

# Synthese und Struktur von 3,3-Diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexanen und -heptanen

Syntheses and Structure of 3,3-Diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexanes and -heptanes

Peter Sartori<sup>\*a</sup>, Ralf Jüschke<sup>a</sup>, Roland Boese<sup>b</sup>, Dieter Bläser<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich 6 Anorganische Chemie der Universität-GH-Duisburg, Lotharstraße 1, D-47057 Duisburg

<sup>b</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH-Essen, Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen

Z. Naturforsch. **49b**, 309–314 (1994); eingegangen am 20. September 1993

3,3-Diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexane, 3,3-Diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacycloheptane, 1,*n*-Alkanedisulfonic Acid

Reactions of *di*-silver-1,*n*-alkanedisulfonates **1a** (*n* = 1) and **1b** (*n* = 2) with  $\text{Cl}_2\text{SiR}^1\text{R}^2$  lead to the monomeric 3,3-diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexanes (for *n* = 1) **2a** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ), **3a** ( $\text{R}^1 = \text{Me}$  and  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ) and **4a** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ) and -heptanes (for *n* = 2) **2b** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ ), **3b** ( $\text{R}^1 = \text{Me}$  and  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ) and **4b** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ). In the case of **2a–4a** a competition reaction is observed leading to the dimerization products **5a** ( $\text{R}^1 = \text{Me}$  and  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ), **6a** ( $\text{R}^1 = \text{Me}$  and  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ) and **7a** ( $\text{R}^1 = \text{Ph}$  and  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ). The six-membered ring-systems of **2a–4a** are compared with related silanes. An X-ray structure analysis is performed for the 3,3-diphenyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacycloheptane (**4b**).

## Einleitung

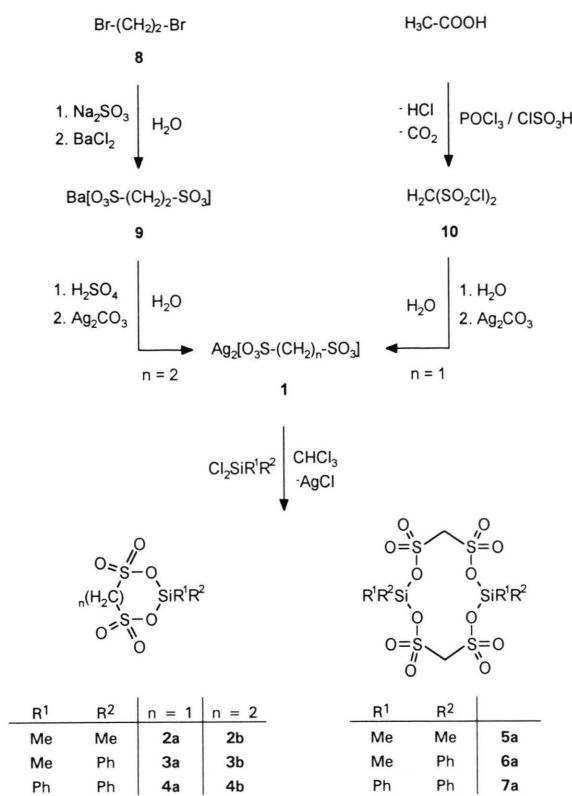
Studien über Monosilacyclohexane und -heptane, die das ringständige Strukturmerkmal O–Si–O beinhalten, sind bislang im wesentlichen auf das Gebiet der 2,2-Diorganyl-1,3-dioxa-2-silacyclohexane und -heptane beschränkt. Diese Verbindungsklasse wurde intensiv von Cragg und Lane [1] untersucht. Bei der Darstellung solcher Ringsysteme entstehen aber nicht nur monomere Sechs- und Siebenringe, sondern auch Dimere (12- und 14-Ringe). 2,2-Diorganyl-1,3-dioxa-2-silacyclohexane und -heptane bilden sich formal durch Umsetzung von Diolen mit Dichlorodiorganylsilanen. Umsetzungen von Dichlorodiorganylsilanen mit stärker aciden bifunktionalen Sauerstoffsäuren sind mit Ausnahme der Salicylsäure [2] bislang nicht durchgeführt worden. Aus diesem Grund bestand Interesse zu klären, inwieweit 1,*n*-Alkanedisulfonsäure bzw. Derivate dieser starken Säuren in der Lage sind, Monosilacyclosilahexane (im Fall von Methanedisulfonsäure-Derivaten) und -heptane (im Fall von 1,2-Ethandisulfonsäure Derivaten)

