

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen. VIII<sup>1)</sup>

## **1-Oxa-2,6-disilacyclohexane: Ringschluß, Spaltung und Reaktionen am Ring**

Von H. NIEDERPRÜM und W. SIMMLER

Mit 2 Abbildungen

*Professor E. Wiberg zum 65. Geburtstag am 3. Juni 1966 gewidmet*

### **Inhaltsübersicht**

Durch Umsetzung von 1,3-Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxan mit  $\alpha$ -Nitrilen in Gegenwart von Natrium-bis-trimethylsilylamid werden weitere Derivate des 1-Oxa-2,6-disila-cyclohexans dargestellt. Die Reduktion funktioneller Gruppen in 4-Stellung mit Borwasserstoffverbindungen gibt neue amino- und hydroxyfunktionelle Derivate unter Ring-erhaltung. Ringöffnungen gelingen mit Hilfe von Thionylchlorid/Chlorwasserstoff.

### **Summary**

1,3-Bis-bromomethyl-tetramethyl-disiloxane reacts with  $\alpha$ -nitriles in the presence of sodium-bis-trimethylsilylamide to give 1-oxa-2,6-disilacyclohexanes. Reduction with borohydrides of nitrile or ester groups in the 4-position yields new amino and hydroxy derivatives, the ring remaining intact. Ring cleavage is achieved with a mixture of thionylchloride and hydrogenchloride.

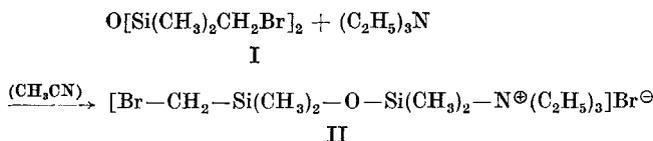
---

In einer vorausgegangenen Mitteilung<sup>2)</sup> beschrieben wir einen neuen Weg zur Herstellung von 1-Oxa-2,6-disila-cyclohexanen durch Umsetzung von Cyanessigestern mit 1,3-Bis-brommethyl-tetramethyldisiloxan I in Gegenwart tertiärer Amine. Die Übertragung dieser ungewöhnlichen Alkylierungsreaktion auf andere C—H-aktive Verbindungen mißlang jedoch. Zwar scheidet sich beim Erhitzen von I mit Pseudosäuren wie Malonester, Acetessigester, Acetylaceton oder Malodinitril in Anwesenheit von Triäthylamin allmählich etwas Bromid ab, definierte Produkte konnten aber nicht erhalten werden. Spektroskopisch wurden geringe Mengen monoalkylierter Derivate — etwa aus der Umsetzung mit Acetessigester — nachgewiesen; cyclische Verbindungen, die sich durch die asymmetrische Si—O—Si-Valenzschwingung um 1000  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum leicht nachweisen lassen, traten höchstens spurenweise auf. Setzt man Mononitrile (z. B.  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ein, so kann über-

<sup>1)</sup> VII. Mitt. W. SIMMLER, H. NIEDERPRÜM u. H. SATTLEGER, Chem. Ber. (im Druck).

<sup>2)</sup> W. SIMMLER, H. NIEDERPRÜM und H. WALZ, Chem. Ber. **97**, 1047 (1964).

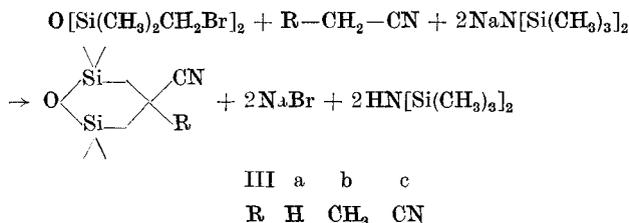
haupt keine Alkylierung mehr festgestellt werden; nach längerem Kochen fällt lediglich ein teilweise quaternäres Triäthylammoniumderivat von I aus, offensichtlich gebildet unter dem Einfluß des polaren Acetonitrils:



Die mangelnde Reaktionsfähigkeit dieser CH-aktiven Verbindungen dürfte auf ihre Säurestärke zurückzuführen sein<sup>3)</sup>, wobei hinzukommt, daß die Bildung di-alkylierter Produkte bei Cyanessigestern — begünstigt durch die größere Acidität der Monoalkylcyanessigestere — erheblich leichter als z. B. bei Malonestern erfolgt<sup>4)</sup>.

### Ringschlußreaktionen am Kohlenstoff

Wir konnten aber noch einen Zugang zur Klasse der 1-Oxa-2,6-disilacyclohexane in der Umsetzung von I mit Natrium-bis-trimethylsilylamid erschließen<sup>5)</sup>; aus  $\alpha$ -Nitrilen entstehen so die 4-Cyanderivate III<sub>a-c</sub>:



(An freien Si-Valenzen befinden sich stets  $\text{CH}_3$ -Gruppen).

Das di-silylierte Natriumamid<sup>6)</sup>, auf dessen stark basische und nucleophile Eigenschaften in letzter Zeit hingewiesen wurde<sup>7)8)</sup>, eignet sich besser zur Anionisierung von Nitrilen als das üblicherweise eingesetzte  $\text{NaNH}_2$ , da es auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich ist, kein  $\text{NH}_3$  abspaltet und schon bei tiefen Temperaturen reagiert. Trotzdem ist die zu den Derivaten von III führende Umsetzung einigermaßen überraschend, da das  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  eine Reihe anderer Reaktionen eingehen kann:

<sup>3)</sup> R. G. PEARSON u. R. L. DILLON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2439 (1953); z. B.  $\text{K}_\alpha$  Cyanessigsäureäthylester  $< 10^{-9}$ , Malodinitril  $6,5 \cdot 10^{-12}$  Malonsäurediäthylester  $5 \cdot 10^{-14}$ , Acetonitril etwa  $10^{-25}$ .

<sup>4)</sup> A. C. COPE, H. L. HOLME u. H. O. HOUSE, Org. Reactions **9**, 121 (1957).

