

WALTER FINK

Beiträge zur Chemie der Si–N-Bindung, IV¹⁾

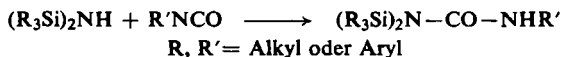
Zur Reaktion von Isocyanat mit cyclischen Silazanen

Aus der Monsanto Research SA, Zürich

(Eingegangen am 5. Juni 1963)

Hexamethylcyclotri- und Octamethylcyclotetrasilazan reagieren mit Isocyanaten zu Derivaten des 1.1-Dimethyl-1-sila-2.4.6-triaza-cyclohexandions-(3.5). Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

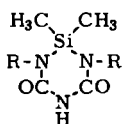
Untersuchungen über Darstellungsmöglichkeiten von *N*-substituierten Silazan-Polymeren führten bei Umsetzungen cyclischer tri- und tetrafunktioneller Silazane mit Diisocyanaten zu polymeren Produkten²⁾. Deren Protonenresonanz- und IR-Spektren, sowie die quantitative Verfolgung der Umsetzungen ließen vermuten, daß die Reaktionen nicht nach dem von U. WANNAGAT und Mitarbb.³⁾ für die Reaktion von Silazan mit Isocyanat angenommenen Mechanismus, nämlich Übertragung des polarisierten, an den Silazanstickstoff gebundenen H-Atoms auf das Isocyanatmolekül und Bildung von am Stickstoff zweifach silylierten Harnstoff-Verbindungen gemäß



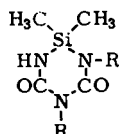
verlaufen. Eingehende Untersuchungen an den Systemen Isocyanat/Silazan und Isocyanat/Silylamin⁴⁾ sowie — worüber im folgenden berichtet werden soll — Isocyanat/Cyclosilazan bestätigen dies. Die N–H-Bindung ist an der Reaktion nicht unmittelbar beteiligt, die Isocyanatgruppe reagiert vielmehr mit der Si–N-Bindung.

1.1-DIMETHYL-2.6-DIARYL-1-SILA-2.4.6-TRIAZA-CYCLOHEXANDIONE-(3.5)

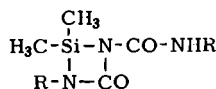
Hexamethylcyclotrisilazan $[(CH_3)_2SiNH]_n$ ($n = 3$) (VI) sowie Octamethylcyclotetrasilazan ($n = 4$) (VIII) reagieren zwischen 60 und 90° in inertem Lösungsmittel mit Phenylisocyanat spontan und leicht exotherm unter Bildung kristalliner Produkte. In beiden Fällen wird neben wenig *N,N'*-Diphenyl-harnstoff als Hauptprodukt eine Verbindung der Summenformel $C_{16}H_{17}N_3O_2Si$ (Ia) erhalten. Die Analysendaten (Tab. 2) sind mit den Konstitutionen Ia, IIa und IIIa vereinbar.



Ia, b



IIa, b



IIIa, b

a: R = C₆H₅; b: R = (*p*)Br·C₆H₄

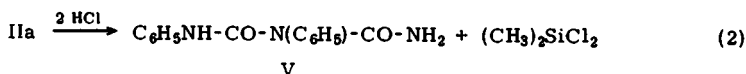
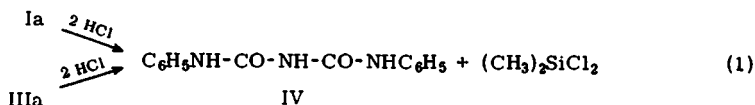
¹⁾ III. Mitteil.: W. FINK, *Helv. chim. Acta* **46**, 720 [1963].

²⁾ Monsanto Company, St. Louis (Erf. W. FINK), Schweizer Pat. Anmeldungen 11970/61 und 5615/62. Pat. Anmeldung M 54514.

³⁾ U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, *Z. anorg. allg. Chem.* **308**, 340 [1961]; U. WANNAGAT, H. BÜRGER, C. KRÜGER und J. PUMP, *ebenda* **321**, 208 [1963].