zu bilden, und welchem Verhältnis die monomeren und dimeren Formen dieser Silacyclohexane bzw. -heptane vorliegen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Darstellung der 3,3-Diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexane **2a–7a** und -heptane **2b–4b** erfolgte nach den in Schema 1 gezeigten Methoden. Bei allen Silacyclohexanen **2a–7a** und -heptanen **2b–4b** handelt es sich um extrem hydrolyseempfindliche Verbindungen. Bei der Umsetzung von Dichlorsilanen mit *di*-Silbermethanedisulfonat in Chloroform bildeten sich Gemische aus monomeren Silacyclohexanen **2a–4a** und dimeren Silacyclohexanen **5a–7a** (siehe Tab. I). Im Fall des höheren Ethanhomologen waren mit fast >98-proz. Selektivität die monomeren Silacycloheptane **2b–4b** zugänglich. Eine Trennung der monomeren **2a–4a** und dimeren Silacyclohexane **5a–7a** war trotz intensiver Bemühungen nicht möglich (Umkristallisation, Chromatographie). Die Detektion des Verhältnisses zwischen monomeren **2a–4a** und dimeren Silacyclohexanen **5a–7a** erfolgte mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Shift-Differenz zwischen den Singulett der Protonen am  $\alpha$ -C-Atom der monomeren **2a–4a** und dimeren Silacyclo-

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Sartori.  
Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,  
D-72072 Tübingen  
0932-0776/94/0300-0309/\$ 01.00/0



Schema 1. Darstellung der monomeren Silacyclohexane **2a–7a** und -heptane **2b–4b** sowie der dimeren Silacyclohexane **5a–7a**.

Verbindung	$R = Me_2$	$R = MePh$	$R = Ph_2$
Monomer	< 5% <b>2a</b>	75% <b>3a</b>	>98% <b>4a</b>
Dimer	>95% <b>5a</b>	25% <b>6a</b>	< 2% <b>7a</b>

xane **5a–7a** beträgt etwa 0,15 ppm, wobei die Resonanzen der dimeren Silacyclohexane **5a–7a** tiefverschoben sind.

Die bevorzugte Bildung der Dimere **6a** und **7a** im Fall des Silacyclohexane scheint auf Besonderheiten in der Geometrie des Sechsringes zurückführbar zu sein, da bei den homologen Silacycloheptansystemen **6b** und **7b** kaum Dimerbildung (<2%) zu beobachten ist.

Beim Ersatz der Methyl- durch Phenylgruppen an den Hexansystemen zeigt sich eine Abnahme der Dimerbildung, die sich mit der Zunahme der sterischen Abschirmung durch die Phenylgruppen erklären lässt. Der intramolekulare Ringschluß für den Fall **4a** und **7a** ( $R^1 = R^2 = Ph$ ) wird somit gegenüber dem intermolekularen Ringschluß im Fall **2a** und **5a** ( $R^1 = R^2 = Me$ ) bevorzugt (s. Abb. 1).

Die bei der Darstellung der monomeren Silacyclohexane **2a–4a** gefundenen Gesetzmäßigkeiten

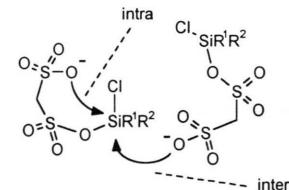


Abb. 1. Reaktionsmöglichkeiten im Übergangszustand.

Tab. I. Prozentuale Verteilung der monomeren **2a–4a** und der dimeren Silacyclohexane **5a–7a**.

Ring	$R^1 = R^2 = Me_2$ [ppm]	$R^1 = Me; R^2 = Ph$ [ppm]	$R^1 = R^2 = Ph_2$ [ppm]	$\Delta\delta$ [ppm]
	2,91	-10,81	-25,49	14,2
	12,48	- 4,42	-21,32	16,9
	13,83	- 6,09	-26,16	20,0
	<b>2a</b>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	

Tab. II. Vergleich der durchschnittlichen  $\Delta\delta$ -Differenz der  $^{29}Si$ -NMR-Verschiebung beim kontinuierlichen Austausch einer Methylgruppe durch eine Phenylgruppe am Siliciumatom bei verschiedenen Silacyclohexanen.

lassen sich gut mit den Untersuchungen von Cragg und Lane [1–4] an verwandten Silacyclohexanen vergleichen (s. Tab. II).

