

Eine neue Synthese von Kohlensuboxid und seine Reaktionen mit silylierten Aminen und Silanolen¹⁾

Leonhard Birkofer* und Peter Sommer

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf

Eingegangen am 22. August 1975

Die Thermolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilyl-ester) (1) liefert in Gegenwart von Phosphor-pentoxid bei etwa 160°C 54 % Kohlensuboxid (3). Der Reaktionsmechanismus und die Apparatur werden beschrieben. — Die Addition von 3 an Hexamethyldisilazan (7) führt zu 2,4-Dioxo-6-trimethylsiloxy-1-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-pyridin[*N,N*-bis(trimethylsilyl)carboxamid](10) bzw. einem Isomeren. 10 ergibt durch Methanolyse 2,4,6-Trioxo-3-piperidincarboxamid (12); bei etwa 100°C wird 10 unter Silanolabspaltung in 2,4,6-Tris(trimethylsiloxy)-3-pyridincarbonitril (14) übergeführt. — Das aus 3 und *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (8) entstehende 1-Methyl-2,4-dioxo-6-trimethylsiloxy-1,2,3,4-tetrahydro-3-pyridin-[*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)carboxamid] (11) wird methanolytisch zu 1-Methyl-2,4,6-trioxo-3-piperidin(*N*-methylcarboxamid) (13) gespalten. — 3 gibt mit Trimethyl-(16), Triäthyl-(17) und Triphenylsilanol (18) Malonsäure-bis(silyl-ester) 1, 19 und 20.

A New Synthesis of Carbon Suboxide and its Reactions with Silylated Amines and Silanols¹⁾

The thermolysis of bis(trimethylsilyl) malonate (1) in the presence of phosphorus pentoxide at about 160°C yields 54% carbon suboxide (3). The reaction mechanism and the apparatus are described. — The addition of 3 to hexamethyldisilazane (7) leads to the formation of 2,4-dioxo-6-trimethylsiloxy-1-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-pyridine[*N,N*-bis(trimethylsilyl)carboxamide] (10) or an isomer of 10. Methanolysis of 10 yields 2,4,6-trioxo-3-piperidinecarboxamide (12); at about 100°C 10 is converted, with elimination of trimethylsilanol, into 2,4,6-tris(trimethylsiloxy)-3-pyridinecarbonitrile (14). 1-Methyl-2,4-dioxo-6-trimethylsiloxy-1,2,3,4-tetrahydro-3-pyridine[*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)carboxamide] (11) formed from 3 and *N*-(trimethylsilyl)methylamine is methanolized to 1-methyl-2,4,6-trioxo-3-piperidine(*N*-methylcarboxamide) (13). — 3 reacts with trimethyl-(16), triethyl-(17) and triphenylsilanol (18) to yield bis(silyl) malonates 1, 19, and 20, respectively.

In Weiterführung unserer bisherigen Untersuchungen^{2,3)} über Additionsreaktionen von Silicium-Stickstoffverbindungen an ungesättigte Systeme zogen wir auch das Kohlen-suboxid (3) heran, dem bislang in der siliciumorganischen Chemie keine Beachtung geschenkt wurde.

¹⁾ LXII. Mitteil. über siliciumorganische Verbindungen; LXI. Mitteil.: L. Birkofer und P. Sommer, J. Organomet. Chem. 99, C 1 (1975).

²⁾ L. Birkofer und P. Wegner, Chem. Ber. 99, 2512 (1966).

³⁾ L. Birkofer, W. Kaiser und F. Müller, Tetrahedron Lett. 1967, 2781; L. Birkofer und W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 1975, 266.

Zur Darstellung der Verbindung 3⁴⁾ kamen im wesentlichen die Dehydratisierung von Malonsäure, die Pyrolyse des Diacetylweinsäureanhydrids, die thermische Zersetzung von Oxalessigsäure-diäthylester und die Enthlogenierung von Dibrommalonsäure-dichlorid durch Zink in Frage. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß je nach Verfahren eine verhältnismäßig geringe Ausbeute bzw. ein ziemlich hoher apparativer Aufwand in Kauf genommen werden muß. Interessant ist, daß aus freier Malonsäure etwa 23% 3 entstehen, während Malonsäure-dialkylester⁵⁾ durch Thermolyse bei 800°C nur etwa 8% an 3 liefern.

