

Aus dem Befund, daß (1) bereits bei 20 °C ($E_A = 22$ kcal/Mol) [2], (2) dagegen erst bei 139 °C mit vergleichbarer Geschwindigkeit racemisiert ($\Delta G^\ddagger(139^\circ\text{C}) = 32$ kcal/Mol), ergibt sich ein ähnlicher energetischer Unterschied wie bei den spektroskopisch untersuchten Acetalen.

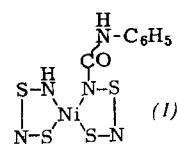
61

Darstellung und Struktur eines Monophenylisocyanates von $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$

J. Weiss und U. Thewalt, Heidelberg

3-stündiges Erhitzen auf 65 °C von $[\text{Ni}(\text{HN}_2\text{S}_2)_2]$ mit einem Überschuß (1:4) von Phenylisocyanat in Tetrahydrofuran liefert eine dunkel-olivgrüne Lösung. Nach Eindampfen, Waschen mit wenig Aceton und Benzol und Umkristallisieren aus Aceton erhält man die Verbindung $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_5\text{S}_4)]$ in Form schwarzer Kristalle ($\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$, Zers.), die sich in organischen Lösungsmitteln mit olivgrüner Farbe lösen; Ausbeute: ca. 40%.

Die Struktur wurde röntgenographisch bestimmt. Die Verbindung kristallisiert monoklin, in der Raumgruppe $\text{C}_{2h}^5-\text{P}2_1/a$, mit vier Molekülen in der Elementarzelle; $a = 14,08$ Å, $b = 5,11$ Å, $c = 17,77$ Å, $\beta = 98,3^\circ$. Aus der 3d-Pattersonsynthese konnte die Lage des Nickels und der vier Schwefelatome bestimmt werden. Fourierprojektionen $\rho(xz)$ und 3d-Fouriersynthesen ergaben die Lagen aller Atome. Der R-Wert ($B = 3,5$) betrug nach der letzten Fouriersynthese für alle 921 beobachteten $F(hkl)$ 0,151. Anschließende „backshift“-Korrektur verbesserte den R-Wert auf 0,146. Formel (1) zeigt die gefundene Struktur.



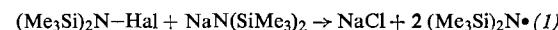
62

Zur Chemie der Bis-(trimethylsilyl)-halogenamine

N. Wiberg, F. Raschig und K. H. Schmid, München

Durch Umsetzung von Bis-(trimethylsilyl)-amin mit N-Bromsuccinimid oder von Bis-(trimethylsilyl)-lithiumamid mit Chlor oder Jodchlorid entstehen braunes ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBr}$ ($\text{Kp} = 176^\circ\text{C}$), hellgelbes ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCl}$ ($\text{Kp} = 145^\circ\text{C}$), tiefbraunes ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NJ}$ ($\text{Kp} = 196^\circ\text{C}$)) in 65-, 60- bzw. 55-proz. Ausbeute. Die Bis-(trimethylsilyl)-halogenamine reagieren entweder unter Spaltung der N-Hal-Bindung (a) oder unter Spaltung der N-Si-Bindung (b).

a) So setzt sich Bis-(trimethylsilyl)-natriumamid mit Bis-(trimethylsilyl)-chloramin oder -bromamin zum Radikal (1) um.



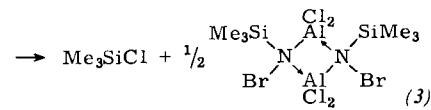
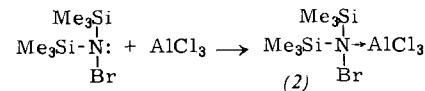
Dieses entzieht Diäthyläther oder Toluol Wasserstoffatome unter Bildung von Bis-(trimethylsilyl)-amin. In Benzol reagiert (1) mit sich selbst:

4 (1) →



Eine Dimerisierung von (1) zum hypothetischen Tetrakis-(trimethylsilyl)-hydrazin ($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$) konnte nicht beobachtet werden.

b) Die Spaltung der N-Si-Bindung von Bis-(trimethylsilyl)-chloramin und -bromamin gelingt mit Lewis-Säuren. So entsteht aus Bis-(trimethylsilyl)-chloramin und Bortrichlorid Hexachlorborazol (ClBNCl_3) mit über 60% Ausbeute. Aluminiumchlorid reagiert mit Bis-(trimethylsilyl)-bromamin zu einer dunkelgelben Verbindung (3) (Zersp. ca. 80 °C). Wahrscheinlich lagert sich die Lewis-Säure zunächst an das freie



Stickstoffelektronenpaar an (2); dann wird Trimethylchlorsilan abgespalten. Das Zwischenglied (2) konnte bei der Umsetzung von Bis-(trimethylsilyl)-amin mit Aluminium- oder Galliumtrichlorid in Form von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{MCl}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) gefaßt werden.

63

NMR-spektroskopische Ermittlung der Konfigurationen von Zuckern und Cyclanolen an Hand ihrer Trimethylsilyläther

J. Yoshimura und F. W. Lichtenthaler, Darmstadt

Zur Darstellung der Trimethylsilyläther (Trisyrate) von Cyclanolen und Zuckern wurden die Hydroxyverbindungen mit Trimethylchlorsilan in Pyridin bei 130 °C umgesetzt. Bessere Ergebnisse lieferte die Reaktion mit Hexamethyldisilazan in Dioxan in Gegenwart von Bortrifluorid. Di-N-acetyl-neo-inosa-1,4-diamin ergibt unter diesen Bedingungen (3 Std., 100 °C) in 72-proz. Ausbeute, 1,4-Didesoxy-1,4-dinitro-neo-inositol (1) schon bei 25 °C quantitativ das entsprechende Tetratrisylat. Analog erhält man aus Cyclohexan-1,3-diol, 2-Nitrocyclohexan-1,3-diol, α -Methyl- α -xylosid und α -Benzyl-N-acetyl- α -glucosaminid in Ausbeuten von 50 bis 85% die vollkommen trisylierten Verbindungen. Bei Umsetzung von (1) mit Hexamethyldisilazan in Dioxan (100 °C, ohne Katalysator) tritt selektive Trisylierung unter Bildung von 2,3,6-Tris-trimethylsilyl-1,4-didesoxy-1,4-dinitro-neo-inositol (20%) ein. Die Auswertung der jeweils in CDCl_3 aufgenommenen NMR-Spektren ergab für die Methylprotonen der Trisyloxygruppen scharfe Signale bei 9,7–10 τ. Die Lage innerhalb dieses Bereiches hängt von der Orientierung der Gruppe ab. In der Cyclanolreihe liegen die Signale bei 9,73 bis 9,86 τ für axiale und bei 9,83–9,96 τ für äquatoriale Trisyloxygruppen, bei Zuckertrisylaten bei 9,80–9,88 τ für äquatoriale Orientierung.

Die Verwendung von Trisylen zur NMR-spektroskopischen Konformationsbestimmung hat gegenüber der von Acetyl-Verbindungen folgende Vorteile: Die $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Signale liegen in einem Bereich, in dem sonst keine Protonen absorbieren, sie sind dreimal so stark wie CH_3CO -Signale, und sie gestatten besonders bei Aminocyclanolen und Aminozuckern eine eindeutige Konfigurationszuordnung durch NMR-Analyse der N-Acetyl-O-trisyl-Verbindungen. [VB 925]