Hierbei zeigt sich, daß die durchschnittliche Differenz  $\Delta\delta$  in der kontinuierlichen Hochfeldverschiebung bei den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signalen beim Ersatz der Methylgruppe durch eine Phenylgruppe am Siliciumatom um so größer ist, je stärker elektronenziehend die Oxosubstituenten am entsprechenden Siliciumatom werden.

#### Röntgenstrukturanalyse von **4b**:

Die monomere Struktur der Silacycloheptane **2b–4b** lässt sich mittels einer Röntgenstrukturanalyse am Beispiel des 3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacycloheptan (**4b**) bestätigen (s. Abb. 2 und 3).

Der Siebenring von **4b** liegt hierbei in einer doppelt gefalteten Form (s. Abb. 2) vor. Das Silicium-Atom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der O(1)–Si–O(2)-Winkel mit  $104,7(1)^\circ$  um  $9,2^\circ$  kleiner ausfällt als der C(3)–Si–C(9)-Winkel mit  $113,9(2)^\circ$ . Der sterischen Einwirkung der Phenylgruppen messen wir somit ein stärkeres Gewicht zu als der elektronischen Abstoßung der freien Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome. Ringspannungseffekte dürften aufgrund der Größe des Ringes auszuschließen sein.

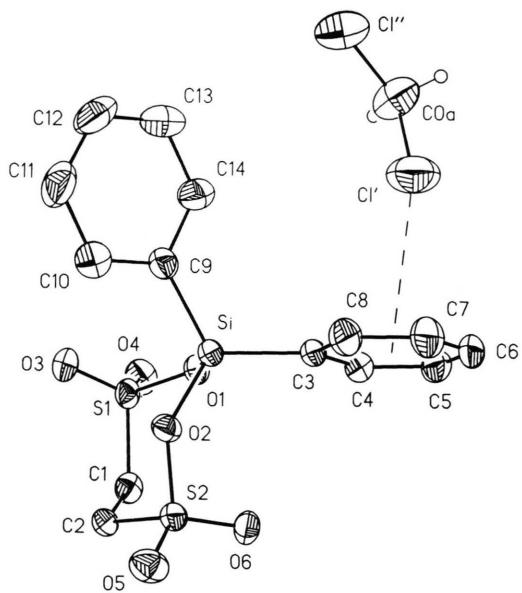


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b**.

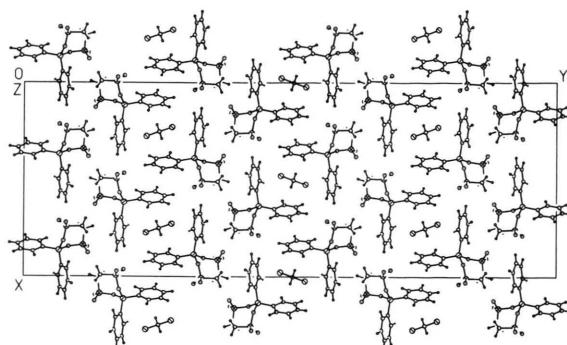


Abb. 3. Elementarzelle von **4b**.

Auffällig ist ferner die Anordnung des Lösemittelmoleküls Dichlormethan im Kristall. Ein Dichlormethan-Molekül ist quasi „quadratisch planar“ von vier Phenylgruppen umgeben (s. Abb. 3), wobei jeweils eine C–Cl-Bindungsachse auf eine Phenylgruppe gerichtet ist (s. Abb. 2). Aufgrund der Nähe des Chloratoms zur Phenylebene ( $3,354(7)\text{\AA}$ ) lassen sich stabilisierende Wechselwirkungen nicht ausschließen (zum Vergleich: Die Summe der Van der Waals Radien für Chlor und Kohlenstoff beträgt  $3.5\text{\AA}$ ). Daß eine Beeinflus-

Tab. III. Übersicht über die Daten zur Kristallstrukturanalyse von **4b**.