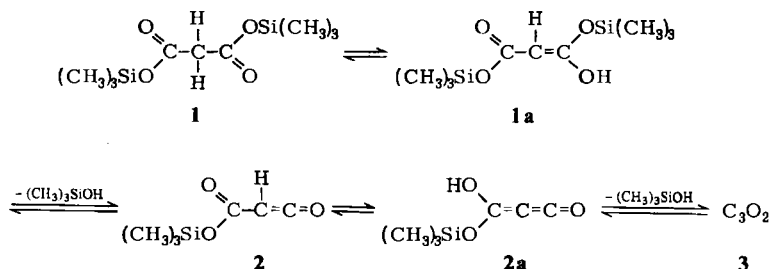
Da die Silylesterbindungen im Gegensatz zu denen der Alkylester wesentlich stärker polarisiert sind⁶⁾, bestand die Hoffnung, daß sich Malonsäure-bis(trimethylsilylester) (1) in besseren Ausbeuten zu 3 spalten ließ. Die Thermolyse von 1 bei etwa 350°C führte jedoch zunächst auch nur zu 8% Kohlensuboxid (3).

Wir vermuteten, daß die zu hohe Temperatur und freiwerdendes Wasser, das bei der Kondensation des aus 1 abgespaltenen Trimethylsilanols zu Hexamethyldisiloxan entstand, die Ausbeute an 3 verringert hatten.

Um das Wasser zu binden, ließen wir 1 deshalb bei 160°C und 1–2 Torr auf Phosphorpentoxid tropfen, wobei dieses fortwährend gerührt wurde, um eine große aktive Phosphorpentoxidoberfläche zu erhalten. Als geeignete Apparatur erwies sich ein Rotationsverdampfer (s. experimenteller Teil). Nach diesem Verfahren konnten 54% Kohlensuboxid (3) erhalten werden.

Der Vorteil dieser Methode besteht in der bequemen und schnellen Darstellung des Ausgangsmaterials 1, in der einfachen Apparatur und in der kurzen Reaktionszeit.

Zum Ablauf der Reaktion ist anzunehmen, daß im ersten Reaktionsschritt aus dem in der Enolform 1a vorliegenden 1 Trimethylsilanol eliminiert wird, wobei als Zwischenprodukt (Trimethylsiloxy-carbonyl)keten (2) bzw. dessen tautomere Form 2a entsteht. Trimethylsilanol-Abspaltung von 2 bzw. 2a führt schließlich zu Kohlensuboxid (3).



Nach einem Befund von Bloch und Denis⁷⁾ werden Malonsäure- und C-substituierte Malonsäure-bis(trimethylsilylester) bei etwa 700°C unter Abspaltung von Kohlendioxid und Hexamethyldisiloxan zu Ketenen thermolysiert.

Unter Berücksichtigung, daß Dibrommalonsäure mit Zink 3 ergibt, untersuchten wir auch den Dibrommalonsäure-bis(trimethylsilylester) (4) auf seine Brauchbarkeit zur

⁴⁾ Neuere Zusammenfassung über Kohlensuboxid: Th. Kappe und E. Ziegler, Angew. Chem. **86**, 529 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 491 (1974).

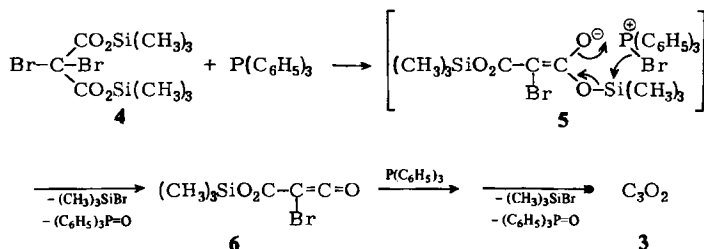
⁵⁾ D. Borrmann in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 292, Thieme, Stuttgart 1968.

