

Erste strukturelle Charakterisierung eines 3-Silaoxetans und 3-Silathietans im Kristall und in Lösung

Carsten Strohmann

Institut für Anorganische Chemie, Universität des Saarlandes,
Im Stadtwald 6, D-66041 Saarbrücken

Eingegangen am 2. Juni 1994

Key Words: 1-Oxa-3-silacyclobutane / 1-Thia-3-silacyclobutane / 3-Silaoxetane / 3-Silathietane /
Solid-state NMR, ^{13}C , ^{29}Si

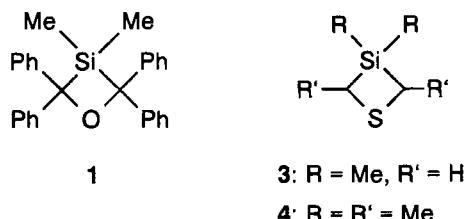
First Structural Characterisation of a 3-Silaoxetane and a 3-Silathietane in the Crystal and in Solution

The 3-silaoxetane 3,3-dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1-oxa-3-silacyclobutane (**1**) and the 3-silathietane 3,3-dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1-sila-3-thiacyclobutane (**2**) were synthesized and studied in the solid state and in solution. The crystal structures of **1** and **2** were investigated by X-ray diffraction. Furthermore, **1** and **2** were characterized by solid-state NMR spectroscopy (^{13}C and ^{29}Si CP/MAS). The cyclobutane ring of **1** is planar with a C–Si–C angle of $75.07(9)^\circ$ and a C–O–C angle of $105.3(2)^\circ$. **2** crystallizes with a non-planar

cyclobutane ring with a C–Si–C angle of $89.00(11)^\circ$ and a C–S–C angle of $93.25(11)^\circ$. The Si–O distance of 241.5(3) pm for **1** and the Si–S distance of 263.9(3) pm for **2** are shorter than the sum of the van der Waals radii of these atoms. The results obtained by X-ray diffraction are consistent with those from solid state ^{13}C -NMR spectroscopy for **1** and **2**. Different ^{29}Si -NMR spectra in solution and the solid state indicate unusual electronic or steric effects around the silicon atom of **2** in the solid.

Obwohl die bisher bekannten 1-Hetero-3-silacyclobutane mit Schwefel oder Sauerstoff als Hetero-Atom stabil gegen Luft und Feuchtigkeit sind, ist die Anzahl der in der Literatur beschriebenen Derivate (drei) sehr gering (vgl. Schema 1)^[1]. Ein Grund hierfür sind fehlende geeignete Synthesemethoden dieser Ring-Systeme. Der Aufbau über eine 2+2-Cycloaddition ist nicht möglich, da sie in der Regel zu 1-Hetero-2-silacyclobutanen führt^[2]. Eine Synthese über 1,3-dimetallische Bausteine des Typs M–CR₂–El–CR₂–M (z.B. El = O, S, SiR₂; R = H, Alkyl, Aryl; M = Li, MgCl) wird durch fehlende geeignete Synthesemethoden für solche Bausteine erschwert^[3]:

Schema 1



In der Literatur werden für **1** und **3** transannulare Wechselwirkung zwischen dem Silicium- und Sauerstoff-Atom (**1**) bzw. dem Silicium- und Schwefel-Atom (**3**) diskutiert^[1b,4]. Eine Elektronenbeugung an **3** zeigt einen Si···S-Abstand von 267.4 pm in der Gasphase^[5]. Es sind jedoch weder Heterokern-NMR-Spektren noch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen für die Stoffklassen der Titelverbindungen bekannt, die Aufschluß über die Bindungsverhältnisse

in Lösung und im Festkörper geben könnten. Im Rahmen unserer systematischen Studien zur Darstellung, Struktur und Reaktivität von Verbindungen mit dem Strukturelement „–CR₂–El–CR₂–“, die auch 1,3-dimetallische Bausteine mit diesem Strukturelement einschließen, werden im folgenden die ersten strukturellen Charakterisierungen eines 3-Silaoxetans und 3-Silathietans mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vorgestellt und diese Strukturen mit den spektroskopischen Daten in Lösung und im Festkörper verglichen. Da transannulare Wechselwirkungen in Silacyclobutanen Gegenstand aktueller theoretischer Arbeiten sind^[6], stellen die ersten Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Stoffklassen der Titelverbindungen einen wichtigen experimentellen Beitrag zum Verständnis der Bindungsverhältnisse in 1-Hetero-3-silacyclobutanen dar.

