterschiedlich substituierten 1,3-Disilacyclobutane durch Vergleich mit den Nachbarverbindungen vorauszusagen, so

ergibt sich eine zunächst nicht zu deutende Beobachtung; z. B. haben [H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **17** und [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** die chemische Verschiebung  $\delta^{29}\text{Si} = -5,8$

bzw.  $-14$  ppm. Man könnte vermuten, daß



für seine Si-Atome auch diese oder zwei dichter beieinanderliegende Werte aufweist, sofern das entferntere Si-Atom noch durch die Substitution des anderen beeinflußt wird. Solche weitreichende Einflüsse treten tatsächlich auf, wirken jedoch gerade entgegengesetzt. Die Verbindung **16** ist durch die chemische Verschiebungen  $\delta^{29}\text{Si} = -3,7$  ppm und  $-16,8$  ppm gekennzeichnet. Diese Beobachtung trifft mit gleicher Deutlichkeit für alle aus Tab. 4 konstruierbaren Gruppen von 1,3-Disilacyclobutanen des Typs (XYSi—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (X<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und X—Si—CH<sub>2</sub>—SiX<sub>2</sub> zu.

Tabelle 5 Kopplungskonstanten  $J_{\text{SiCH}_2}$  der 1,3-Disilacyclobutane in Hz

(Cl <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>5</b>	9,0	(H <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>1</b>	7,2
(Br <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <b>13</b>	8,9	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>13</b>	6,3
[Br(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Si—CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>15</b>	7,3	(me <sub>2</sub> Si—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6,2

Tabelle 6 Exakte Massenbestimmung

Verbindung	exakte Masse	gemessen	Differenz zur berechneten in ppm	Verbindung	exakte Masse	gemessen	Differenz zur berechneten in ppm	
[Cl(CH <sub>3</sub> )Si—CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Si <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	183,97010	1,5	<b>17</b>	Si <sub>2</sub> C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	240,07874	1,3	
	Si <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	168,94607	1,6		Si <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>15</sub>	239,07155	1,3	
	M—CH <sub>3</sub>				M—H			
	Si <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>37</sup> Cl	149,00110	1,0		Si <sub>2</sub> C <sub>13</sub> H <sub>13</sub>	225,05509	2,2	
	M—Cl			M—CH <sub>3</sub>				
<b>13</b>	Si <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>24</sub>	392,14124	1,0	<b>18</b>	Si <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>	191,07148	1,3	
	Si <sub>2</sub> C <sub>25</sub> H <sub>21</sub>	377,11744	1,9		M—CH <sub>3</sub>			
	M—CH <sub>3</sub>				Si <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	176,04896	6,9	
	Si <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> <sup>1/2</sup>	157,04751	1,0		M—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			
<b>14</b>	Si <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> <sup>79</sup> Br	294,02131	1,1	<b>19</b>	Si <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>	268,11077	1,5	
	Si <sub>2</sub> C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> <sup>81</sup> Br	306,01924	1,0		Si <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>17</sub>	253,08716	1,1	
	Si <sub>2</sub> C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> <sup>79</sup> Br	378,99702	0,9		M—CH <sub>3</sub>			
	M—CH <sub>3</sub>				Si <sub>2</sub> C <sub>11</sub> H <sub>13</sub>	237,05583	1,1	
	Si <sub>2</sub> C <sub>20</sub> H <sub>19</sub>	315,10293	1,3		M—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			
	M—Br							
<b>15</b>	Si <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> <sup>79</sup> Br <sub>2</sub>	395,89855	3,8					
	Si <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> <sup>79</sup> Br <sup>81</sup> Br	397,89782	1,0					
	Si <sub>2</sub> C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> <sup>79</sup> Br <sup>81</sup> Br	382,87516	1,6					
	M—CH <sub>3</sub>							
	Si <sub>2</sub> C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> <sup>79</sup> Br	316,98177	0,1					
	M—Br							

In einer vorausgehenden Arbeit führte die Auswertung von zunehmend elektronegativer Si-substituierter Carbosilanen zu der Annahme, daß die Kopplungskonstante  $J^{29}\text{SiCH}$  um so größer ist, je unpolarer die Si—C-Bindung des Molekülgerüsts wird [8]. Die jetzt vorliegenden experimentellen Daten (Tab. 5) bestätigen dies. Die Anordnung der 1,3-Disilacyclobutane in Tab. 5 entspricht der Reihenfolge der abnehmenden Ringstabilität in Tab. 3.