⁶⁾ L. Birkofer, A. Ritter und J. Schramm, Chem. Ber. **95**, 426 (1962).

⁷⁾ R. Bloch und J. M. Denis, J. Organomet. Chem. **90**, C 9 (1975).

Synthese von 3. Diesen bisher noch unbekannten Ester gewannen wir durch Silylierung von Dibrommalonsäure mit Trimethylchlorsilan in Anwesenheit von Triäthylamin. Ein Überschuß an Base verhindert die sonst leicht eintretende Decarboxylierung der freien Säure.

Ausgehend von der Tatsache, daß Tribromessigsäure-silylester mit Triphenylphosphin Dibromketen liefert⁸⁾, setzten wir den Ester 4 mit Triphenylphosphin um. Es konnten jedoch nur 25% 3 erhalten werden.



In Analogie zu den Reaktionen von Triphenylphosphin mit α -Halogenketonen und α -Halogen-carbonsäureestern⁹⁻¹¹⁾ nehmen wir an, daß beim Reaktionsablauf als Primärschritt ein nucleophiler Angriff des Triphenylphosphins auf ein α -ständiges Brom unter intermediärer Bildung eines Phosphoniumolats 5 erfolgt. Anschließend Eliminierung von Trimethylbromsilan und Triphenylphosphinoxid führt zu Brom(trimethylsiloxycarbonyl)keten (6), das durch erneute Einwirkung von Triphenylphosphin in 3 übergeht.

Reaktion von Kohlensuboxid (3) mit Hexamethyldisilazan (7) und *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (8)

Während Ammoniak und Amine mit 3 die entsprechenden Malonsäurediamide ergeben, reagierte *N*-(Trimethylsilyl)diäthylamin bereits bei -40°C so heftig, daß lediglich polymere Produkte auftraten. Dies steht mit den Befunden von Pauw¹²⁾ im Einklang, daß sekundäre und tertiäre Amine wegen ihrer hohen Basizität die Polymerisation von 3 stark beschleunigen. Hexamethyldisilazan (7) und *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (8) jedoch bilden mit Kohlensuboxid (3) definierte Addukte, was auf den basizitätsvermindernden -M-Effekt der Silylgruppe zurückzuführen ist.

7 liefert ein Produkt 10, das bei der Destillation im Vakuum bei etwa 100°C Trimethylsilanol-Abspaltung erleidet und in 2,4,6-Tris(trimethylsiloxo)-3-pyridincarbonitril (14) übergeht. Die IR- und NMR-Spektren deuten darauf hin, daß 14 zum Teil in der tautomeren Form als 2-Oxo-4,6-bis(trimethylsiloxo)-1-trimethylsilyl-1,2-dihydro-3-pyridincarbonitril (14a) vorliegt. Durch Hydrolyse werden 14 bzw. 14a in 2,4,6-Trioxo-3-piperidincarbonitril (15) übergeführt. Nitrilbildungen aus silylierten Carbonsäureamiden sind bereits früher^{13,14)} festgestellt worden.

⁸⁾ T. Okada und R. Okawara, Tetrahedron Lett. 1971, 2801.

⁹⁾ D. J. Burton und J. R. Greenwald, Tetrahedron Lett. 1967, 1535.