<sup>5)</sup> Farbenfabriken Bayer AG (Erf.: H. NIEDERPRÜM u. W. SIMMLER), DAS 1204228 (1964).

<sup>6)</sup> U. WANNAGAT u. H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

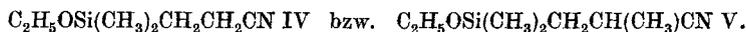
<sup>7)</sup> U. WANNAGAT in Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, New York, **6**, 225 (1964).

<sup>8)</sup> C. R. KRÜGER u. E. G. ROCHOW, J. organometallic Chem. [Amsterdam] **1**, 476, (1964).

Spaltung der gegenüber nucleophilen Agenzien empfindlichen Si—CH<sub>2</sub>—Br-Gruppe sowie der Siloxan-Bindung, ferner Direktsubstitution der Brommethylgruppe zu Verbindungen mit Si—CH<sub>2</sub>—N-Gruppierungen. Auch sind zu Polymerisation führende Reaktionen des noch nicht umgesetzten  $\alpha$ -Nitriles mit dem metallierten Derivat (z. B. Dimerisierung zu Diacetonitril) zu erwarten sowie Umsetzungen aus der mesomeren Ketiminstruktur der Natriumnitrile<sup>9)</sup>.

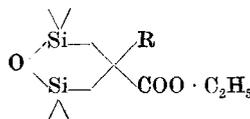
Bei Verwendung von Acetonitril lassen sich jedoch etwa 60—70% IIIa isolieren; verständlicherweise sind die Ausbeuten abhängig von den Reaktionsbedingungen. Als beste Methode erwies sich das Zutropfen der toluolischen Natrium-bis-trimethylsilyl-amid-Lösung zu der Mischung der beiden anderen Reaktionspartner bei mäßig erhöhter Temperatur.

Die schon früher<sup>2)</sup> beobachtete große Bildungstendenz des Ringsystems III macht sich hier dadurch bemerkbar, daß die Monoalkylierung des Acetonitrils zu O[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN]<sub>2</sub> — auch bei einem entsprechenden stöchiometrischen Ansatz — nur in geringem Umfang stattfindet: neben nicht umgesetztem CH<sub>3</sub>CN läßt sich wiederum IIIa nachweisen. Entsprechend liegen die Ausbeuten bei Reaktionen, die nicht zum Ringschluß führen können, erheblich niedriger: etwa bei der Umsetzung von Acetonitril bzw. Propionitril mit Äthoxydimethylbrommethyl-silan zu



Hier überwiegen die oben aufgezählten Nebenreaktionen, ebenso wie beim Ersatz von I durch die entsprechende, weniger reaktionsfähige Chlormethylverbindung.

Beim Einsatz anderer C—H-aktiver Verbindungen konnten wir nur kleine Ausbeuten an Derivaten von III isolieren. Beispielsweise entsteht aus Malonsäurediäthylester der Diester III d sowie aus Cyanessigsäureäthylester der Nitrilester III e in Ausbeuten um 20%. Essigester gab nur Spuren des Esters III f; zu spektroskopischem Vergleich wurde letzterer auch durch Veresterung der entsprechenden Carbonsäure<sup>2)</sup> dargestellt:



III d: R = COO · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

e: R = CN

f: R = H.

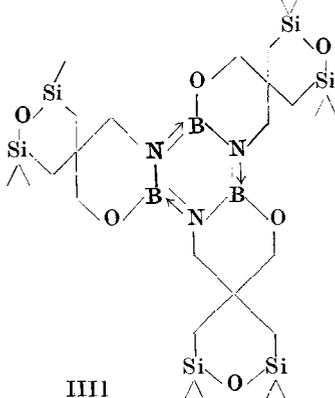
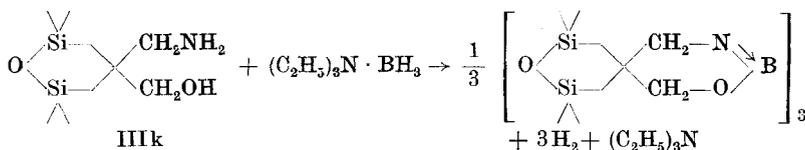
### Reaktionen unter Ringerhaltung

Das überaus stabile Ringsystem III erlaubt eine Vielzahl von Reaktionen an den Substituenten in 4-Stellung. Wir studierten besonders die Reduktion funktioneller Gruppen mit Gemischen von Natriumborant und Bortrifluorid bzw. mit Lithiumalanat und stellten auf diese Weise einige neue amino- und hydroxyfunktionelle Derivate dar.

<sup>9)</sup> C. R. KRÜGER u. E. G. ROCHOW, *Angew. Chem.* **75**, 793 (1963).



ausüben<sup>11)</sup>, versuchten wir die Struktur des Rückstandes aufzuklären. Durch Destillation bei  $K_{p_1}$  etwa  $240^\circ$  isoliert wurde das polycyclische Ringsystem III l, welches in reiner Form auch direkt aus dem Aminoalkohol III k hergestellt wurde:



Die Verbindung zeigt im IR-Spektrum (KBr-Preßling, (Abb. 1) die für Borazole typischen B—N-Absorptionen bei  $1450 - 1490 \text{ cm}^{-1}$ ; auch die für das Ringsystem III charakteristische Si—O—Si-Absorption bei  $993 \text{ cm}^{-1}$  ist nachweisbar. Auch das PMR-Spektrum unterstützt die Konstitutionsformel: es finden sich 4 Signale mit den erwarteten Flächen bei 0,11; 0,60; 2,90 und 3,60 ppm, die den Gruppen Si—CH<sub>3</sub>, Si—CH<sub>2</sub>—C, C—CH<sub>2</sub>N und C—CH<sub>2</sub>—O zugeordnet werden können.