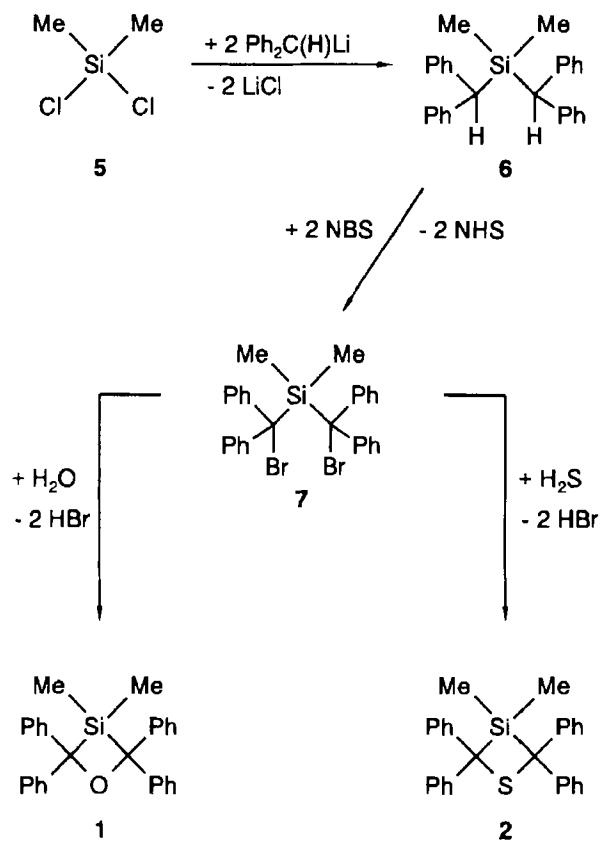
Synthesen

Die Synthese des Silaoxetans **1** erfolgte in Anlehnung an Lit.^[1b]. Durch Umsetzung von Dichlordimethylsilan (**5**) mit 2 Äquivalenten (Diphenylmethyl)lithium in THF wurde das Bis(diphenylmethyl)dimethylsilan (**6**) nach Kristallisation aus Diethylether mit einer Ausbeute von 85% erhalten (vgl. Schema 2). Gegenüber Lit.^[1b], in der das Grignard-Reagenz (Diphenylmethyl)magnesiumchlorid verwendet wurde, konnte die Ausbeute um 15% erhöht werden. Die anschließende Bromierung von **6** in CCl₄ mit *N*-Bromsuccinimid führte zum Bis(bromdiphenylmethyl)dimethylsilan (**7**)^[1b].

Das 3,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1-oxa-3-silacyclobutan (**1**) wurde zunächst nach einer Literaturvorschrift

durch Umsetzung von **7** in EtOH/H₂O dargestellt^[1b]. Es zeigte sich jedoch, daß die in Lit.^[1b] angegebene Ausbeute von 98% nicht erreicht werden konnte. Als Nebenreaktion wurde die Substitution von Brom durch Ethoxid beobachtet. Durch Umsetzung von **7** in 2-Propanol/H₂O (9:1) konnte diese Nebenreaktion unterdrückt werden und **1** wurde nach dreimaliger Kristallisation aus Aceton mit einer Ausbeute von 83% erhalten (vgl. Schema 2). Die drei Kristallisationen verringerten die Ausbeute, erwiesen sich jedoch als notwendig, um Spuren einer stark fluoreszierenden Verunreinigung abzutrennen (s.u.).

Schema 2



Die Darstellung des 3,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1-sila-3-thiacyclobutans (**2**) erfolgte durch Umsetzung von **7** in mit H₂S gesättigter, siedender, isopropanolischer Lösung (vgl. Schema 2). Gleichzeitig gebildetes Silaoxetan **1** wurde durch dreifache Kristallisation aus 2-Propanol abgetrennt. Anschließende Kristallisation aus Aceton lieferte **2** in einer Ausbeute von 16%.

Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen

Von **1** und **2** konnten durch Kristallisation aus Aceton geeignete Kristalle für Einkristall-Röntgenstrukturanalysen erhalten werden. Bei Proben des Thietans **2**, die mit geringen Mengen des Oxetans **1** verunreinigt waren (5–10%), kam es zur Mischkristall-Bildung, und die Verbindung kristallisierte aus Aceton im tetragonalen Kristallsystem des Oxetans aus. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente sind in Abbildung 1 und 2 zusammengefaßt.

Das Oxetan **1** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P4₂2*. Es wird eine planare Anordnung des Cyclobutan-Ringes im Festkörper gefunden, die im vorliegenden tetragonalen Kristallsystem durch eine Mittelung zweier Sauerstoff-Lagen vorgetäuscht werden könnte. Die anisotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoff-Atome von **1** zeigen jedoch keine ungewöhnlichen Werte. Die kristallographischen Ergebnisse werden durch die Festkörper-NMR-Spektren gestützt, in denen sich die in der Röntgenstruktur gefundenen Symmetrien wiederfinden. Eine planare Anordnung des Oxetan-Ringes wird wahrscheinlich durch Packungseffekte der großen Phenyl-Substituenten an den Ring-Kohlenstoff-Atomen bewirkt, was sich auch in der leichten Mischkristall-Bildung von **2** mit **1** wider- spiegelt^[8]. Innerhalb des Cyclobutan-Ringes ist der C(2)–Si–C(2)'-Winkel mit 75.07(9)° deutlich kleiner als der C(2)–O–C(2)'-Winkel von 105.3(2)°.