	<b>4b</b>
Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}\cdot\frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molmasse [g · mol <sup>-1</sup> ]	412,95
Temperatur	RT
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
<i>a</i> [Å]	20,880(4)
<i>b</i> [Å]	57,897(12)
<i>c</i> [Å]	5,979(2)
Zellvolumen	7228(3)
<i>Z</i>	16
<i>d</i> <sub>x</sub> [g · cm <sup>-3</sup> ]	1,451
$\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha)$ [mm <sup>-1</sup> ]	0,46
Kristallgröße [mm]	$0,33 \times 0,23 \times 0,17$
Unabhängige Reflexe	3137
Beobachtete Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F)$ )	2504
Anisotrope Verfeinerung	C, O, S, Si, Cl
Isotrope Verfeinerung	H
Zahl der Parameter	226
<i>R</i>	0,0374
<i>R</i> <sub>w</sub>	0,0381
Max. Restelektronendichte [e · Å <sup>-3</sup> ]	0,50

sung des Phenylringes durch die Nähe des Chloratoms stattfindet, beobachtet man in der Zunahme des Winkels C(4)–C(3)–C(8) am ipso-Kohlenstoff C(3) des „koordinierten Phenylringes“ um 1,3° auf 119,0(4)° (zum Vergleich: Der ipso-Winkel C(10)–C(9)–C(14) des „nichtkoordinierten Phenylringes“ beträgt 117,7(4)°).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten, an denen Silane beteiligt waren, wurden unter getrocknetem Argon durchgeführt. Die für die Umsetzungen benötigten Lösemittel wurden nach herkömmlichen Verfahren gereinigt und getrocknet sowie über Trockenmittel aufbewahrt. – NMR: Bruker WP 80 SY ( $^1\text{H}$ , interner

Standard  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\delta$  = 5,30 ppm;  $^{13}\text{C}$ , interner Standard  $\text{CDCl}_3$   $\delta$  = 77,00 ppm), WM 300 ( $^{29}\text{Si}$ , interner Standard TMS  $\delta$  = 0,00 ppm). Alle  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mittels der INEPT Meßmethode aufgenommen.

Das Methandisulfonylchlorid (**10**) wurde nach Literaturvorschrift dargestellt [5].

*di-Silbermethandisulfonat (1a):* Unter Eiskühlung werden 10,7 g (50,0 mmol) Methandisulfonylchlorid (**10**) zu 25 ml Wasser getropft. Die Emulsion wird solange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Danach werden das Lösemittel und der entstandene Chlorwasserstoff im Vakuum entfernt. die dargestellte Methandisulfinsäure wird in 100 ml Wasser gelöst und mit 14,0 g (50,8 mmol) Silbercarbonat neutralisiert. Das überschüssige Silbercarbonat wird abgefiltert und

### Abstände:

Si–O(1)	1,674(3)	Si–O(2)	1,684(3)
Si–C(3)	1,840(4)	Si–C(9)	1,829(5)
S(1)–O(1)	1,570(2)	S(2)–O(2)	1,569(3)
S(1)–O(3)	1,417(4)	S(2)–O(5)	1,412(3)
S(1)–O(4)	1,420(4)	S(2)–O(6)	1,431(3)
S(1)–C(1)	1,765(4)	S(2)–C(2)	1,777(4)
C(1)–C(2)	1,510(6)		
Cl–C(0)	1,741(6)	Cl-Zentrum	3,354(7)
Cl–C(3)	3,750(6)	Cl–C(4)	3,570(8)
Cl–C(5)	3,438(7)	Cl–C(6)	3,500(7)
Cl–C(7)	3,693(6)	Cl–C(8)	3,802(7)
C(3)–C(4)	1,377(7)	C(9)–C(10)	1,390(7)
C(4)–C(5)	1,411(6)	C(10)–C(11)	1,393(8)
C(5)–C(6)	1,378(7)	C(11)–C(12)	1,361(9)
C(6)–C(7)	1,348(9)	C(12)–C(13)	1,340(9)
C(7)–C(8)	1,388(6)	C(13)–C(14)	1,393(8)
C(8)–C(3)	1,394(6)	C(14)–C(9)	1,380(7)