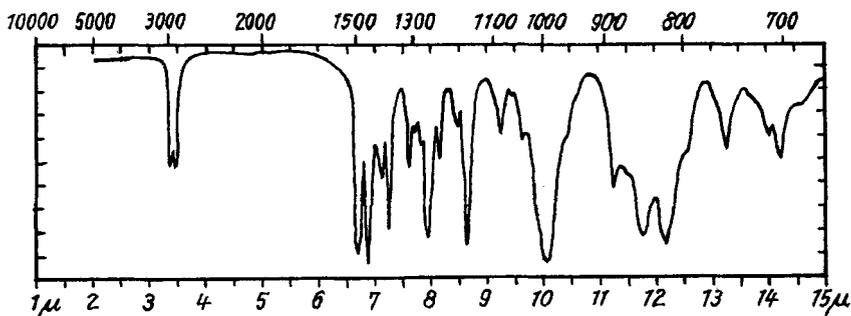
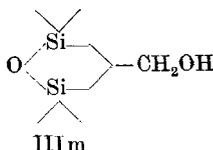


Abb. 1. IR-Spektrum des Borazols III l

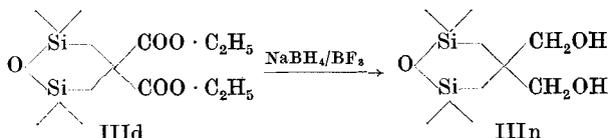
<sup>11)</sup> R. I. BROTHERTON and A. L. McCLOSKEY, *Boron Nitrogen Chemistry*, p. 131 *Advances in Chemistry*, Series 42, Washington 1964.

In höherer Ausbeute erhielten wir den Aminoalkohol III k durch Reduktion von III c oder III i mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther.

Auch die Ringcarbonsäure kann glatt mit  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$  reduziert werden, gemäß

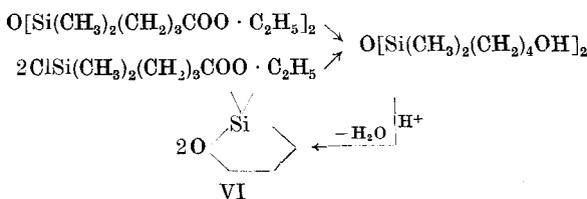


Bei der Herstellung des Diols III n treten jedoch Schwierigkeiten auf: der Diester III d reagiert selbst mit einem Überschuß  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$  in THF nur langsam und unvollständig. Durch fraktionierte Destillation wurden 20% III n isoliert; die Verbindung erstarrt in der Vorlage und kann aus Benzol/Hexan umkristallisiert werden.



Wiederum erwies sich  $\text{LiAlH}_4$  als geeigneteres Reduktionsmittel.

Die Reduktion funktioneller Gruppen mit  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$  läßt sich mit gutem Erfolg auch auf andere carboxyfunktionelle Organosiliciumverbindungen und ihre Derivate übertragen<sup>12)</sup>. So fanden wir in der Umsetzung von 1,3-Bis(carbäthoxypropyl)-tetramethyl-disiloxan mit  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$  bzw. in der Reaktion von 3-Carbäthoxypropyl-dimethyl-chlorsilan mit  $\text{NaBH}_4$  einen interessanten Weg zur Klasse der 1-Oxa-2-sila-cyclohexane, da das zunächst bei der hydrolytischen Aufarbeitung gebildete 1,3-Bis(4-hydroxybutyl)-tetramethyl-disiloxan in Gegenwart von Säure unter Dehydratisierung in das heterocyclische Ringsystem VI übergeführt wird<sup>1)</sup><sup>13)</sup>:

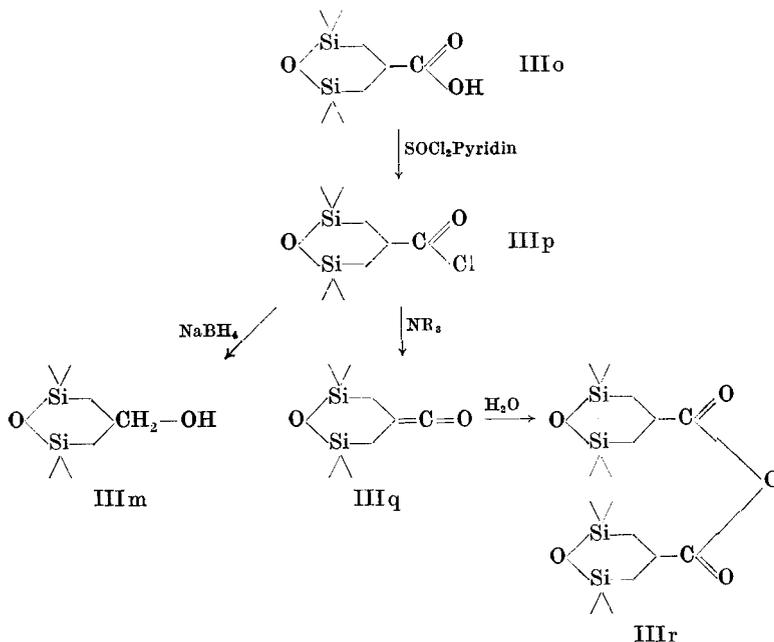


Durch Umsetzung der Carbonsäure III o mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin erhält man glatt das Säurechlorid III p, welches mit  $\text{NaBH}_4$  allein in Tetrahydrofuran oder Isopropanol in den Alkohol III m übergeführt wird.

<sup>12)</sup> H. NIEDERPRÜM und W. SIMMLER, International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prag 1965, S. 11.

<sup>13)</sup> vgl. W. H. KNOTH u. R. V. LINDSEY, J. Amer. chem. Soc. 80, 4106 (1958).