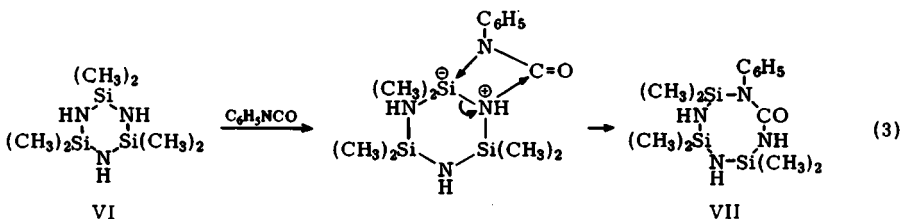
⁴⁾ W. FINK, V. Mitteil., *Chem. Ber.* **97**, 1433 [1964], nachstehend.

Trockener Chlorwasserstoff in siedendem Toluol liefert unter Spaltung der Si—N-Bindung neben Dimethyldichlorsilan quantitativ ω,ω' -Diphenyl-biuret (IV), das nur aus Ia oder IIIa (1), nicht jedoch aus IIa (2) (das in V übergeht) entstehen kann:



Auch die Stabilität der Verbindung gegen Säuren und Alkalien läßt vermuten, daß im Molekül keine Si—NH-Gruppierung (wie in IIa) vorliegt. Für die *symm.* Struktur Ia spricht vor allem das ^1H -NMR-Spektrum der analog gebauten *p*-Brom-phenylverbindung Ib, die aus VI und *p*-Brom-phenylisocyanat erhalten wurde. Es zeigt — wie bei äquivalenten *p*-Brom-phenylgruppen (Ib) zu erwarten — lediglich ein AB-Spektrum (Signale der $\text{H}_{(a)(b)}$ -Atome bei einer chemischen Verschiebung von -7.55 und -7.02 ppm *) und nicht zwei, wie sie III b ergeben sollte. Die Röntgenstrukturanalyse an Ib liefert einen eindeutigen Strukturbeweis zugunsten der Konstitution I⁵⁾.

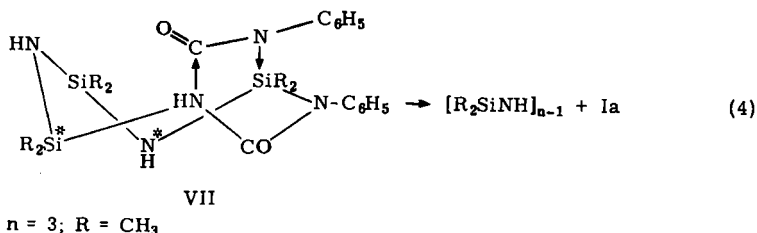
Die Struktur Ia mit —NH zwischen zwei Carbonylgruppen zeigt, daß die Reaktion von Phenylisocyanat mit VI (oder auch VIII) nicht unter Übertragung des Silazanwasserstoffs auf das Isocyanatmolekül verlaufen kann. Primär erfolgt wahrscheinlich eine Cycloaddition des Isocyanats an die Si—N-Bindung, wobei Elektronen des Isocyanatstickstoffs d-Orbitale des Siliciums beanspruchen (3). Die Verminderung der $d_\pi-p_\pi$ -Bindungsanteile der Si—N-Bindung führt zu deren Sprengung und zur Ring-erweiterung, wie für VI formuliert.



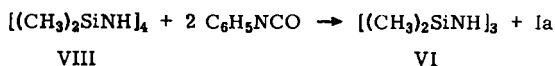
Der Achtring VII kann nun entweder nach (4) die nächste Cycloaddition mit Phenylisocyanat eingehen, wobei die transannuläre Wechselwirkung zwischen *Silicium und *Stickstoff zur Abschnürung des Ringes und zur Bildung von Ia und Cyclosilazan mit einem um eine Einheit kleineren n führt, oder analog (3), dann aber wahrscheinlich an der der $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}-\text{Si}$ -Gruppe benachbarten Si—N-Bindung reagieren. Reaktion (3) erfolgt (auch mit überschüssigem Isocyanat) mit großer Wahrscheinlichkeit nicht gleichzeitig an allen Si—N-Bindungen, sondern stufenweise. Bei schonender Umsetzung

*) 60 MHz; $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als innerer Standard.

5) J. J. DALY und W. FRINK, J. chem. Soc., im Druck.



von VIII mit zwei Moläquivv. Phenylisocyanat lassen sich 59–71% der bei stufenweisem Abbau zu erwartenden Menge VI neben einem Moläquiv. Ia isolieren.