### Winkel:

O(3)–S(1)–O(4)	119,9(2)	O(5)–S(2)–O(6)	119,8(2)
O(3)–S(1)–O(1)	108,6(2)	O(5)–S(2)–O(2)	106,4(2)
O(4)–S(1)–O(1)	106,0(2)	O(6)–S(2)–O(2)	108,5(2)
O(4)–S(1)–C(1)	108,6(2)	O(5)–S(2)–C(2)	109,2(2)
O(3)–S(1)–C(1)	109,7(2)	O(6)–S(2)–C(2)	109,1(2)
O(1)–S(1)–C(1)	102,5(2)	O(2)–S(2)–C(2)	102,3(2)
O(1)–Si–O(2)	104,7(1)	C(3)–Si–C(9)	113,9(2)
O(1)–Si–C(9)	113,6(2)	O(2)–Si–C(3)	112,2(2)
O(2)–Si–C(9)	106,2(2)	O(1)–Si–C(3)	106,0(2)
Si–C(9)–C(10)	124,0(4)	Si–C(3)–C(4)	124,1(3)
Cl(A)–C(0)–Cl	111,8(6)	C(4)–C(3)–C(8)	119,0(4)
C(10)–C(9)–C(14)	117,7(4)	C(11)–C(12)–C(13)	120,5(5)

### Torsionswinkel:

Si–O(1)–S(1)–C(1)	–84,4	O(1)–S(1)–C(1)–C(2)	75,2
S(1)–C(1)–C(2)–S(2)	–75,3	C(1)–C(2)–S(2)–O(2)	76,6
C(2)–S(2)–O(2)–Si	–85,8	S(2)–O(2)–Si–O(1)	46,7
O(2)–Si–O(1)–S(1)	44,6		

Tab. IV. Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [°] von **4b**.

die verbleibende klare Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das *di*-Silbermethansulfonat (**1a**) wird im Hochvakuum bei einer Temperatur von 50 °C getrocknet. Ausb.: 19,1 g (98%).

( $C_2H_2Ag_2O_6S_2$ ) (389,89)

Ber. C 3,08 H 0,52%,

Gef. C 3,06 H 0,52%.

**Barium-1,2-ethandisulfonat (9):** Zu einer siedenden Lösung aus 252 g (2,0 mol) Natriumsulfit in 600 ml Wasser werden unter Röhren 1,0 mol 1,2-Dibromethan (**8**) zugetropft. Es wird solange unter Rückfluß gekocht, bis sich die organische Phase vollständig gelöst hat. Nach Beendigung gibt man zu der noch heißen Lösung eine erhitze Lösung aus 244 g (1,0 mol) Bariumchlorid-Dihydrat in 600 ml Wasser. Der hierbei entstehende weiße Niederschlag wird nach Abkühlung auf R.T. abgenutscht und mit kaltem Wasser bromid- und chloridfrei gewaschen. Das Barium-1,2-ethandisulfonat (**9**) wird bei etwa 120 °C getrocknet. Ausb.: 260 g (85%).

( $C_2H_4BaO_6S_2$ ) (352,52)

Ber. C 7,38 H 1,24%,

Gef. C 7,33 H 1,27%.

**di-Silber-1,2-ethandisulfonat (1b):** Zu einer Suspension aus 100 mmol **9** in 150 ml Wasser werden unter Röhren 10,0 g (98 mmol) 96-proz. Schwefelsäure zugetropft. Das entstandene Bariumsulfat wird nach 16-stündigem Röhren abzentrifugiert und die wäßrige Lösung der entstandenen 1,2-Ethandisulfinsäure mit 27,6 g (100 mmol) Silbercarbonat versetzt. Das überschüssige Silbercarbonat wird abgefiltert und die verbleibende klare Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt. Das *di*-Silber-1,2-ethandisulfonat (**1b**) wird im Hochvakuum bei einer Temperatur von 50 °C getrocknet. Ausb.: 36,8 g (91%).

( $C_2H_4Ag_2O_6S_2$ ) (403,92)

Ber. C 5,95 H 1,00%,

Gef. C 6,03 H 1,02%.