Verwendet man Triäthylamin oder setzt freies Säurechlorid IIIp in abs. Diäthyläther um, so erhält man in leicht exothermer Reaktion eine gelbe Lösung, aus der sich Triäthylammoniumchlorid abscheidet. In der Lösung befindet sich das sehr reaktionsfähige Keten IIIq, welches an der Luft sofort in das Säureanhydrid IIIr übergeht:



### Spaltung und Ringschluß am Silicium

Eine Reihe von Reaktionen, die nach der Erfahrung der Siliconchemie zunächst zur Öffnung der Siloxanbindung, sodann über Polykondensationen zu Polymeren führen, ergeben im Falle der 1-Oxa-2,6-disila-cyclohexane keine polymeren Reaktionsprodukte. Beispiel sind die Reduktionen mit  $\text{LiAlH}_4$  oder die Überführung der Ringnitrile in die Säureamide mittels konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Dies liegt jedoch nicht daran, daß diese Cyclen einer Spaltung der Siloxanbindung widerstehen, sondern daß im Zuge der hydrolytischen Aufarbeitung die Cyclisierungstendenz der Spaltstücke so groß ist, daß praktisch ausschließlich wieder Ringe gebildet werden, auch wenn dabei neue Substituenten am Ring eingeführt worden waren.

Arbeitet man in wasserfreiem Milieu auf, so lassen sich auch von diesen Ringen in guten Ausbeuten Produkte der Siloxanspaltung isolieren, so zum Beispiel, wenn man mit Chlorwasserstoff spaltet und gebildetes Wasser mit-



Die Wahrscheinlichkeit des Ringschlusses von hydrolysierten Derivaten VII miteinander wird dadurch unterdrückt: die Kondensation mit den im Überschuß vorhandenen anderen Chlorsilanderivaten wird vorherrschend.

### Experimentelles

Umsetzung von 1,3-Bis(brommethyl)-tetramethyl-disiloxan I mit Triäthylamin: 160 g (0,5 Mole) I, 122 g (1,2 Mole)  $(C_2H_5)_3N$  und 400 ml Acetonitril werden 8 Stunden zum Sieden erhitzt, die Reaktionsmischung weitgehend eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und filtriert. Das Salz wurde mit Äther gewaschen und getrocknet. Isoliert wurden 110 g II (52% Theor.), Schmp. 140–145° (unscharf).

$C_{12}H_{31}Br_2NOSi_2$  (421,4: C 34,20 (34,31); H 7,42 (7,55); Br 37,93 (37,15); N 3,32 (3,8); Si 13,33 (12,9) ber. (gef.), gleiche Angabe bei allen Analysen.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-cyan-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIa: 1 kg 30proz. toluolische  $NaNH_2$ -Suspension (7,7 Mole, 10% Überschuß) wurden mit 2 l Toluol und 1130 g (7 Mole) Hexamethyldisilazan bis zur Beendigung der  $NH_3$ -Entwicklung zum Sieden erhitzt. Nach Filtration resultierten 3200 g einer klaren, leicht gelblichen Lösung mit einem acidimetrisch bestimmten Gehalt von 4,8% Na (95% Theor.).

910 g (1,9 Mole) dieser Lösung wurden innerhalb von 2 Stunden unter heftigem Rühren bei etwa 30°C zu einer Lösung von 320 g (1 Mol) I und 49,3 g (1,2 Mole) Acetonitril in 300 ml Toluol gegeben. Nach 1 Stunde Kochen wurde das ausgefallene Salz mit 1,5 l verd.  $H_2SO_4$  gelöst und durch Titration der wäßrigen Phase — in der sich auch die in einer Nebenreaktion gebildeten C—N-Verbindungen befanden — ein Gehalt von 96% der theoretisch möglichen Menge an  $Br^-$  festgestellt. Die organische Phase wurde über  $NaHCO_3$  filtriert und destilliert. Die Hauptmenge siedet bei  $K_{P11} = 105–108^\circ$  und erstarrte in der Vorlage, Ausbeute 128 g (68% Theor.). Ein kleiner Teil wurde aus wenig Hexan umkristallisiert, Schmp. 55–56°.  $^1H$ -NMR- und IR-Spektrum bestätigten die Konstitution<sup>2)</sup>. Höher-siedende Fraktionen enthielten nach spektroskopischen Untersuchungen Di- und Polysiloxane mit 2-Cyanäthylgruppen.

2,2,4,6,6-Pentamethyl-4-methyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIb: 1,9 Mole Natrium-bis-trimethylsilylamid wurden mit 1 Mol I und 1,2 Molen Propionitril zur Reaktion gebracht. Isoliert wurden durch fraktionierte Destillation 87 g IIIb (43% Theor.),  $K_{P13} = 98–102^\circ$ . Das Produkt wurde aus Hexan umkristallisiert: 51 g, Schmp. 89–91°; aus der Mutterlauge weitere 13 g, Schmp. 80–83°.

$C_9H_{19}NOSi_2$  (213,4): C 50,65 (50,30); H 8,97 (8,95) N 6,56 (6,78); Si 26,32 (26,3); Molgew.: 203 (kryosk. Benzol, 212 (osmot. Aceton).

2,2,6,6-Tetramethyl-4,4-dicyan-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIc: 1 Mol Natrium-bis-trimethylsilyl-amid wurden mit 0,5 Molen I und 0,55 Molen Malodinitril umgesetzt; es wurde insgesamt 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Salz wurde abfiltriert (Umsetzung, bezogen auf  $Br^-$ , 84%) und das Filtrat eingedampft. Der braune, schmierige Rückstand wurde zweimal aus Hexan/Benzol umkristallisiert, Ausbeute 30 g (27% Theor.), Schmp. 138–138,5°.

$C_9H_{16}N_2OSi_2$  (224,4): C 48,17 (48,14); H 7,19 (7,27) N 12,48 (12,19); Molgew. 213 (osmot. Aceton).

2-Cyanäthyl-äthoxy-dimethyl-silan IV: 2 Mole Natrium-bis-trimethylsilyl-amid wurden mit 2 Molen Äthoxy-dimethyl-brommethyl-silan und 2,4 Mol Acetonitril, wie bei IIIa beschrieben, zur Reaktion gebracht. Es wurde filtriert (Umsetzung, bezogen auf  $\text{Br}^-$ , 94%) und das Filtrat über eine wirksame Kolonne fraktioniert destilliert. Isoliert wurden 126 g (40% Theor.);  $K_{P_{16}} = 90-92^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4230$ .