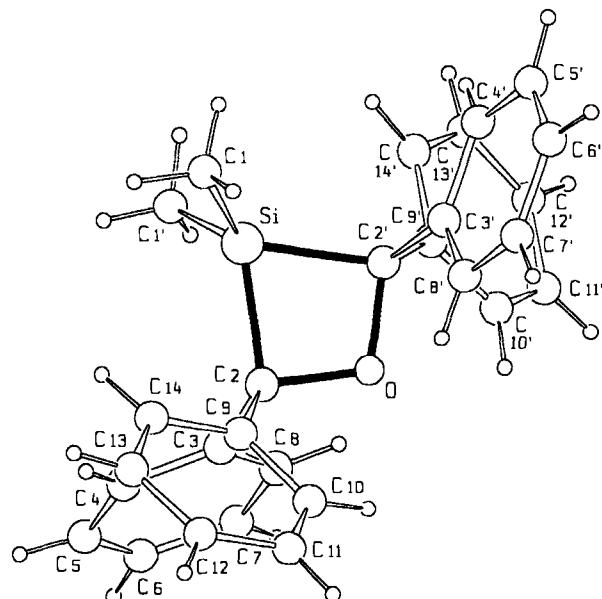
Die Si–C-Bindungslängen liegen am Rande des üblicherweise für acyclische Systeme gefundenen Bereiches^[7]. Die Si–C-Bindungslängen innerhalb des Ring-Systems sind mit 192.0(2) pm deutlich länger als die beiden exocyclischen Si–C-Bindungen von 183.6(3) pm (vgl. auch **2**). Eine Verlängerung der Si–C-Bindungen innerhalb des Ring-Systems ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen. Eine vergleichbar lange Si–C-Bindung zu einem Diphenylsubstituierten Kohlenstoff-Atom wurde in einem homologen acyclischen Silan beobachtet^[9]. Etwas ungewöhnlich ist die Verkürzung der exocyclischen Si–C-Bindungen, die im Rahmen unserer Arbeiten auch für weitere Derivate von **1** beobachtet wird und somit ein Merkmal dieser Systeme ist. Die Ursache für diese Verkürzung der Bindungen ist noch nicht verstanden. Der Si–O-Abstand von 241.5(3) pm ist größer als die Summe der kovalenten Radien von Silicium und Sauerstoff von 191 pm^[10] und deutlich größer als die üblicherweise gefundenen Si–O-Bindungslängen von 164 pm^[7]. Die Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium und Sauerstoff beträgt 360 pm^[10]. Der kürzeste nichtbindende Abstand zum Silicium-Atom beträgt 290.7(3) pm [Si–C(3)]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Oxetans **1** gehen aus den in der Legende zu Abbildung 1 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Das Thietan **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc*. Die Kristallstruktur von **2** weist eine nahezu ebene Anordnung des Cyclobutan-Ringes auf. Der größte Abstand von der besten Ebene durch Si, C(2), S und C(16) beträgt 4.2(1) pm für S. Der Schnittwinkel der durch Si, C(2) und C(16) bzw. S, C(2) und C(16) verlaufenden Ebenen beträgt 7.04(11)° (analoger Winkel für **3** in der Gasphase: 20.3(20)°^[5]). Innerhalb des Cyclobutan-Ringes ist der C(2)–Si–C(16)-Winkel von 89.00(11)° kleiner als der C(2)–S–C(16)-Winkel mit 93.25(11)°.

Die Si–C-Bindungslängen liegen wiederum an den Grenzen des üblicherweise für acyclische Systeme gefundenen Bereiches^[7]. Die Si–C-Bindungslängen innerhalb des Ring-Systems sind mit 192.1(3) pm [Si–C(16)] bzw. 192.5(2) pm [Si–C(2)] deutlich länger als die beiden exocyclischen Si–C-Bindungen [beide 185.1(3) pm] (vgl. **1**). Von besonderem Interesse ist der Si–S-Abstand von 264.0(3) pm, der

größer ist als die Summe der kovalenten Radien von Silicium und Schwefel mit 220 pm^[10]. Die durchschnittliche in der Literatur beschriebene Si–S-Bindungslänge ist mit 214 pm etwas kürzer^[7]. Der für **2** beobachtete Si–S-Abstand ist mit dem für **3** in der Gasphase gefundene Si–S-Abstand von 267.4 pm vergleichbar^[5]. Die Summe der van-der-Waals-Radien von Silicium und Schwefel beträgt 390 pm^[10]. In der Literatur werden für Ring-Systeme mit Si–S-Wechselwirkungen Si–S-Abstände von 343.8 pm und 337.2 pm (neungliedrige Ring-Systeme^[11a,11b]) bzw. 304 pm und 311 pm (achtgliedriges Ring-System^[11c]) beobachtet. Der kürzeste nichtbindende Abstand zum Silicium-Atom in **2** beträgt 287.7(3) pm [Si–C(3)]. Weitere Einzelheiten zur Geometrie des Thietans **2** gehen aus den in der Legende zu Abbildung 2 zusammengestellten Bindungslängen und -winkeln hervor.

Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas^[a]

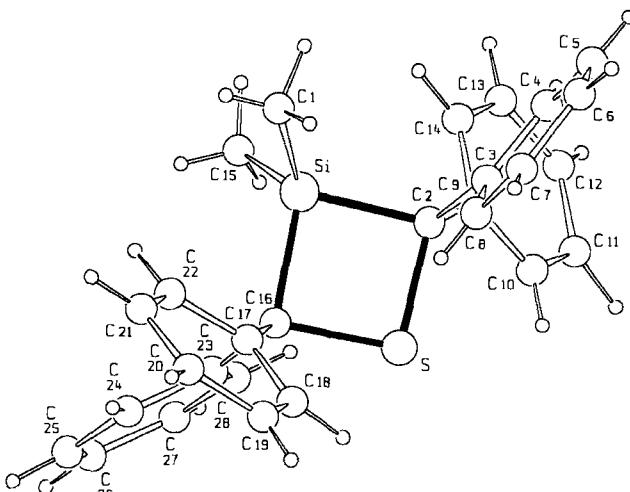


^[a] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Si–C(1) 183.6(3), Si–C(2) 192.0(2), O–C(2) 147.2(2); C(1)–Si–C(1)' 111.3(2), C(1)–Si–C(2) 118.73(12), C(1)–Si–C(2)' 114.43(10), C(2)–Si–C(2)' 75.07(9), C(1)–Si–O 124.32(11), C(2)'–O–C(2) 105.3(2), O–C(2)–C(9) 110.24(12), O–C(2)–C(3) 110.07(13), C(9)–C(2)–C(3) 111.3(2), O–C(2)–Si 89.80(9), C(9)–C(2)–Si 118.47(11), C(3)–C(2)–Si 114.73(11); Abstand Si–O [pm]: 241.5(3).

Vergleicht man die Bindungswinkel in beiden Ring-Systemen, so fällt auf, daß die am Schwefel und am Sauerstoff gefundenen Winkel eher den üblicherweise für Ether (112°)^[12] und Sulfide (99°)^[12] beobachteten Winkel nahekommen [die entsprechenden Bindungswinkel für Oxetan (91.7° im Festkörper)^[13] und Thietan (76.8° in der Gasphase)^[14] sind erheblich kleiner]. Die Winkel an den C-Atomen bleiben nahezu gleich und das Si-Atom paßt sich mit seinem C–Si–C-Winkel dem Ring-System an. Die hohe Flexibilität von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen spiegelt sich somit in dem kleinen C–Si–C-Ringwinkel des Oxetans **1** von 75.07(9)° wider. Die gefundenen Si–O- und

Si–S-Abstände liegen nur 51 pm (**1**) bzw. 44 pm (**2**) über der Summe der kovalenten Radien und deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien der jeweiligen Atome. Ähnliche Geometrien werden für 1,3-Disilacyclobutane im Festkörper beobachtet^[15]. Für diese Systeme wurden trotz kurzer Si–Si-Abstände keine bindenden Si–Si-Wechselwirkungen in theoretischen Elektronenlokalisierungs-Studien gefunden^[6]. Diese Untersuchungen zeigen, daß geometrisch bedingte kurze Abstände zwischen Atomen in 1,3-Position eines Cyclobutan-Ringes nicht notwendigerweise als bindende Wechselwirkungen interpretiert werden müssen.

Abb. 2. Molekülstruktur von **2** im Kristall mit Angabe des Nummerierungsschemas^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S–C(16) 185.4(2), S–C(2) 185.5(3), Si–C(15) 185.1(3), Si–C(1) 185.1(3), Si–C(16) 192.1(3), Si–C(2) 192.5(2); C(16)–S–C(2) 93.25(11), C(15)–Si–C(1) 109.5(2), C(15)–Si–C(16) 112.92(12), C(1)–Si–C(16) 115.79(12), C(15)–Si–C(2) 117.63(13), C(1)–Si–C(2) 111.00(10), C(16)–Si–C(2) 89.00(11), C(9)–C(2)–C(3) 112.21(14), C(9)–C(2)–S 111.71(12), C(3)–C(2)–S 113.42(12), C(9)–C(2)–Si 116.33(12), C(3)–C(2)–Si 112.60(11), S–C(2)–Si 88.60(11), C(17)–C(16)–C(23) 112.4(2), C(17)–C(16)–S 112.93(12), C(23)–C(16)–S 111.48(12), C(17)–C(16)–Si 113.88(11), C(23)–C(16)–Si 115.32(12), S–C(16)–Si 88.73(11); Abstand Si–S [pm]: 264.0(3); Schnittwinkel der Ebenen durch C(2), Si, C(16) und C(2), S, C(16) [°]: 7.04(11).

Da sich die van-der-Waals-Radien von Silicium und Sauerstoff in **1** bzw. Silicium und Schwefel in **2** deutlich durchdringen, könnte es jedoch zu Wechselwirkungen kommen, die sich durch Betrachtungen von Abständen und Winkeln in den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen nicht beschreiben lassen. Als Hinweis auf eine elektronische Wechselwirkung zwischen Silicium und Sauerstoff wurde von Swisher et al.^[1b] die starke Fluoreszenz der Verbindung **1** in Lösung herangezogen. Bei unseren Untersuchungen zeigten die gelösten Rohprodukte ebenfalls eine sichtbare Fluoreszenz. Durch Aufnahme von Fluoreszenzspektren konnte jedoch gezeigt werden, daß die Fluoreszenz von einer Verunreinigung stammt, die sich durch zweimaliges Umkristallisieren abtrennen ließ und deren Struktur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die Vermutung einer elektronischen Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Silicium als Ursache

che für die sichtbare Fluoreszenz kann somit nicht bestätigt werden, da reines 3-Silaoxetan **1**, wie auch das 3-Silathietan **2**, in Lösung nicht fluoreszieren.