Auch die Bilanz der Reaktionen von VI und VIII mit Phenylisocyanat in wechselnden molaren Verhältnissen spricht für einen stufenweisen Abbau der Cyclosilazane. Bei einem Verbrauch von zwei Mol Phenylisocyanat pro $(CH_3)_2SiNH$ -Einheit, wie bruttomäßig für die Bildung von Ia erforderlich, sollte sich VI mit sechs und VIII mit acht Mol Phenylisocyanat zu drei bzw. vier Mol Ia abbauen lassen. Verbraucht werden jedoch – bei 60–90° – pro VI vier und pro VIII sechs Mol Isocyanat bei einer Ausbeute von einem bzw. zwei Mol Ia (Tab. 1). Daneben wird ein beträchtlicher Reaktionsrückstand (A) erhalten, der sich auf Grund der Zusammensetzung formal von einem (möglicherweise nicht mehr durch Isocyanat aufsprengbaren?) Cyclodisilazan + zwei Phenylisocyanat ableitet.

Tab. 1. Umsetzungen von VI und VIII mit Phenylisocyanat in Toluol. Bei Rückstand B handelt es sich um instabile, NH_3 abspaltende Produkte

Phenylisocyanat		Produkt Ia		g Rückstand A (B)	Verbrauchtes Phenylisocyanat (Mol)
g	Mol	g	mMol		
a) Versuche mit je 21.9 g (100 mMol) VI					
11.9	0.10	9.4	30	23.1 B	0.1
23.8	0.20	30.0	96	15.0 B	0.2
35.7	0.30	30.8	99	25.9 B	0.3
47.6	0.40	30.8	99	37.8 A	0.4
59.5	0.50	31.2	100	38.5 A	0.4
71.4	0.60	30.7	99	38.8 A	0.4
b) Versuche mit je 29.2 g (100 mMol) VIII					
11.9	0.10	10.3	33		0.1
23.8	0.20	29.2	94	*)	0.2
35.7	0.30	46.8	150	B	0.3
47.6	0.40	60.3	194	14.1 A	0.4
59.5	0.50	61.2	197	25.8 A	0.5
71.4	0.60	61.4	197	37.0 A	0.6
83.3	0.70	61.1	193	37.5 A	0.6
95.2	0.80	61.8	199	38.1 A	0.6

*) Destillierbares Produkt besteht aus VI und Harzen.

Nimmt man einen gleichzeitigen Angriff von Isocyanat an allen Si—N-Bindungen in VI oder VIII an, so ist das Auftreten von A nicht zu erklären. Es wäre jedoch verständlich bei einem stufenweisen, z. B. von VIII ausgehenden und das sechs- und viergliedrige Silazansystem durchlaufenden Abbau, da durch eventuelle Verstärkung der Si—N-Bindungen im Cyclodisilazan die Reaktion dort abbrechen oder in einen noch unbekannten Mechanismus ausweichen könnte.

Bei Raumtemperatur kondensiert A unter *N,N'*-Diphenyl-harnstoff-Abspaltung, bei 130–150° geht es unter Abgabe cyclischer Siloxane $[(CH_3)_2SiO]_n$ (isoliert wurden Verbindungen mit $n = 5$ und 6) in polymere Produkte über, die im IR-Spektrum eine schwache Carbamid-Bande bei 2150/cm zeigen.

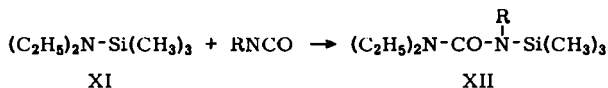
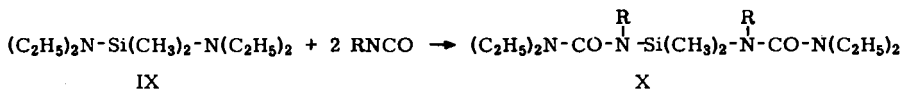
Für die Umsetzungen von VI und VIII mit Phenylisocyanat gelten somit folgende, sich aus den Ausbeuten an Ia und Rückständen A und B bzw. VI ergebende Gleichungen:

		gef. Ia (% d. Th.)	gef. Rückstand (A, B) (% d. Th.)
VI + 2RNCO	→ Ia + B	80	73
VI + 4RNCO	→ Ia + A	99	98
VIII + 2RNCO	→ Ia + VI	94	71
VIII + 4RNCO	→ 2 Ia + B	97	96
VIII + 6RNCO	→ 2 Ia + A	98	96

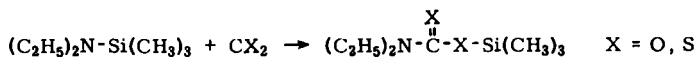
(Bei B handelt es sich um instabile, NH_3 abspaltende Produkte.)