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NOSi}$  (157,3): C 53,45 (53,25); H 9,61 (9,82); N 8,91 (8,76). Molgew. 159 (kryosk. Dioxan).

2-Cyanpropyl-äthoxy-dimethyl-silan V: 2 Mole Natrium-bis-trimethylsilyl-amid wurden mit 2 Molen Äthoxy-dimethyl-brommethyl-silan und 2,4 Molen Propionitril umgesetzt. Umsetzungsgrad 95%, bezogen auf  $\text{Br}^-$ . Durch fraktionierte Destillation über Kolonne wurden 75 g V (22% Theor.),  $K_{P_{12}} = 85-90^\circ$  isoliert. Erneute Fraktionierung gab V in reiner Form,  $K_{P_{11}} = 85-88^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4235$ .

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NOSi}$  (171,3): C 56,09 (56,03); H 10,00 (10,05); N 8,18 (8,12); Molgew.: 180 (kryosk. Dioxan).

2,2,6,6-Tetramethyl-4,4-dicarbäthoxy-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIId: Zu einer Lösung von 160 g (0,5 Mole) I und 88 g (0,55 Mole) Malonsäurediäthylester in 500 ml Toluol wurden bei etwa  $30^\circ$  eine Lösung von 1 Mol Natrium-bis-trimethylsilyl-amid in 500 ml Toluol getropft. Nach 2stündigem Rückflußerhitzen wurde die Reaktionsmischung mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Durch zweifache fraktionierte Destillation über Kolonne wurden 33 g IIIId (21% Theor.),  $K_{P_{1,5}} = 95-97^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4465$ , isoliert.

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{Si}_2$  (318,5): C 49,02 (48,60); H 8,23 (8,31); Si 17,64 (17,7); Molgew.: 310 (kryosk. Dioxan).

2,2,6,6-Tetramethyl-4-cyan-4-carbäthoxy-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIe: 0,5 Mole I wurden mit 1 Mol Natrium bis-trimethylsilyl-amid und 0,55 Mole Cyanoessigsäureäthylester umgesetzt. Isoliert wurden durch mehrfache Destillation 35 g (26% Theor.) IIIe,  $K_{P_{0,5}} = 100-105^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4500$ . Die Substanz erstarrte nicht, vermutlich bedingt durch geringe Mengen an Verunreinigungen. IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identisch mit früheren Versuchen<sup>2)</sup>.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-carbäthoxy-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIf: 218 g (1 Mol) III<sub>0</sub> wurden mit 1 l Äthanol und 30 ml conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 4 Stunden gekocht. Die Hauptmenge Alkohol wurde abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach üblicher Aufarbeitung wurden 195 g IIIf (79% Theor.),  $K_{P_{0,5}} = 75$  bis  $77^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4390$ , isoliert. Lit.<sup>15)</sup>.  $K_{P_{11}} = 102^\circ$ .  $n_D^{20} = 1,4392$ .

N,N',N''-Tris[2,2,6,6-tetramethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexyl-(4)-methyl]-borazol IIIg: 100 g (0,49 Mole) IIIh wurden mit 62 g (0,54 Mole) N-Triäthylborazan und 200 ml Isopropylbenzol vorsichtig zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde die Lösung weitgehend eingedampft und der viscose Rückstand mit 100 ml Hexan versetzt. Nach Stehen über Nacht bei  $0^\circ\text{C}$ . wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen 72 g (69% Theor.), Schmp.  $124-125^\circ$ .

2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminomethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIh: 6 g (0,028 Mole) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-carbamoyl-1-oxa-2,6-disilacyclohexan<sup>2)</sup> wurden in

<sup>15)</sup> L. H. SOMMER et al., J. Amer. chem. Soc. 78, 2010 (1956).

50 ml THF gelöst und zu einer Suspension von 4 g eines 1:1-Gemisches von  $\text{NaBH}_4$  und Quarzsand in 50 ml THF gegeben. Anschließend wurden 7 g  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  in 50 ml THF zuge-  
tropft. Es wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert, eingedampft, der Rückstand mit  
100 ml Äther und 100 ml 5proz. HCl versetzt und mit KOH alkalisch gemacht. Isoliert  
wurden 4 g (70% Theor.) IIIh,  $K_{p_{0,3}} = 45^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4521$ , IR-Spektrum identisch mit  
früheren Versuchen<sup>2)</sup>.

2,2,6,6-Tetramethyl-4,4-bis-aminomethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan  
IIIi: 63 g (0,26 Mole) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-carbamoyl-4-cyan-1-oxa-2,6-disilacyclo-  
hexan, gelöst in 200 ml THF, wurden zu einer Suspension von 50 g eines 1:1-Gemisches von  
 $\text{NaBH}_4$  und Quarzsand in 200 ml THF gegeben und dann 109 g  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  zuge-  
tropft. Nach 5stündigem Kochen wurde — wie vorstehend beschrieben — aufgearbeitet. Isoliert wurden  
39 g (65% Theor.) IIIi  $K_{p_2} = 112-114^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4798$ .

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OSi}_2$  (232,5): C 46,51 (46,81); H 10,40 (10,57); N 12,05 (12,28); Molgew.  
239 (kryosk. Dioxan).