NMR-Untersuchungen im Festkörper und in Lösung

Von den Silacyclobutanen **1** und **2** wurden ^{13}C -CP/MAS-NMR- und ^{29}Si -CP/MAS-NMR-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Messungen sind in Abbildungen 3 und 4 dargestellt.

Abb. 3. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von **1**. Die mit * gekennzeichneten Signale oder Signalgruppen sind Rotations-Seitenbanden

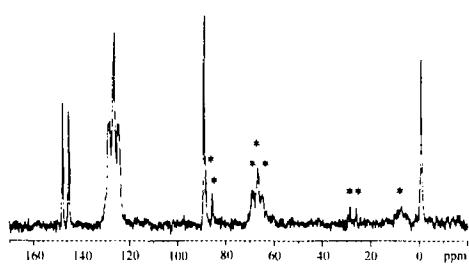
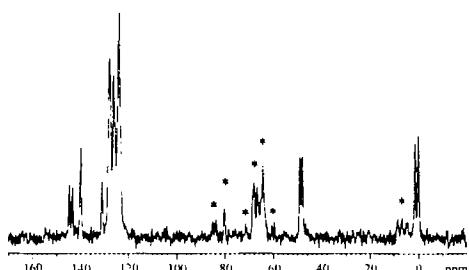


Abb. 4. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum von **2**. Die mit * gekennzeichneten Signale oder Signalgruppen sind Rotations-Seitenbanden



Mit Hilfe der Festkörper-NMR-Studien sollten zwei Fragen näher untersucht werden: 1. Kann die im festen Zustand beobachtete Symmetrie der Silacyclobutane im Festkörper durch eine NMR-spektroskopische Methode abgesichert werden? 2. Liegen vergleichbare strukturelle Verhältnisse im Festkörper und in Lösung vor (ähnliche chemische Verschiebungen)?

Die erste Fragestellung ergab sich aus den Ergebnissen der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Das für das Silaoxetan **1** aufgenommene ^{13}C -MAS-NMR zeigt jeweils ein Signal für die Methylgruppen bzw. die Cyclobutanring-Kohlenstoff-Atome, sowie zwei Signalsätze für die Phenylgruppen (vgl. Abb. 3). Im ^{13}C -MAS-NMR des Thietans **2** wird eine Verdoppelung des zu **1** analogen Signalsatzes beobachtet, die für die Methylgruppen, die Cyclobutanring-Kohlenstoff-Atome und ein C-1-Signal der Phenylgruppen aufgelöst ist (vgl. Abb. 4). Die im ^{13}C -MAS-NMR gefundenen Signalmuster des planaren Oxetans **1** (C_2 -Symmetrie) und des nicht planaren Thietans **2** entsprechen somit den in den Kristallstrukturen gefundenen Symmetrien.

Die zweite Frage könnte durch Vergleich der chemischen Verschiebungen im Festkörper und in Lösung beantwortet

werden. Besonders die chemische Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum reagiert empfindlich auf Änderungen der Bindungswinkel oder der Koordinationszahl am Silicium-Atom^[16]. Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen für **1** im Festkörper (36.6 ppm) und in Lösung (32.0 ppm) weichen im Gegensatz zu den ^{13}C -NMR-Resonanzen etwas voneinander ab. Für das Thietan **2** ist ein signifikanter Unterschied zwischen den ^{29}Si -NMR-Verschiebungen in Lösung (26.7 ppm) und im Festkörper (39.9 ppm) nachzuweisen. Für **2** wird außerdem eine Änderung der Lage der ^{13}C -NMR-Signals des Ring-Kohlenstoff-Atoms beim Übergang von Lösung (52.7 ppm) zum Festkörper (48.1 ppm und 49.0 ppm) gefunden. In Lösung kann man für beide Silacyclobutan-Ringe aufgrund der chemischen und magnetischen Äquivalenz der Methylgruppen ein Durchschwingen der Hetero-Atome annehmen. Dieser Prozeß ließ sich in Tieftemperatur-NMR-Messungen bis -70°C nicht einfrieren. Ob eine Fixierung des Ring-Systems im Festkörper eine Veränderung der elektronischen Umgebung des Silicium-Atoms und somit eine Veränderung der Lage des Resonanzsignals bewirkt, läßt sich zur Zeit nicht eindeutig beantworten.

Besonders auffällig ist weiterhin die Änderung der chemischen Verschiebung δ des ^{29}Si -NMR-Signals von gelöstem **1** und **2** um 27 ppm (**1**) bzw. 21 ppm (**2**) im Vergleich zu den acyclischen Silanen **7** und **6**. Chemische Verschiebungen δ und Änderungen $\Delta\delta$ in ähnlicher Größenordnung wurden für andere cyclische Silane beobachtet und können auf Änderungen der Winkel am Silicium-Atom zurückgeführt werden^[16]. Über die Lage δ des ^{29}Si -NMR-Resonanz-Signals ist es daher möglich, Aussagen über die Existenz eines kleinen Ring-Systems in Lösung zu treffen. Der Unterschied der ^{29}Si -NMR-Resonanzen von **1** und **2** in Lösung entspricht Verschiebungswerten δ , wie sie auf der Basis der Festkörperstrukturen erwartet werden dürften: Der kleinere Ring-Winkel am Silicium-Atom von **1** sollte im Vergleich zu **2** zu einem größeren Wert der Resonanz im ^{29}Si -NMR-Spektrum führen. Die Ursache für den entgegengesetzten Effekt im Festkörper- ^{29}Si -NMR-Spektrum ist bisher noch nicht verstanden.