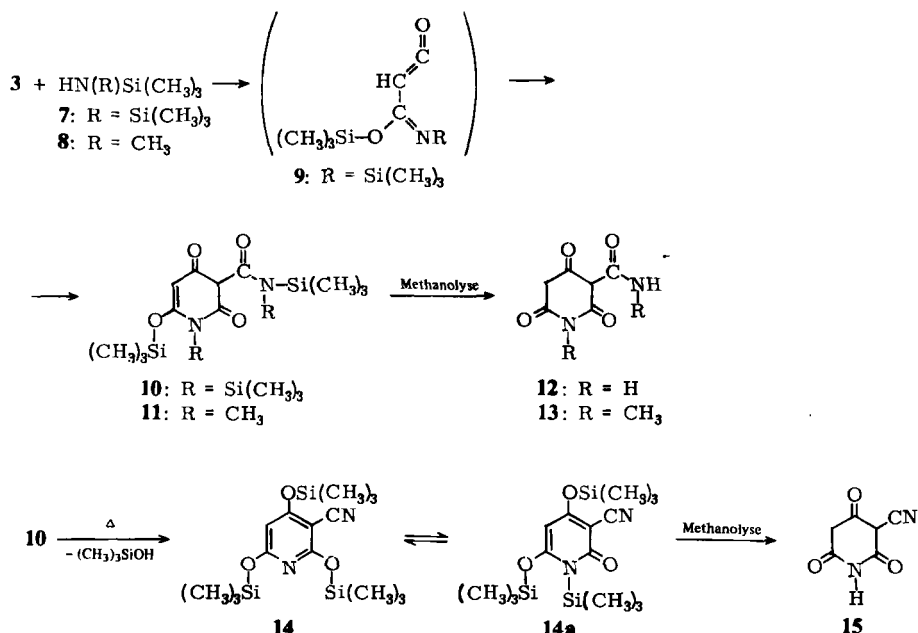
¹⁰⁾ S. A. Fuqua, W. G. Duncan und R. M. Silverstein, Tetrahedron Lett. 1964, 1461.

¹¹⁾ M. Ohara, T. Okada und R. Okawara, Tetrahedron Lett. 1968, 3489.

¹²⁾ E. A. Pauw, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 55, 215 (1936).

¹³⁾ L. Birkofer und W. Gießler, unveröffentl.; W. Gießler, Dissertation, Univ. Köln 1963.

¹⁴⁾ J. Pump und E. G. Rochow, Chem. Ber. 97, 627 (1964).

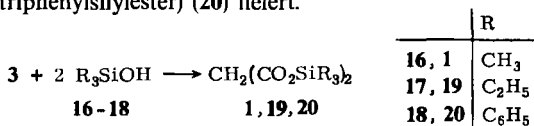


10 wird methanolytisch in 2,4,6-Trioxo-3-piperidincarboxamid (**12**) gespalten, was beweist, daß **10** 2,4-Dioxo-6-trimethylsiloxy-1-trimethylsilyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-pyridin-[*N,N*-bis(trimethylsilyl)carboxamid] oder ein Isomeres ist. Bei der Bildung von **10** ist anzunehmen, daß sich **3** an **7** unter Bildung von [(Trimethylsiloxy)(trimethylsilylimino)-methyl]keten (**9**) anlagert und sich 2 mol **9** zu **10** addieren.

Die bei der Reaktion von Kohlensuboxid (**3**) und *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (**8**) erhaltene Verbindung **11** wird durch Methanolyse in 1-Methyl-2,4,6-trioxo-3-piperidin- (*N*-methylcarboxamid) (**13**) übergeführt. Dies läßt für **11** auf 1-Methyl-2,4-dioxo-6-trimethylsiloxy-1,2,3,4-tetrahydro-3-pyridin[*N*-methyl-*N*-(trimethylsilyl)carboxamid] oder ein Isomeres schließen.

Reaktionen von Kohlensuboxid (**3**) mit Trimethyl- (**16**), Triäthyl- (**17**) und Triphenylsilanol (**18**)

Im allgemeinen reagieren Alkohole in der Kälte nur sehr langsam und unvollständig mit **3**¹⁵⁾. Es war aber zu erwarten, daß Silanole im Gegensatz zu Alkoholen wegen ihrer höheren Acidität eine gesteigerte Reaktivität aufweisen. Es zeigte sich, daß **16** und **17** bei Raumtemperatur mit **3** etwa 90% Malonsäure-bis(trimethylsilylester) (**1**) bzw. -bis(triäthylsilylester) (**19**) ergeben, während **18** erst nach längerem Erhitzen nur 54% an Malonsäure-bis(triphenylsilylester) (**20**) liefert.