2,2,6,6-Tetramethyl-4-cyan-4-hydroxymethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclo-  
hexan IIIj: 271,5 g IIIe (1 Mol) und 154 g (2 Mole) eines 1:1-Gemisches von  $\text{NaBH}_4$  und  
Quarzsand wurden in 400 ml THF 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbei-  
tung wurde der Rückstand aus Hexan/Benzol umkristallisiert; Ausbeute 190 g IIIj 83%  
Theor.), Schmp. 99—101°.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (229,4): C 47,12 (46,88); H 8,35 (8,49); N 6,10 (6,12); Molgew. 232  
(kryosk. Dioxan)

IR-Spektrum:  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande bei  $2220\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Bande bei  $993\text{ cm}^{-1}$ , keine  $\text{C}=\text{O}$ -  
Bande.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminomethyl-4-hydroxymethyl-1-oxa-2,6-di-  
silacyclohexan IIIk: a) durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$ : 271,5 g (1 Mol) IIIe, ge-  
löst in 300 ml THF, wurden zu einer Suspension von 114 g (1,5 Mole, 20% Überschuß) eines  
1:1 Gemisches von  $\text{NaBH}_4$  und Quarzsand in 200 ml THF gegeben und anschließend 258 g  
(1,84 Mole, 10% Überschuß)  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  innerhalb von 2 Stunden zuge-  
tropft. Nach Ab-  
klingen der exothermen Reaktion wurde 3 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert und das  
Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Der viscose Rückstand wurde in 400 ml Äther ge-  
löst, tropfenweise mit 400 ml 15proz. HCl versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend  
wurde mit 25proz. KOH stark alkalisch gemacht, mehrere Stunden nachgerührt, die Äther-  
phase abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Es verblieben 184 g eines immer noch bor-  
haltigen Rückstandes, der allmählich erstarrte. Umkristallisation aus Petroläther: 94 g  
IIIk (40% Theor.), Schmp. 100—101°.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (233,5): C 46,30 (46,47); H 9,93 (9,88); N 6,00 (6,03); Molgew.: 235  
(kryosk. Dioxan).

b) durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ : Zu einer Suspension von 10 g  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml  
Äther wurde in 1 Stunde eine Lösung von 23,6 g (0,087 Mole) IIIe in 200 ml Äther getropft.  
Nach 3stündigem Rühren wurden vorsichtig 100 ml Wasser zugesetzt, filtriert und der Rück-  
stand gut mit Äther gewaschen. Nach Abdunsten des Lösungsmittels verblieben 19 g weiße  
Kristalle (94% Theor.); umkristallisiert aus Petroläther/Benzol: 10 g Schmp. 101°; aus der  
Mutterlauge weitere 7,5 g, Schmp. 98—99° IR-Spektrum (in Nujol) identisch mit vor-  
stehendem Versuch.

Analog wurden aus 10 g  $\text{LiAlH}_4$  und 20 g (0,087 Mole) IIIj 18 g IIIk (89% Theor.), Schmp. 100–101°, dargestellt.

Tris-[5-(1-oxa-2,2,6,6-tetramethyl-2,6-disilacyclohexanyl)]1,3,2-oxaborinano-borazol IIIl: a) 58,5 g (0,25 Mole) IIIk, 31,5 g (0,275 Mole) N-Triäthylborazan und 100 ml Isopropylbenzol wurden langsam zum Sieden erhitzt und über eine Kolonne ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>3</sub>N abdestilliert. Nach Beendigung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung wurde bis 200° Sumpf abdestilliert, das restliche Lösungsmittel an der Ölpumpe entfernt. Es verblieb ein zäher, allmählich erstarrender Rückstand (59 g). Destillation gab 42 g (70% Theor.) IIIl,  $K_{p1} = 230\text{--}240^\circ$ . Die Substanz wurde aus Methanol ohne merkliche Zersetzung umkristallisiert, Schmp. 157°. Leicht löslich in Benzol und Petroläther.

$\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{Si}_6$  (723,7): C 44,81 (45,05); H 8,36 (8,50); N 5,80 (6,0); Si 23,28 (23,4). Molgew.: 690 (kryosk. Benzol)

b) 271,5 g (1 Mol) IIIe wurden — wie unter IIIk beschrieben — mit  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$  reduziert. Die Feststoffe wurden abfiltriert und das THF abdestilliert bis 100°/Sumpf bei 0,5 Torr (Ölbad). Es verblieb ein viscoser Rückstand (236 g), der bei  $K_{p1}$  etwa 240° zum größten Teil destillierbar war und in der Vorlage erstarrte.

Analyse: N = 5,3; Si = 21,4 Molgew.: 748 (kryosk. Benzol).

Das IR-Spektrum ist praktisch identisch mit vorstehendem Versuch, Analysen und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deuten aber darauf hin, daß die Substanz nicht ganz rein ist.

2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxymethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIm: a) 218 g (1 Mol) IIIo gelöst in 500 ml THF, wurden zu einer Suspension von 66 g (0,87 Mole, 15% Überschuß) eines 1:1 Gemisches von  $\text{NaBH}_4$  und Quarzsand gegeben ( $\text{H}_2$ -Entwicklung), dann in 2 Stunden 154 g (1,1 Mole)  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  zuge tropft. Nach 2stündigem Rückflußerhitzen und üblicher Aufarbeitung mit  $\text{HCl}/\text{KOH}$  resultierten 147 g (72% Theor.) IIIm,  $K_{p0,4} = 68^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4516$ .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Si}_2$  (204,4): C 47,00 (46,82); H 9,86 (9,71); Molgew.: 197 (kryosk. Dioxan).

b) 47,2 g (0,2 Mole) IIIp wurden zu einer Suspension von 0,25 Mole  $\text{NaBH}_4$  in 200 ml Isopropylalkohol getropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde 5 Stunden gekocht und wie üblich aufgearbeitet. Isoliert wurden durch Destillation 32 g (78% Theor.) IIIm,  $K_{p2} = 81\text{--}83$ ,  $n_D^{20} = 1,4498$ . Nach IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist die Substanz geringfügig mit dem Isopropylester der Ring-carbonsäure verunreinigt.

c) 118 g (0,5 Mole) IIIp wurden in 2 Stunden zu einer Suspension von 0,6 Molen  $\text{NaBH}_4$  in 200 ml THF getropft, 4 Stunden zum Sieden erhitzt und aufgearbeitet. (73% Theor.) IIIm,  $K_{p0,5} = 70^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4509$ .