### C. Experimentelle Einzelheiten

1. Darstellung von  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1**: Eine Suspension von 0,544 g  $\text{LiAlH}_4$  (14,3 mMol) in 75 ml n-Dibutyläther wurde innerhalb von 30 Min. unter gründlichem Rühren zu einer eisgekühlten Lösung von 3,23 g  $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **5** (14,3 mMol) in 75 ml n-Dibutyläther zugetropft. Dann wurde das Eisbad entfernt, weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und schließlich die flüchtigen Anteile aus dem Reaktionskolben in eine Fraktionierungsapparatur einkondensiert. Durch mehrfaches Kondensieren durch ein Kühlbad mit  $-45^\circ\text{C}$  wurde der noch vorhandene n-Dibutyläther abgetrennt. Erhalten wurden 0,907 g von **1** (10,3 mMol, 72%), das einem integrierten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge noch knapp 5%  $\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{me}$  enthielt. Als Mittelwert mehrerer Molgewichtsbestimmungen wurden erhalten:  $\text{MG} = 88,1$ ; ber. 88,2. Der Siedepunkt der Substanz wurde aus der gaschromatographischen Retention zu  $\text{Kp.}^{760} = 57 \pm 2^\circ\text{C}$  abgeschätzt.

2. Die Halogenierung von  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$ : Die Halogenierung von **1** wurde im NMR-Röhrchen durchgeführt und durch wiederholte  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen kontrolliert. Bei  $-10$  bis  $-15^\circ\text{C}$  (Lichtausschluß) wurde zu einer Lösung von **1** in  $\text{CCl}_4$  tropfenweise eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von  $\text{Cl}_2$  in  $\text{CCl}_4$  gegeben. Analog erfolgte die Bromierung von **1** mit einer verdünnten Lösung von  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$ . Zur Überführung der  $\text{SiHBr}$ - in  $\text{SiBr}_2$ -Gruppen wurde das NMR-Röhrchen nach Zugabe von Brom etwa 12 Std. bei  $50^\circ\text{C}$  gehalten. Die gemischt halogenierten 1,3-Disilacyclobutane **9**, **10**, **11** wurden aus den teilchlorierten Verbindungen **2**, **3**, **4** mit einem  $\text{Br}_2$ -Überschuß hergestellt.

3. Die Umsetzung von  $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **1** mit  $\text{HBr}$ : Eine Lösung von 31 mg von **1** (0,35 mMol) in 1 ml  $\text{CCl}_4$  wurde in eine Ampulle pipettiert, 5 mMol  $\text{HBr}$  einkondensiert (flüss.  $\text{N}_2$ ) und abgeschmolzen; anschließend innerhalb 48 Std. von  $-78^\circ\text{C}$  auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Öffnen der Ampulle wurde der  $\text{HBr}$ -Überschuß im  $\text{N}_2$ -Strom abgeblasen und das Reaktionsprodukt mit dem  $\text{CCl}_4$  in ein NMR-Röhrchen kondensiert. Nach durchgeführter Messung wurde das  $\text{BrH}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{me}$  bis zum  $\text{Br}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiBr}_2\text{me}$  bromiert.

4. Ringschlußreaktionen  $(\text{meC}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **19**: 10 g  $\text{Mg}$  (0,4 Mol) wurden in Äther suspendiert und eine ätherische Lösung von 62,5 g  $\text{me}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{ClSi}-\text{CH}_2\text{Br}$  zugetropft, Gesamtmenge des Äthers 400 ml, Zutropfzeit 2 Std. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 5 Std. am Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wurden 12,5 g  $(\text{meC}_6\text{H}_5\text{Si}-\text{CH}_2)_2$  **11** isoliert, Ausbeute 37,5%.

$(\text{HmeSi}-\text{CH}_2)_2$  **22**: 1,6 g  $\text{Mg}$  (66 mMol) wurden in 10 ml Äther suspendiert und 12,2 g  $\text{BrmeHSi}-\text{CH}_2\text{Br}$  (56 mMol) in 50 ml Äther innerhalb von 3 Std. zugetropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 18 Std. bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abtrennen des Lösungsmittels und Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wurden 2,2 g eines Gemisches der Verbindungen  $\text{Hme}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}_2\text{me}$ ,  $\text{Hme}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiHmeBr}$ ,  $(\text{HmeSi}-\text{CH}_2)_3$  und  $(\text{HmeSi}-\text{CH}_2)_2$  **22** erhalten. Durch gaschromatographische Trennung (Silicongummi auf Silicagel SE 52, Perkin-Elmer 600 012) wurde Verbindung **22** isoliert.

$\text{me}_2\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  **21**: Zu 0,3 g  $\text{Mg}$  (12,3 mMol), suspendiert in 5 ml Äther, wurde bei  $20^\circ\text{C}$  in 30 Min. eine Lösung von 1,4 g  $\text{Brme}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  (3,1 mMol) in 10 ml Äther zugetropft. Es wurde 4 Std. am Rückfluß erhitzt, weitere 18 Std. bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt und nach Abfiltrieren des  $\text{Mg}$ -Halogenids durch Kondensation aufgearbeitet. 0,4 g **21** (47%) wurden isoliert.