Die NH-Gruppe der Silazane ist an den Reaktionen weder direkt beteiligt noch zum Reaktionsablauf nötig, wie sich durch Umsetzung silylierter Amine, die keine N—H-Bindungen enthalten, mit Isocyanat zeigen läßt^{4,6)}.

So setzen sich z. B. IX oder XI mit zwei bzw. einem — bei Gegenwart überschüssigen Isocyanats mit mehreren — Mol. Isocyanat exotherm unter Sprengung der Si—N-Bindung zu den entsprechenden Silylharnstoffen X und XII um:



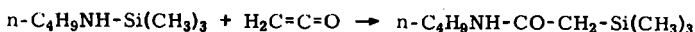
Eine ähnliche Spaltung der Si—N-Bindung wird auch bei der Reaktion mit CO_2 und CS_2 ⁷⁾



⁶⁾ Monsanto Company, St. Louis (Erf. W. FINK), Schweizer Pat. Anmeldung 13412/62.

⁷⁾ H. BREEDERVELT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 276 [1962].

sowie mit Keten beobachtet⁸⁾:

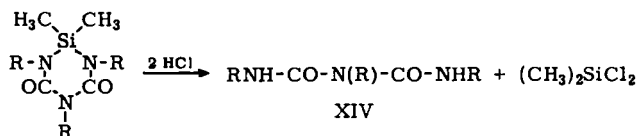


Andere Element—Stickstoff-Bindungen scheinen ähnlich zu reagieren^{9, 10)}.

1.1-DIMETHYL-2.4.6-TRIARYL(BZW. ALKYL)-1-SILA-2.4.6-TRIAZA-CYCLOHEXANDIONE-(3.5)

Erneute Reaktion von Isocyanat mit Verbindungen vom Typ Ia bei 120–160° führt zu höhergliedrigen Ringen, deren Zerfall 2.4.6-dreifach substituierte 1.1-Dimethyl-1-sila-2.4.6-triaza-cyclohexandione-(3.5) (XIII) liefert. So erhält man aus Ia und Phenylisocyanat, oder direkt durch Umsetzung von VI oder VIII mit 15 bzw. 18 Äquiv. an Phenylisocyanat, wobei letzteres gleichzeitig als Lösungsmittel dient, bei 160° XIIIa in befriedigenden Ausbeuten neben wenig Diphenylisocyanursäure und polymeren, nicht identifizierten Rückständen. Auf ähnliche Weise — wobei pro VI zwölf und pro VIII 16 Mol Isocyanat verbraucht werden — erhält man die *N*-Alkylverbindungen XIIIb und XIIIc. Bei Verwendung von Diisocyanaten isoliert man Verbindungen mit drei freien Isocyanat-Gruppen (XIII d–f)¹¹⁾.

Die Struktur XIII ergibt sich aus der Ringspaltung mit trockenem Chlorwasserstoff in Benzol, wobei sich z. B. aus XIIIa quantitativ XIV neben Dimethyldichlorsilan bildet.



XIII (a–f)

a: R = C₆H₅

b: R = C₂H₅

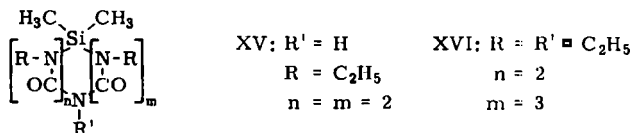
c: R = n-C₄H₉

d: R = 3-NCO-4-CH₃-C₆H₃

e: R = [CH₂]₆-NCO

f: R = C₆H₄-CH₂-C₆H₄-NCO

Bei den Umsetzungen mit Äthylisocyanat lassen sich nach restlosem Entfernen des auch als Lösungsmittel dienenden Isocyanats zwei höhergliedrige, nicht sehr beständige Ringverbindungen isolieren, denen auf Grund der Analysen die Formeln XV und XVI zuzukommen scheinen. Beide zerfallen bei Raumtemperatur langsam zu XIIIb.