2,2,6,6-Tetramethyl-4,4-bis-hydroxymethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan IIIIn: a) durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$  80 g (0,25 Mole) IIIId wurden mit 0,325 Molen (30% Überschuß)  $\text{NaBH}_4$  und 0,42 Mole (25% Überschuß)  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  in üblicher Weise umgesetzt und 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Aufarbeitung wu den durch Destillation bei  $K_{p0,5} = 120^\circ$  und anschließender Umkristallisation aus Petroläther/Benzol 12 g IIIIn (20% Theor.), Schmp. 90–92°, isoliert. Ein beträchtlicher Vorlauf enthielt neben IIIIn Ausgangsprodukt bzw. partiell reduziertes Produkt (IR-Spektrum, C=O-Bande).

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Si}_2$  (234,4): C 46,11 (46,02); H 9,46 (9,44); Molgew.: 222 (osmot. Aceton

b) durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ : Zu einer Suspension von 10 g  $\text{LiAlH}_4$  in 200 ml Äther wurden 31,9 g (0,1 Mole) III d, verdünnt mit 100 ml Äther, getropft. Nach 4stündigem Rückflußerhitzen wurde mit 100 ml Wasser hydrolysiert, filtriert und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und der kristalline Rückstand mit wenig Petroläther aufgeschlämmt, filtriert und mehrfach gewaschen. Ausbeute 17,6 g (75% Theor.), Schmp. 93–94°.

IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identisch mit vorstehendem Versuch.

2,2-Dimethyl-1-oxa-2-sila-cyclohexan VI: a) 362 g (1 Mol) 1,3-Bis(3-carbäthoxypropyl)-tetramethyl-disiloxan wurden zu einer Suspension von 91 g (1,2 Molen) eines 1:1-Gemisches von  $\text{NaBH}_4$  und Quarzsand in 400 ml THF gegeben und dann 210 g (1,5 Mole)  $\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$  in 2 Stunden zugetropft, 4 Stunden zum Sieden erhitzt, filtriert, THF abdestilliert, Rückstand in 500 ml Äther gelöst, mit 250 ml 10proz. HCl 1 Stunde gerührt und mit 20proz. KOH alkalisch gemacht, Ätherphase abgetrennt, Wasserphase ausgeäthert und die org. Phasen getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers verblieb ein viscoses Öl ( $n_D^{20} = 1,4506$ , % OH = 12,3, ber. 12,2), das nach spektroskopischen Untersuchungen im wesentlichen aus 1,3-Bis(4-hydroxybutyl)-tetramethyl-disiloxan bestand. Die Substanz wurde mit 200 ml Benzol und 3%p-Toluolsulfonsäure versetzt und über eine wirksame Kolonne azeotrop  $\text{H}_2\text{O}$  abdestilliert. Nach Beendigung der Wasserabscheidung wurde fraktioniert.

Ausbeute: 190 g VI (73% Theor.), Kp = 124–125°  $n_D^{20} = 1,4275$  [Lit<sup>13</sup>] Kp = 122–125,  $n_D^{25} = 1,4260$ .

VI gibt bei Zugabe der stöchiometrischen Menge Wasser und 1 Tropfen konz. HCl in exothermer Reaktion erneut  $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_4\text{OH}]_2$ .

b) 209 g (1 Mol) 3-Carbäthoxypropyl-dimethyl-chlor-silan wurden zu einer Suspension von 1,2 Molen  $\text{NaBH}_4$  in 300 ml THF getropft und 3 Stunden gekocht. Nach Aufarbeitung wurden 85 g (65% Theor.) VI isoliert, Kp 124–127°,  $n_D^{20} = 1,4285$ .

2,2,6,6-Tetramethyl-4-chloroformyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan III p: 218 g (1 Mol) III o<sup>2</sup> wurden in 500 ml Äther und 100 g Pyridin gelöst und tropfenweise unter Eiskühlung mit 150 g Thionylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden gerührt, filtriert und destilliert. Isoliert wurden 180 g (76% Theor.) III n, Kp<sub>1</sub> = 69°,  $n_D^{20} = 1,4568$ .

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Si}_2$  (236,9): Cl 14,97 (15,1); Si 23,72 (23,6).

2,2,6,6-Tetramethyl-4-carbonyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan III q: Das Sila-keten III q konnte in Substanz nicht gefaßt werden, da es, bei mäßiger Bildungsgeschwindigkeit, besonders am Licht ziemlich rasch in das entsprechende Dioxo-cyclobutan oder Lacton übergeht. Ferner wird es selbst bzw. in Form seiner Dimerisierungsprodukte schon von Luftfeuchtigkeit in das Sila-anhydrid III r umgewandelt.

Deshalb und wegen zu großer Ähnlichkeit der IR-Banden von Dioxo-cyclobutan, Lacton und Anhydrid konnte auch eine Unterscheidung, ob das Keten III q zunächst Dioxo-cyclobutan oder Lacton bildet, nicht getroffen werden.

Zur Charakterisierung des Ketens III q wurde daher aus einer unter Ausschluß von Licht angesetzten und aufbewahrten Mischung von 5,58 g (0,023 Mol) des Säure-

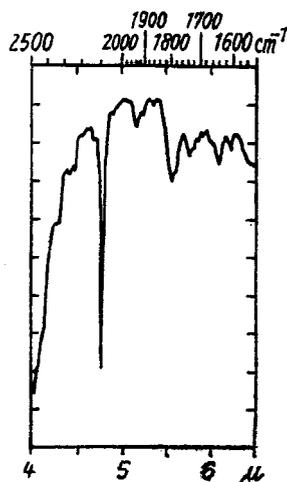


Abb. 2. Ausschnitt aus dem IR-Spektrum des Sila-ketens III q

chlorids IIIp in 40 g (0,39 Mol) Triäthylamin alle 30 Minuten oberhalb des aus Triäthylammoniumchlorid bestehenden Bodenkörpers eine Probe genommen und IR-spektroskopisch der Bereich von 1500—2500  $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Die bei 2080  $\text{cm}^{-1}$  festgestellte Ketenbande erreichte nach 4 Stunden ein Maximum an Intensität (Abb. 2) und fiel allmählich wieder ab; einher ging eine Zunahme der für Lacton bzw. Anhydrid charakteristischen Carbylbanden.