*Allgemeine Synthetische Vorschrift zur Synthese der 3,3-Diorganyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetra-oxid-3-silacyclohexanen und -heptanen:* Zu einer Suspension aus 9,2 mmol des entsprechenden *di*-Silber-1,2-alkanidisulfonates (**1**) in 35 ml Chloroform werden 9,2 mmol des entsprechenden Dichlorsilans in 35 ml Chloroform zugetropft. Nach 4–6-stündigem Röhren unter Rückfluß wird das entstandene Silberchlorid abgefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Nach Umkristallisation aus Chloroform/n-Pentan ergeben sich farblose kristalline und extrem hydrolyseempfindliche Verbindungen.

Tab. V. Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] von **4b**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^*$
Si	0,3649(1)	0,0649(1)	0,2091(3)	0,030(1)
S(1)	0,2428(1)	0,0789(1)	0,4106(3)	0,036(1)
S(2)	0,3373(1)	0,1093(1)	0	0,034(1)
O(1)	0,3163(1)	0,0732(1)	0,4167(5)	0,034(1)
O(2)	0,3463(1)	0,0824(1)	-0,0060(5)	0,034(1)
O(3)	0,2135(1)	0,0649(1)	0,2450(6)	0,049(1)
O(4)	0,2213(1)	0,0777(1)	0,6357(6)	0,052(1)
O(5)	0,3448(1)	0,1171(1)	-0,2223(6)	0,048(1)
O(6)	0,3772(1)	0,1186(1)	0,1730(5)	0,044(1)
C(1)	0,2419(2)	0,1080(1)	0,3247(7)	0,038(1)
C(2)	0,2558(2)	0,1122(1)	0,0802(7)	0,035(1)
C(3)	0,4470(2)	0,0697(1)	0,3114(8)	0,034(1)
C(4)	0,4615(2)	0,0791(1)	0,5171(8)	0,043(1)
C(5)	0,5260(2)	0,0823(1)	0,5801(9)	0,057(2)
C(6)	0,5742(5)	0,0760(1)	0,4347(11)	0,062(2)
C(7)	0,5599(2)	0,0673(1)	0,2318(11)	0,061(2)
C(8)	0,4968(2)	0,0637(1)	0,1675(9)	0,048(1)
C(9)	0,3501(2)	0,0355(1)	0,1117(8)	0,037(1)
C(10)	0,3191(2)	0,0301(1)	-0,0873(9)	0,054(1)
C(11)	0,3112(3)	0,0071(1)	-0,1510(10)	0,067(1)
C(12)	0,3318(3)	-0,0102(1)	-0,0156(12)	0,068(2)
C(13)	0,3613(3)	-0,0055(1)	0,1780(12)	0,074(2)
C(14)	0,3710(2)	0,0174(1)	0,2430(10)	0,055(2)
Cl	0,0228(1)	0,0235(1)	0,1618(4)	0,103(1)
C(0)	0	0	0,3250(17)	0,086(1)

\*  $U_{\text{eq}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$  Tensors.

Eine elementaranalytische Charakterisierung war aufgrund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit nicht möglich. Es ergeben sich aber korrekte Massenspektren.

**3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetra-oxid-3-silacyclohexan (**2a**):** Gemisch aus 5% von **2a** (Monomer) und 95% von **5a** (Dimer) – 1,65 g (78%), Schmp.: 128–129 °C –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,55^{\text{Dimer}}/0,84^{\text{Monomer}}$  (s, 6 H), 4,72<sup>Dimer</sup>/4,83<sup>Monomer</sup> (s, 2 H) (für das Integral-Verhältnis der  $\alpha$ -H-Atome gilt: Monomer/Dimer  $\approx <5/>95$ ) –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0,26$ , 66,78– $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1,69^{\text{Dimer}}/13,83^{\text{Monomer}}$  (in Spuren) – MS (EI,  $T = 92$  °C),  $m/z$  (%): 291 (100) [ $\text{M}_{\text{Dimer}}^{+} - \text{O}_2\text{S}-\text{CH}_2-\text{SO}_3-\text{Me}$ ], 217 (68) [ $\text{M}_{\text{Monomer}}^{+} - \text{Me}$ ].

**3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetra-oxid-3-silacycloheptan (**2b**):** 1,95 g (87%), Schmp.: 108–110 °C –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,71$  (s, 6 H), 3,77 (s, 4 H) –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -1,47$ , 47,01 –  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -9,86$  – MS (EI,  $T = 117$  °C),  $m/z$  (%): 231 (100) [ $\text{M}^{+} - \text{Me}$ ], 74 (50) [ $\text{OSiMe}_2^{+}$ ].