Starke Wechselwirkung zwischen Silicium- und Sauerstoff-Atom bzw. Silicium- und Schwefel-Atom im 3-Silathietan und 3-Silaoxetan liegen im Festkörper aufgrund der gefundenen Abstände und Bindungswinkel nicht vor. Die ^{29}Si -NMR-Spektren in Lösung und im Festkörper zeigen jedoch bisher nicht verstandene Effekte für **1** und **2**, die besonders für **2** auf eine Veränderung der elektronischen Umgebung des Silicium-Atoms beim Übergang von Lösung zum festen Zustand hindeuten. Zur Zeit untersuchen wir den Einfluß der Substituenten an den Ring-Kohlenstoff-Atomen und am Silicium-Atom auf die strukturellen Parameter und das Reaktionsverhalten der Silacyclen, da die noch offenen Fragen sich erst auf einer breiteren experimentellen und strukturellen Basis sicher beantworten lassen.

Diese Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Dr. H.-M. Schiebel (Braunschweig) wird für die Aufnahme der EI-MS-Spektren und Herrn Dr. M. Zimmer (Saarbrücken) für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren

gedankt. Herrn Prof. Dr. M. Veith danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktsbestimmungsgerät der Fa. Büchi, Typ 510. – ^1H -NMR [Lösungsmittel CDCl_3 ; interner Standard CHCl_3 ($\delta = 7.20$)]: AC-200P-Gerät der Fa. Bruker (200.13 MHz). – ^{13}C -NMR [Lösungsmittel und interner Standard CDCl_3 ($\delta = 77.05$)]: AC-200P-Gerät der Fa. Bruker (50.32 MHz). Die Signalzuordnung wurde durch DEPT-Experimente unterstützt. Die Ergebnisse der DEPT-Experimente sind in den Signalzuordnungen enthalten. – ^{29}Si -NMR (INEPT): [Lösungsmittel CDCl_3 ; externer Standard TMS ($\delta = 0$)]: AC-200P-Gerät der Fa. Bruker (39.76 MHz). – Die Messungen der ^{13}C - sowie ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren wurden mittels eines Festkörper-NMR-Spektrometers des Typs Bruker MSL-200S durchgeführt. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf TMS [δ (^{13}C), δ (^{29}Si) = 0] bezogen. Als externe als auch als sekundäre Standards dienten Adamantan (^{13}C) sowie Q_8M_8 (^{29}Si)^[17], welche ebenfalls zur Ermittlung der Hartmann-Hahn-Bedingungen herangezogen wurden. Die Rotationsfrequenzen im MAS-Experiment betrugen 3000 Hz. Die verwendeten Proben wurden durch Pulverisieren großer, optisch perfekter Kristalle der jeweiligen Verbindungen erhalten. – EI-MS (70 eV): Gerät Finnigan-MAT 8430. Den angegebenen m/z -Werten für die Molekülionen und ausgewählten charakteristischen Fragmenten liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen relativen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{13}C , ^{16}O , ^{28}Si , ^{32}S , ^{81}Br). – Elementaranalyse: Fa. Beller, Göttingen. – Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben, in wasserfreien Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. Dichlordimethylsilan stand als Handelsprodukt zur Verfügung.

3,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1-oxa-3-silacyclobutan (1): 5.0 g (9.1 mmol) 7, 45 ml 2-Propanol und 5 ml Wasser wurden 2 h zum Rückfluß erhitzt. **1** fiel als weißer Feststoff aus. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde das Produkt abfiltriert und dreimal aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 3.0 g (83%) farbloser Plättchen, Schmp. 198–200°C (Lit.^[1b] 198–200°C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.23$ [s, 6H, $^2J(\text{H}, \text{Si}) = 6.6$ Hz; SiCH_3], 7.1–7.15, 7.2–7.30, 7.35–7.45 (m, 20H; C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.2$ (2C, SiCH_3), 88.6 (2C, SiCOC_2), 125.67 (2C, C-1 von C_6H_5), 125.71 (4C), 128.0 (4C) (C-2, -6 u. C-3, -5 von C_6H_5), 146.1 (2C, C-4 von C_6H_5). ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 32.0$. Festkörper- ^{13}C -NMR-NMR: $\delta = -0.8$ (SiCH_3), 89.0 (SiCC_2O), 124.2, 124.7, 126.3, 128.1, 128.8 (C-2 bis C-6 von C_6H_5), 145.2, 147.8 (C-1 von C_6H_5). – Festkörper- ^{29}Si -NMR: $\delta = 36.6$. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 406 (23) [M^+], 224 (100) [$\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$], 209 (73) [$\text{CH}_3\text{SiH} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$], 165 (20) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$], 105 (21) [C_8H_9^+ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$], 77 (11) [C_6H_5^+].