¹⁵⁾ G. Haggeloch und E. Fees, Chem. Ber. **84**, 730 (1951).

Dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie*, danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Die IR- und ^1H -NMR-Spektren wurden in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. R. Stilke und die Massenspektren von Herrn Dr. G. Schmidtberg aufgenommen.

Experimenteller Teil

Massenspektren: Spektrometer CH 5 der Firma Varian-MAT GmbH, Bremen, gekoppelt mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett & Packard, Modell 5070. — ^1H -NMR-Spektren: Spektrometer A-60 A der Firma Varian GmbH, Darmstadt. — Infrarot-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 521.

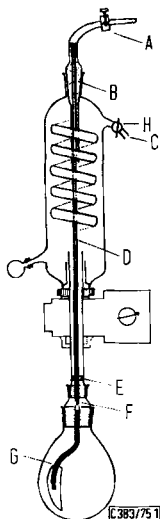


Abb.: Reaktionsgefäß zur Darstellung von Kohlensuboxid

- A Dosierhahn mit Feinregulierung
- B Metall-Glas Zweikomponentenkleber
- C Vakuumschluß
- D V2A-Rohr (Durchmesser: 8 mm außen, 2 mm innen)
- E gelöcherter Teflonhalterung
- F Feingewinde (links)
- G angelötetes Rührblech aus V2A
- H Absperrhahn

Kohlensuboxid (3) aus Malonsäure-bis(trimethylsilylester) (1): Als Reaktionsgefäß wird ein birnenförmiger 1-Liter-Kolben mit Normschliff NS 45 verwendet, der über ein Reduzierstück NS 45/NS 29 an den Rotationsverdampfer angeschlossen ist. Das feststehende Zuleitungsrohr D besteht aus einem V2A-Stahlrohr (8 mm Außendurchmesser, 2 mm Innendurchmesser), an das ein gebogenes Blech G angelötet ist. Die Zuführung von 1 erfolgt über einen Dosierhahn A, der mit dem V2A-Rohr fest verkittet ist (Abb.). An den Rotationsverdampfer schließen sich bei C drei Kühlfallen an, die mit einem Trockenrohr (P_2O_5) zur Pumpe hin abgeschlossen werden. Die erste Kühlfalle wird mit Aceton/Trockeneis, die restlichen werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Kolben wird mit 180 g Phosphorpentoxid, 100 g Füllmaterial (Glaskugeln von 2–4 mm \varnothing) und 50 g Paraffinschnitzel gefüllt. Nach dem Evakuieren der Apparatur auf 0.1 Torr und Aufheizen des Ölbad auf 160°C läßt man 50 g (0.2 mol) Malonsäure-bis(trimethylsilylester)¹⁶⁾ (1) so langsam zulaufen, daß sich ein Druck von 1–2 Torr einstellt. Nach ca. 45 min ist die gesamte Menge an 1 eingetragen. Es wird noch weitere 10 min gerührt, dann der Verbindungshahn H zwischen Apparatur und Kühlfallen geschlossen und das in der ersten Falle kondensierte 3 bei Normaldruck langsam in die zweite und dritte Falle destilliert. Ausb. 7.1 g (54%). Zur Identifizierung wurde 3 in Äther mit Anilin umgesetzt; das Malonsäuredianilid schmolz bei 224°C (Lit.¹⁷⁾ Schmp. 224°C).

¹⁶⁾ U. Schmidt und M. Schwochau, *Monatsh. Chem.* **98**, 1492 (1967).

¹⁷⁾ E. Ott, *Liebigs Ann. Chem.* **401**, 159 (1913).