2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-2,6-disila-cyclohexan-4-carbonsäureanhydrid IIIr: a) aus dem Säurechlorid IIIp über das Keten IIIq: Zu 150 g Diäthyläther wurden 24,2 g (0,24 Mol) Triäthylamin und 28,4 g (0,12 Mol) IIIp gegeben, die Mischung 4 Stunden gerührt, vom Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingengt und der Rückstand, bestehend aus einem rotbraunen Öl und farblosen Kristallen, 2 Tage an der Luft sich selbst überlassen. Danach wurde der Kristallbrei auf dem Tonteller abgepreßt und 16,8 g IIIr vom Fp. 72°C erhalten (67% Theor.).

Die Verbindung ist bei  $K_{P,0,8}$  160° destillierbar und hat als unterkühlte Schmelze einen Brechungsindex  $n_D^{20}$  1,4638; durch Umkristallisieren aus Äther erhält man weiße Nadeln von  $Fd_{\text{kor.}}$ : 75,8 C.

$C_{16}H_{34}O_5Si_4$  (418,8): C 45,88 (45,91); H 8,18 (8,31); Si 26,82 (27,2); Molgew.: 410 (osmot. in Aceton).

b) aus dem Säurechlorid IIIp und der freien Säure IIIo: Zu einer Lösung von 4,94 g (0,023 Mol) IIIo und 2,3 g Triäthylamin in 40 g Diäthyläther wurden unter Rühren innerhalb von 30 Minuten bei Zimmertemperatur eine Lösung von 5,4 g (0,023 Mol) IIIp in 10 g Diäthyläther zugetropft. Nach 4stündigem Rühren wurde vom ausgefallenen Triäthylammoniumchlorid abgesaugt, das Lösungsmittel verdampft und der hinterbliebene Kristallbrei auf dem Tonteller getrocknet. Erhalten wurden 8,0 g IIIr, (84% Theor.). Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin wurde ein Präparat erhalten, welches gemäß Fp., IR- und PMR-Spektren identisch war mit dem Präparat nach Methode a).

1,3-Bis(chlordimethylsilyl)-2-cyan-n-propan VIIa: 100 g (0,5 Mole) IIIa wurden mit 200 ml  $SOCl_2$  versetzt und 10 Stunden ein langsamer Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Durch fraktionierte Destillation wurden 92 g (72% Theor.) VIIa isoliert,  $K_{P_1} = 107^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4686$ .

$C_8H_{17}Cl_2NSi_2$  (254,3): Cl 27,82 (27,85); N 5,50 (5,76); Si 22,09 (21,9).

1,3-Bis(chlordimethylsilyl)-2-carbäthoxy-2-cyan-n-propan VIIb: 90,5 g (1/3 Mol) IIIe wurden mit 200 ml  $SOCl_2$  versetzt und 12 Stunden HCl-Gas eingeleitet. Durch fraktionierte Destillation wurden 89 g (82% Theor.) VIIb isoliert,  $K_{P_2} = 151-152^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4675$ .

$C_{11}H_{21}Cl_2NO_2Si_2$  (326,4): Cl 21,73 (21,96); N 4,29 (4,28); Si 17,21 (17,35). Molgew.: 310 (kryosk. Benzol).

Hydrolyse: 82 g (0,25 Mole) VIIb wurden mit 500 ml Eiswasser hydrolysiert, der ausgefallene Kristallbrei abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: praktisch quantitativ, Schmp. 31—32°; IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum identisch mit IIIe.

Reduktion: Zu einer Suspension von 10 g  $LiAlH_4$  in 200 ml Äther wurde eine Lösung von 28,4 g (0,087 Mole) VIIb in 50 ml Äther getropft, 3 Stunden gerührt und aufgearbeitet.

Nach Abdunsten des Äthers verblieben 17 g (83% Theor.), Schmp. 100–101°. IR-Spektrum identisch mit IIIk.

1,3-Bis(chlordimethylsilyl)-2-chlorformyl-n-propan VIIc: 73 g (1/3 Mol) IIIo wurden mit 200 ml  $\text{SOCl}_2$  versetzt und 6 Stunden ein  $\text{HCl}$ -Gasstrom eingeleitet. Iso- liert wurden durch Destillation 84 g (86% Theor.) VIIc,  $K_{p,1,5} = 103-106^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,4712$ .

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{OSi}_2$  (291,8): Cl 36,46 (36,35); Si 19,25 (19,5).

PMR-Spektren. Vonsämtlichen dargestellten Verbindungen wurden die PMR-Spek- tren [nach der früher beschriebenen Methode<sup>2)</sup>] aufgenommen und in Übereinstimmung mit

Tabelle 1

		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Y}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{X} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Br}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$				$\text{N}^+(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$		II
2,31	0,05	0,12	2,82	3,10	1,0	
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$				$\text{CH}_2-\text{CN}$		IV
1,15*)	3,69*)	0,18	0,91*)	2,36*)		
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}$				$\text{HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CH}_3 \end{array}$		V
1,05*)	3,72*)	0,18	1,20*)	2,80*)	1,30*)	
		$\text{O}$		$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$		VI
		0,09	0,60	1,70	3,77	
Cl				$\text{HC} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl} \end{array}$		VIIa
		0,52	1,30	2,95		
Cl				$\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl} \\ \text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$		VIIb
		0,55	1,72	4,25 1,33		
Cl				$\text{HC} \begin{array}{l} \text{COCl} \\ \text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl} \end{array}$		VIIc
		0,49	1,35*)	3,21*		

\*) Multipllett-Schwerpunkt

den vorgeschlagenen Konstitutionen gefunden. Die Spektren der 1-Oxa-2,6-disila-cyclohexane werden in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt und diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die Konformation der Ringe. Die chemischen Signale (in ppm) der übrigen Verbindungen enthält Tabelle 1.

Leverkusen, Farbenfabriken Bayer, Anorganische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1965.