3,3-Dimethyl-2,2,4,4-tetraphenyl-1-thia-3-silacyclobutan (2): Zu 75 ml einer mit H_2S gesättigten 2-Propanollösung wurden 10.0 g (18.2 mmol) 7 gegeben und das Gemisch 1 h unter H_2S -Atmosphäre unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und dreimal aus 2-Propanol umkristallisiert. Eine anschließende Kristallisation aus Aceton lieferte **2** in Form farbloser Nadeln mit einer Ausbeute von 1.2 g (16%), Schmp. 174–175°C. – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.28$ [s, 6H, $^2J(\text{H}, \text{Si}) = 6.4$ Hz; SiCH_3], 7.0–7.35 (m, 20H; C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.6$ (2C, SiCH_3), 52.7 (2C, SiCSC_2), 125.5 (2C, C-4 von C_6H_5), 127.9 (4C), 128.5 (4C, C-2,-6 u. C-3,-5 von C_6H_5), 145.5 (2C, C-1 von C_6H_5). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.7$. – Festkörper- ^{13}C -NMR: $\delta = 0.3$, 1.6 (SiCH_3), 48.1, 49.0 (SiCSC_2), 124.0, 126.4, 127.8, 131.3 (C-2 bis C-6 von C_6H_5), 139.9, 143.4,

144.7 (C-1 von C_6H_5). – Festkörper- ^{29}Si -NMR: $\delta = 39.9$. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 436 (45) [M^+], 390 (1) [$\text{M}^+ - \text{S}$], 332 (11) [$\text{C}_{26}\text{H}_{20}^+$], 224 (100) [$\text{M}^+ - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CS}$]. – $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{SiS}$ (422.7): ber. C 79.57, H 6.20; gef. C 79.6, H 6.1.

Bis(diphenylmethyl)dimethylsilan (6): Zu einer Lösung von 53.8 g (0.32 mol) Diphenylmethan in 250 ml THF wurden bei –20°C 200 ml einer 1.6 M n -BuLi-Lösung in Hexan gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 1 h auf Raumtemperatur erwärmen und kühlte anschließend die so erhaltene Diphenylmethyl-Lithium-Lösung wiederum auf –20°C ab. Innerhalb von 1 min wurden zu dieser Lösung 20.6 g (0.16 mol) Dichlordimethylsilan (**5**) gegeben. Anschließend ließ man über einen Zeitraum von 30 min auf Raumtemperatur erwärmen, versetzte das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser und 150 ml Diethylether, trennte die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 100 ml Diethylether, trocknete über Natriumsulfat und entfernte die leichter flüchtigen Bestandteile im Vakuum. Umkristallisation des festen Rückstandes aus Diethylether lieferte 53.4 g **6** (Ausbeute 85%), Schmp. 105–106°C (Lit.^[1b] 105–106°C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.17$ (s, 6H; SiCH_3), 3.55 (s, 2H; SiCHC_2), 7.1–7.35 (m, 20H; C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = -3.3$ (2C, SiCH_3), 43.8 (2C, SiCHC_2), 125.3 (2C, C-4 von C_6H_5), 128.3 (4C), 129.0 (4C), (C-2,-6 u. C-3,-5 von C_6H_5), 142.2 (2C, C-1 von C_6H_5). – ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.6$. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 392 (2.5) [M^+], 225 (100) [$(\text{CH}_3)_2\text{SiC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}^+$].

Bis(bromdiphenylmethyl)dimethylsilan (7): Darstellung analog zu Lit.^[1b], Schmp. 134–135°C (Lit.^[1b] 134–135°C). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.94$ (s, 6H; SiCH_3), 6.95–7.2 (m, 20H; C_6H_5). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.1$ (2C, SiCH_3), 72.6 (2C, SiCBrC_2), 127.1 (2C, C-4 von C_6H_5), 127.7 (4C), 130.4 (4C, C-2,-6 u. C-3,-5 von C_6H_5), 145.2 (2C, C-1 von C_6H_5). – ^{29}Si -NMR: $\delta = 4.9$. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 468 (7) [$\text{M}^+ - \text{H}^8\text{Br}$], 390 (43) [$\text{M}^+ - 2\text{H}^8\text{Br} + 2\text{H}$], 331 (100) [$\text{C}_{26}\text{H}_{19}^+$], 165 (35) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$], 105 (8) [C_8H_9^+].

Kristalldaten: **1:** $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{OSi}$, $M_r = 406.58$, tetragonal, Raumgruppe $P4_22_1$, $a = 787.2(7)$, $b = 787.7(7)$, $c = 3670(4)$ pm, $V = 2.276(4)$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.187$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 864$, $T = 293$ K, $\mu(\text{Mo}-K_a) = 0.120$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer von einem Kristall mit den Abmessungen $0.70 \times 0.60 \times 0.50$ mm nach der $2\Theta/\omega$ -Methode im Bereich von $4.4^\circ < 2\Theta < 50^\circ$ gesammelt (Mo- K_a -Strahlung mit Graphit-Monochromator). Von den 4076 gesammelten Reflexen waren 2011 unabhängig; höchstes Minimum und Maximum: 120 bzw. –150 e nm $^{-3}$, R_1 [$F > 4\sigma(F)$] = 0.0306 und $wR_2 = 0.0788$ (alle Daten) mit $R_1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o$ und $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{0.5}$. Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters^[18] auf –0.1(2) bestimmt. – **2:** $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{SSi}$, $M_r = 422.64$, monoklin, Raumgruppe Pc , $a = 712.3(9)$, $b = 1809(2)$, $c = 783.4(8)$ pm, $V = 1.146(2)$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.225$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 448$, $T = 293$ K, $\mu(\text{Mo}-K_a) = 0.206$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer von einem Kristall mit den Abmessungen $3.00 \times 1.30 \times 1.10$ mm nach der $2\Theta/\omega$ -Methode im Bereich von $4.5^\circ < 2\Theta < 55^\circ$ gesammelt (Mo- K_a -Strahlung mit Graphit-Monochromator). Von den 6751 gesammelten Reflexen waren 4096 unabhängig; höchstes Minimum und Maximum: 150 bzw. –220 e nm $^{-3}$, R_1 [$F > 4\sigma(F)$] = 0.0301 und $wR_2 = 0.0797$ (alle Daten); R-Werte wie zuvor definiert.