Dibrommalonsäure-bis(trimethylsilylester) (4): In einem 4-Liter-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer, wird eine Lösung von 262 g (1 mol) Dibrommalonsäure¹⁸⁾ auf -20°C abgekühlt und unter Stickstoff so langsam mit 217 g (2 mol) Trimethylchlorosilan versetzt, daß keine CO_2 -Entwicklung eintritt. Anschließend läßt man 202 g (2 mol) Triäthylamin zutropfen, wobei die Temp. nicht über -20°C steigen darf. 1 h nach Beendigung der Aminzugabe wird das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt, der Niederschlag von Triäthylaminhydrochlorid über eine Drucknutsche abfiltriert und zweimal mit je 50 ml Pentan ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei 12 Torr ohne zu erwärmen eingeengt, bis ein farbloser Kristallbrei übrig bleibt. Nach Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man 211 g (52%) 4 vom Schmp. $43-44^{\circ}\text{C}$ (Zers.). 4 kann nur im Dunkeln und bei 0°C unzersetzt aufbewahrt werden.

IR (CCl_4): 1735 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.63$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). — MS (70 eV): $m/e = 404$ (0%, M^+), 389 (0.68, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 360 (1.7, $[\text{M} - \text{CO}_2]^+$), 147 (21), 73 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ (406.2) Ber. C 26.61 H 4.47 Br 39.34 Si 13.82
Gef. C 26.34 H 4.29 Br 39.44 Si 13.61

3 aus Dibrommalonsäure-bis(trimethylsilylester) (4): Zu 52.4 g (0.2 mol) Triphenylphosphin in 200 ml Äther, die sich in einem Kolben mit Tropftrichter und absteigendem Kühler befinden, tropft man unter Stickstoff eine Lösung von 40.6 g (0.1 mol) 4 in 120 ml Äther. Die Zugabe geschieht in dem Maße, daß der Äther nur schwach siedet. Lösungsmittel und entstehendes 3 werden über eine Destillationsbrücke in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen. Wenn das gesamte 4 eingetragen ist, erwärmt man die dunkelbraune Reaktionsmischung und destilliert noch etwa 100 ml Äther ab. Die äther. Lösung enthält 1.7 g (25%) 3. Die Ausb. wurde durch Überführen in Malonsäuredianilid bestimmt.

Umsetzung von 3 mit Hexamethyldisilazan (7): In einem 150-ml-Kolben, der mit seitlichem Ansatz versehen ist, destilliert man zu einer auf -80°C gekühlten Lösung von 20 g (125 mmol) 7 in 50 ml Äther aus einem geeichten Vorratsgefäß 6.2 ml (7.5 g, 125 mmol) 3 über. Danach erwärmt man langsam auf -10°C , verschließt den Kolben druckdicht und läßt 24 h bei Raumtemp. stehen. Hierauf wird der Inhalt halbiert.

2,4,6-Tris(trimethylsiloxy)-3-pyridincarbonitril (14): Von einer Hälfte wird das Lösungsmittel bei 12 Torr abgezogen. Dabei tritt beim Erhitzen über 100°C Trimethylsilanol-Abspaltung ein, die nach 15 min beendet ist. Die zurückbleibende Flüssigkeit, die bei $134^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr siedet, ist ein hochviskoses, farbloses Öl, das nach einigen Tagen zu einer wachsartigen Masse erstarrt. Ausb. 6.9 g (37.5%) 14, Schmp. $47-49^{\circ}\text{C}$.

IR (CHCl_3): 1648 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 2223 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.62$ (mc, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 9.70 (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$), 4.23 (s, $\text{HC}=\text{C}$). — MS (70 eV): $m/e = 368$ (15.2%, M^+), 353 (48.4, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 147 (23.2), 75 (19.3), 73 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_3$ (368.7) Ber. C 48.87 H 7.65 N 7.60 Si 22.86
Gef. C 48.63 H 7.55 N 7.45 Si 22.54

2,4,6-Trioxo-3-piperidincarbonitril (15): 2 g 14 werden mit 20 ml Methanol übergossen, kurz aufgekocht, i. Vak. zur Trockne eingeengt und das erhaltene 15 aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 0.74 g (90.0%), Schmp. 299°C (Lit.¹⁹⁾ 300°C).