**3-Methyl-3-phenyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexan (3a):** Gemisch aus 75% von **3a** (Monomer) und 25% von **6a** (Dimer) – 2,06 g (76%), Schmp.: 68–94 °C – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,89<sup>Dimer</sup>/1,09<sup>Monomer</sup> (s, 3H), 4,80<sup>Dimer</sup>/4,93<sup>Monomer</sup> (s, 2H), 7,26–7,99 (m, 5H) (für das Integral-Verhältnis der  $\alpha$ -H-Atome gilt: Monomer/Dimer  $\approx$  75/25) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,89<sup>Dimer</sup>/1,09<sup>Monomer</sup> (s, 3H), 4,80<sup>Dimer</sup>/4,93<sup>Monomer</sup> (s, 2H), 7,26–7,99 (m, 5H) – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -17,39<sup>Dimer</sup> (gemittelter Wert) / -6,09<sup>Monomer</sup> – MS (EI, T = 110 °C), m/z (%): 294 (1) [M<sup>+</sup>], 279 (6) [M<sup>+</sup> - Me], 217 (12) [M<sup>+</sup> - Phenyl], 78 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

**3-Methyl-3-phenyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacycloheptan (3b):** 2,47 (87%), Schmp.: 155–156 °C – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0,96 (s, 3H), 3,83 (s, 4H), 7,20–7,97 (m, 5H) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -2,91, 47,19, 128,31, 131,63, 133,46, 134,27 – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -9,54 – MS (EI, T = 155 °C), m/z (%): 308 (30) [M<sub>Monomer</sub><sup>+</sup>], 293 (100) [M<sub>Monomer</sub><sup>+</sup> - Me], 231 (49) [M<sub>Monomer</sub><sup>+</sup> - Phenyl].

**3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacyclohexan (4a):** 2,64 g (80%), Schmp.: 65–66 °C – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4,98 (s, 2H), 7,21–8,17 (m, 10H) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 67,09, 128,65, 131,64, 133,56, 134,97 – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -33,21<sup>Dimer</sup> (in Spuren)/

-26,16<sup>Monomer</sup> – MS (EI, T = 150 °C), m/z (%): 356 (25) [M<sup>+</sup>], 279 (24) [M<sup>+</sup> - Ph], 78 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

**3,3-Diphenyl-2,4-dioxa-1,5-dithia-1,1,5,5-tetraoxid-3-silacycloheptan (4b):** 3,21 g (96%), Schmp.: 126–128 °C – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3,82 (s, 4H), 6,97–7,84 (m, 10H) – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 47,39, 128,51, 131,79, 133,07, 134,77 – <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -28,74 – MS (EI, T = 192 °C), m/z (%): 370 (40) [M<sup>+</sup>], 293 (100) [M<sup>+</sup> - Ph].

**Kristallstrukturanalysen von 4b:** Für die Röntgenstrukturuntersuchung [6] geeignete Kristalle bildeten sich durch Abkühlen (5 °/h) einer konzentrierten Dichlormethan-Lösung mittels eines Kryostaten (MGW Lauda mit Programmsteuerung P600 Electronic) von R.T. auf -78 °C. Tab. II enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von **4b**. Die Intensitäten wurden mit einem Nicolet R 3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\omega$ -Scan) gemessen. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELXTL-PLUS auf einer Micro Vax II vorgenommen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sach- und Personalmitteln danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] R. H. Cragg, R. D. Lane, J. Organomet. Chem. **267**, 1–71 (1984).
- [2] R. H. Cragg, R. D. Lane, J. Organomet. Chem. **289**, 23–45 (1985).
- [3] R. H. Cragg, R. D. Lane, J. Organomet. Chem. **268**, 1–3 (1984).
- [4] R. H. Cragg, R. D. Lane, J. Organomet. Chem. **212**, 301–311 (1981).
- [5] M. Fild, H.-P. Rieck, Chemiker Zeitung **100**, 391–392 (1976).

- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 400321, der Autoren und des Zeitschriftentitats angefordert werden.