Beide Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst^[19] und nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert^[20]. Die Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop und die Wasserstoff-Atome in ihren gefundenen Lagen isotrop verfeinert. Die Verfeinerung des Flack-Parameters^[17] für **2** auf 0.38(5) deutet auf einen

racemischen Zwilling hin. Eine Verfeinerung der Struktur von 2 als racemischer Zwilling führte zu keiner Änderung der Strukturparameter oder Koordinaten. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstruktur-Untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-380076, -380077, des Autorennamens und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] ^[1a] M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, E. N. Suslova, V. V. Keiko, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 13–19. – ^[1b] J. V. Swisher, J. Perman, P. D. Weiss, J. R. Ropchan, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 373–377.
- [2] ^[2a] A. G. Brook, S. S. Hu, W. J. Chatterton, A. J. Lough, *Organometallics* **1991**, *10*, 2752–2757. – ^[2b] A. G. Brook, W. J. Chatterton, J. F. Sawyer, D. W. Hughes, K. Vorspohl, *Organometallics* **1987**, *6*, 1246–1256. – ^[2c] N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B* **1988**, *43*, 1468–1474. – ^[2d] N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B* **1987**, *42*, 1062–1074. – ^[2e] S. M. Bachrach, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1186–1190. – ^[2f] T. J. Barton, G. P. Hussmann, *Organometallics* **1983**, *2*, 692–693. – ^[2g] W. Ando, A. Sekiguchi, T. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6830–6831. – ^[2h] N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3518–3532.
- [3] A. Maercker in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. **1952–1993**, Bd. E19d, S. 448–566.
- [4] L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, V. G. Zaikin, N. A. Tarasenko, A. A. Tishenkov, N. S. Nametkin, M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 9–17.
- [5] V. S. Mastryukov, S. A. Strelkov, A. V. Golubinskii, L. V. Vilkov, L. V. Khristenko, S. V. Krasnoshchekov, Yu. A. Pentin, S. V. Kirpichenko, E. N. Suslova, M. G. Voronkov, *Zh. Struct. Khim.* **1987**, *28*, 49–55.
- [6] ^[6a] A. Savin, H. J. Flad, J. Flad, H. Preuß, H.-G. v. Schnerring, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 185–186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 185–187. – ^[6b] R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6577–6585.
- [7] W. S. Sheldrick in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, ^[1a] S. Patai, Z. Rappoport, John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–303.
- [8] Für 3,3-Diethyl-2,2,4,4-tetramethyl-1-oxa-3-silacyclobutan findet man in der Röntgenstruktur eine nicht-planare Anordnung des Cyclobutan-Ringes mit einem zu 2 analogen Faltungswinkel von 8.46(22)° und einen Si–O-Abstand von 240.9(4) pm; C. Strohmann, K. Andres, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] In Bis(diphenylmethyl)diethylsilan wurden von uns im Kristall Si–C-Bindungen mit Längen von 187.1(3) pm bzw. 188.4(3) pm (Si–CH₂-) und 191.2(2) pm bzw. 191.5(3) pm (Si–CPh₂H) gefunden; C. Strohmann, K. Andres, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [11] ^[11a] Y. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, V. F. Traven, O. G. Rodin, V. I. Rokitskaya, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 33–39. – ^[11b] V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, O. G. Rodin, V. F. Traven, B. I. Stepanov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 117–121. – ^[11c] R. O. Day, T. K. Prakasha, R. R. Holmes, H. Eckert, *Organometallics* **1994**, *13*, 1285–1293.
- [12] I. Goldberg in *The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups and their Sulphur Analogues, Part 1* (Hrsg.: S. Patai), John Wiley & Sons, Chichester, **1980**, S. 175–214.
- [13] P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7118–7121.
- [14] K. Karakida, K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1691–1695.
- [15] ^[15a] K. Peters, E.-M. Peters, H.-G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *502*, 61–65. – ^[15b] G. Sawitzki, H.-G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *399*, 257–262. – ^[15c] N. Auner, J. Grobe, T. Schäfer, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 7–23. – ^[15d] N. Auner, W. Ziche, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 1–22. – ^[15e] N. Auner, A. W. Weingartner, E. Herdtweck, *Z. Naturforsch., Teil B* **1993**, *48*, 318–332.
- [16] E. A. Williams in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 511–544.
- [17] G. Engelhard, D. Michel, *High-Resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, Chichester, **1987**.
- [18] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Universität Göttingen, **1986**.
- [20] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**.

[210/94]