2,4,6-Trioxo-3-piperidincarboxamid (12): Nach Zugabe von 50 ml Methanol zur anderen Hälfte des Reaktionsproduktes aus 3 und 7 fällt 12 aus, das zweimal aus Äthanol/ H_2O (8:2 Vol.) umkristallisiert wird. Ausb. 3.8 g (45%), Schmp. 253°C (Zers.) (Lit.¹⁹⁾ $254-256^{\circ}\text{C}$).

¹⁸⁾ B. Teichmann, Z. Chem. 5, 106 (1965).

¹⁹⁾ K. E. Schulte und R. Mang, Arch. Pharm. (Weinheim) 296, 501 (1963).

Umsetzung von 3 mit N-(Trimethylsilyl)methylamin (8)

1-Methyl-2,4,6-trioxo-3-piperidin(N-methylcarboxamid) (13): Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung mit 7 werden zu einer Lösung von 10 g (100 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)methylamin (8) in 50 ml Äther 6.2 ml (6.8 g, 100 mmol) 3 überdestilliert. Das Reaktionsgemisch bleibt 8 h bei Raumtemp. stehen und wird dann i. Vak. destilliert. Die Hauptfraktion geht bei Sdp. 171–174°C/0.6 Torr über (Ausb. 7.9 g). Durch Zugabe von Methanol wird 13 ausgefällt, das zweimal aus 50 ml Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 4.2 g (43%); Schmp. 172°C (Lit.¹⁹) 173 bis 174°C).

Umsetzung von 3 mit den Silanolen 16, 17 und 18

a) Mit Trimethyl- (16) und Triäthylsilanol (17): Zu einer Lösung von 18 g (200 mmol) 16 bzw. 24.6 g (200 mmol) 17 in 50 ml Äther werden unter Rühren und Trockeneiskühlung aus einem geeichten Vorratsgefäß 6.2 ml (6.8 g, 100 mmol) 3 langsam überdestilliert. Danach wird auf Raumtemp. erwärmt und im Falle von 16 noch 1 h, bei 17 noch 3 h gerührt. Nach Abziehen des Äthers werden die entstandenen Malonsäure-bis(trialkylsilyl)ester 1 bzw. 19 i. Vak. destilliert.

Malonsäure-bis(trimethylsilyl)ester (1): Ausb. 22.8 g (92%), Sdp. 99–101°C/15 Torr, n_D^{20} 1.4152 (Lit.¹⁶); Sdp. 97°C/12 Torr, n_D^{20} 1.4152).

Malonsäure-bis(triäthylsilyl)ester (19): Ausb. 29.4 g (89%), Sdp. 112°C/0.1 Torr, n_D^{25} 1.4422. IR (CCl₄): 1713 (νC=O), 1150 cm⁻¹ (νOSi(C₂H₅)₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.1 (m, OSi(CH₂CH₃)₃, 6.65 (s, CH₂). — MS (70 eV): *m/e* = 332 (0%, M⁺), 303 (100, [M – C₂H₅]⁺), 103 (23.5).

C₁₅H₃₂O₄Si₂ (332.6) Ber. C 54.18 H 9.70 Si 16.89 Gef. C 54.18 H 9.73 Si 16.71

b) Mit Triphenylsilanol (18): Zu einer Lösung von 27.6 g (100 mmol) 18 in 100 ml absol. THF werden, wie unter a) beschrieben, 3.2 g (50 mmol) 3 hinzugefügt. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der amorphe Niederschlag mit 100 ml Pentan digeriert und vom nicht umgesetzten Silanol abfiltriert. Die Pentanlösung wird eingengt und der ausfallende *Malonsäure-bis(triphenylsilyl)ester (20)* aus 45 ml Pentan umkristallisiert. Ausb. 16.9 g (54%); Schmp. 169–171°C.

IR (CCl₄): 1723 (νC=O), 1120 cm⁻¹ (νOSi(C₆H₅)₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.8–2.3 (m, C₆H₅), 6.40 (s, CH₂).

C₃₉H₃₂O₄Si₂ (620.9) Ber. C 75.45 H 5.20 Si 9.06 Gef. C 75.61 H 5.33 Si 9.25

[383/75]