5. Umsetzungen der 1,3-Disilacyclobutane mit Br<sub>2</sub>. Umsetzung von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** mit Br<sub>2</sub> zur Abspaltung der Schutzgruppe: Zur gut gerührten Lösung von **13** (etwa 3–5 ml CCl<sub>4</sub> pro g **13**) wurde bei –15 bis –18°C tropfenweise die mit CCl<sub>4</sub> auf das fünffache Volumen verdünnte Menge Br<sub>2</sub> gegeben. Danach wurde das Eis-Salz-Bad entfernt, etwa 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das restliche Br<sub>2</sub>, das gebildete Brombenzol und das Lösungsmittel abkondensiert. Der verbleibende Rückstand wurde ohne weitere Reinigung für Hydrierungen und Methylierungen eingesetzt.

Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si<math display="block">\begin{array}{c} \diagup \text{CH}\_2 \\ \diagdown \text{CH}\_2 \end{array} \text{Si}(C\_6H\_5)\_2 **14**: Aus 2 g **13** (5,1 mMol) wurde mit 0,85 g Br<sub>2</sub> (5,3 mMol) ein Gemisch (2 g) von **13**, **14** und **15** im Verhältnis 1:5:2 erhalten.

[Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **15**: 1,7 g **15** (86%) wurden aus der Umsetzung von 2 g **13** (5,1 mMol) mit 1,7 g Br<sub>2</sub> (10,6 mMol) isoliert.

H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si<math display="block">\begin{array}{c} \diagup \text{CH}\_2 \\ \diagdown \text{CH}\_2 \end{array} \text{Si}(C\_6H\_5)\_2 **16**: Das Reaktionsprodukt von 8,5 g **13** (21,7 mMol) und 3,5 g Br<sub>2</sub> (21,9 mMol) wurde in 30 ml Äther aufgenommen und bei 0°C zu 0,3 g LiAlH<sub>4</sub> (7,9 mMol) in 50 ml Äther getropft. Es wurde 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt und hydrolytisch aufgearbeitet. Nach zweimaliger Kondensation wurden 3,4 g eines Gemisches isoliert, das Verbindung **16** zu 49% enthielt.

meC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si<math display="block">\begin{array}{c} \diagup \text{CH}\_2 \\ \diagdown \text{CH}\_2 \end{array} \text{Si}(C\_6H\_5)\_2 **20**: Das Reaktionsprodukt von 9,8 g **13** (25 mMol) und 4 g Br<sub>2</sub> (25 mMol) wurde in 50 ml Äther gelöst und bei 20°C zu 33 mMol meMgCl (aus 0,8 g Mg) zugetropft. Es wurde weitere 18 Std. lang gerührt, hydrolytisch aufgearbeitet und durch Kondensation eine Fraktion von 4,7 g erhalten, die Verbindung **20** zu 57% enthielt.

[H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **17**: Das Reaktionsprodukt von 5 g **13** (12,8 mMol) und 8,2 g Br<sub>2</sub> (51 mMol) wurde in 30 ml Äther gelöst und bei 0°C zu 0,3 g LiAlH<sub>4</sub> (7,9 mMol) in 50 ml Äther zugetropft. Bei 20°C wurde noch 18 Std. gerührt, hydrolytisch aufgearbeitet und durch fraktionierte Kondensation 1,4 g **17** (46%) isoliert.

(meC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si—CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> **19**: Das Reaktionsprodukt von 5,5 g **13** (14 mMol) und 5 g Br<sub>2</sub> (31,3 mMol) wurde in 30 ml Äther gelöst und bei 20°C zu 42 mMol meMgCl (1,02 g Mg; 50 ml Äther) getropft. Nach 42 Std. Rühren wurde der Äther abdestilliert, mit Pentan aufgenommen, die Mg-Halogenide abfiltriert und das Filtrat durch fraktionierte Kondensation aufgetrennt. Es wurden 2,3 g **19** (61%) erhalten.

6. Umsetzung der 1,3-Disilacyclobutane mit HBr. Das 1,3-Disilacyclobutan wurde in 2 ml CCl<sub>4</sub> gelöst, in eine Ampulle pipettiert, mit flüssigem Stickstoff eingefroren und darauf die im Gaskölbchen abgemessene Menge HBr kondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen und in ein Bad von –78°C gestellt, das sich in 2 Tagen auf 20°C erwärmt. Die Ampulle wurde geöffnet, CCl<sub>4</sub> und überschüssiges HBr abkondensiert und das verbleibende Produkt spektroskopisch untersucht.

[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **13** + HBr im Verhältnis 1:4,4. Aus 80 mg **13** (0,2 mMol) und 0,9 Mol HBr wurde ein Gemisch von Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>me (~75%) und Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—SiBr(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)me (~25%) erhalten.

Im Verhältnis 1:1,1. 85 mg **13** (0,22 mMol) ergeben mit 0,28 mMol HBr quantitativ Br(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>me.

[H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **17** + HBr im Verhältnis 1:2,3. 240 mg **17** (1,0 mMol) und 2,3 mMol HBr lieferten quantitativ H(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)BrSi—CH<sub>2</sub>—SiHBrme.

[me(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Si—CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **19** + HBr im Verhältnis 1:2,4. Aus 300 mg **19** (1,12 mMol) und 2,7 mMol HBr ergab sich quantitativ Brme<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—Sime(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Br.

Im Verhältnis 1:1,1. Die Umsetzung von 1,16 g **19** (4,3 mMol) mit 4,7 mMol HBr verlief quantitativ zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>me<sub>2</sub>Si—CH<sub>2</sub>—Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)meBr.

Herrn Dr. SCHEER haben wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen, Herrn DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau ODENWALD für die Unterstützung bei der präparativen Arbeit zu danken.

## Literatur

- [1] Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **424**, 305 (1976); Mitteilung 65: G. FRITZ u. U. FINKE, Z. anorg. allg. Chem., **424**, 238 (1976).
- [2] L. E. GUSELNIKOV u. N. S. NAMETKIN, Usp. Khim. **43**, 1317 (1974).
- [3] R. DAMRAUER, Organomet. Chem. Rev. A **8**, 67 (1972).
- [4] G. FRITZ, H. J. DANNAPPEL u. E. MATERN, Z. anorg. allg. Chem. **399**, 263 (1973).
- [5] G. SAWITZKI u. H. G. V. SCHNERING, Z. anorg. allg. Chem. **399**, 257 (1973).
- [6] G. FRITZ, W. KEMMERLING, G. SONNRAG, H. J. BECHER, E. A. V. EBSWORTH u. J. GROBE, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 (1963).
- [7] A. M. DEVINE, P. A. GRIFFIN, R. N. HASZELDINE, N. J. NEWLANDS u. A. E. TIPPING, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1434.
- [8] G. FRITZ u. H. J. DANNAPPEL, unveröffentlicht. H. J. DANNAPPEL, Diss. Karlsruhe 1972.
- [9] G. FRITZ u. N. GÖTZ, Z. anorg. allg. Chem. **375**, 171 (1970).
- [10] G. FRITZ u. J. MAAS, unveröffentlicht.
- [11] A. M. DEVINE, P. A. GRIFFIN, R. N. HASZELDINE, M. J. NEWLANDS u. A. E. TIPPING, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1822.
- [12] L. V. VILKOV, V. S. MASTRYNKOV, Y. V. BAUROVA, V. M. VDOVIN u. P. L. GRINBERG, Dokl. Akad. Nauk SSSR **177**, 1084 [1147] (1967); L. V. VILKOV, M. M. KUSAKOV, N. S. NAMETKIN u. V. D. OPPENHEIM, Dokl. Akad. Nauk SSSR **183**, 830 [1038] (1968); J. LAANE u. R. C. LORD, J. Chem. Phys. **48**, 1508 (1968); J. LAANE, Spectrochimica Acta **26A**, 517 (1970).
- [13] V. T. ALEKSANYAN, V. F. MIRONOV, S. A. MIKHAILYANTS u. T. K. GAR, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 2144 [2026] (1970).
- [14] H. GÜNTHER, Angew. Chem. **84**, 907 (1972).
- [15] G. FRITZ u. I. ARNASON, unveröffentlicht.
- [16] N. S. NAMETKIN, V. M. VDOVIN, V. I. ZAĀYALOV u. P. L. GRINBERG, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 929 [902] (1965).
- [17] R. MÜLLER, R. KÖHNE u. H.-BEYER, Chcm. Ber. **95**, 3030 (1962); W. A. KRINER, J. Org. Chem. **29**, 1601 (1964).
- [18] G. FRITZ u. D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 105 (1961).
- [19] G. FRITZ, Fortschr. Chem. Forsch. **4**, 459 (1963).
- [20] G. FRITZ u. N. BRAUNAGEL, Z. anorg. allg. Chem. **399**, 280 (1973).
- [21] G. FRITZ, K. H. SCHMID u. M. PORTNER, unveröffentlicht.
- [22] G. C. LEVY u. J. D. CARGIOLI, J. Magn. Res. **6**, 143 (1972).
- [23] D. SEYFARTH, R. DAMRAUER, S. B. ANDREWS u. S. S. WASHBURNE, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3709 (1971).

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1976.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. G. FRITZ und Dr. E. MATERN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ.,  
D-7500 Karlsruhe, Englerstr. 11