(Die Stellung von NR' im Ring wurde nicht festgelegt)

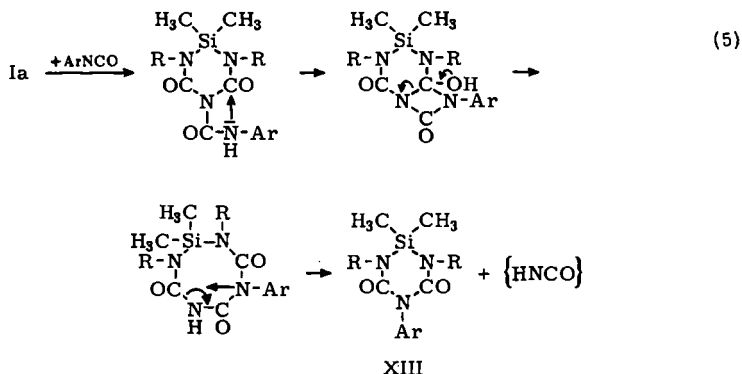
⁸⁾ W. W. LIMBURG und H. W. POST, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 430 [1962].

⁹⁾ K. JONES und F. LAPPERT, *Proc. chem. Soc. [London]* **1962**, 358.

¹⁰⁾ J. L. BOONE und G. W. WILLCOCKSON, 142. Meeting Amer. chem. Soc., Atlantic City, N. J., Sept. 1962 6 N.

¹¹⁾ Monsanto Company, St. Louis (Erf. W. FINK), Schweizer Pat. Anmeldung 14 561/62.

Die Überführung von Ia in XIIIa mit überschüssigem Isocyanat könnte sowohl durch Cycloaddition von Isocyanat an die $(C_6H_5)_N-Si$ -Bindung nach (3) erfolgen, als auch durch Umacylierung (5), die über einen achtgliedrigen Ring und Abspaltung von Cyanursäure führen würde:



Versuche, durch Verwendung von *p*-Chlor-phenylisocyanat den Mechanismus festzulegen, wobei man im letzteren Fall zu einer Verbindung mit höherer Symmetrie (XIII) gelangen sollte (5), blieben erfolglos. Auch bei schonenden Reaktionsbedingungen erfolgte stets Austausch von Phenylisocyanat gegen *p*-Chlor-phenylisocyanat.

Mein besonderer Dank gilt den Herren A. WENGER, H. KELLENBERGER und M. GISOLAN für ihre Hilfe bei der Durchführung der Versuche. Den Herren Dr. J. J. DALY und Dr. A. MELERA danke ich für Hinweise die Struktur Ib betreffend, Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN für wertvolle Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

p-Brom-phenylisocyanat¹²⁾ sowie Hexamethylendiisocyanat¹³⁾ wurden nach bekannten Verfahren in Ausbeuten von 59 bzw. 85% hergestellt. Die übrigen Isocyanate, sowie Hexamethylcyclotri- (VI) und Octamethylcyclotetrasilazan (VIII) wurden vor ihrer Verwendung durch Destillation oder Rekristallisation gereinigt.

Ia: Hexamethylcyclotri-(VI) bzw. Octamethylcyclotetrasilazan (VIII) werden in 200 ccm Toluol mit Phenylisocyanat im Molverhältnis 1:4 bzw. 1:6 umgesetzt (nähere Angaben s. Tab. 1). Bei 60–90° Reaktionstemperatur scheidet sich schlagartig Ia aus. Nach dem Erkalten wird mit etwa 200 ccm Hexan versetzt, abfiltriert, in heißem Toluol gelöst, unlöslicher *N,N'*-Diphenyl-harnstoff abgetrennt und das aus Toluol kristallisierende Ia aus Aceton umgelöst. Ausb. 30.8 g (99%, bei Verwendung von VI) bzw. 61.4 g (98%, bei Verwendung von VIII). Die Tab. 2 enthält die Analysenresultate der neuen Verbindungen.

Das Filtrat (Toluol/Hexan-Gemisch) wird unter vermindertem Druck und leicht erhöhter Temperatur eingengt, der Rückstand bei etwa 35–40°/0.01 Torr von Toluolresten befreit. Das zurückbleibende, hochviskose, isocyanatfreie Öl (s. Tab. 2) hat die ungefähre Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_4O_2Si_2$ (gef. C 56.11 H 6.0 N 14.11).

¹²⁾ Dissertat. H. RICHTER (Basel 1893).

¹³⁾ Organic Syntheses, Vol. 31, 62 [1951].

Tab. 2. Analysendaten der Verbindungen Ia, Ib, XIII a–f

Ver- bindung	Summenformel	Mol.-Gew. *)	C	H	N	Si	Sonstiges	Schmp. (°C) bzw. Sdp. (°C/Torr)
Ia	$C_{16}H_{17}N_3O_2Si$	Ber. 311.4 Gef. 315 ± 5	61.70 61.75	5.50 5.57	13.49 13.57	9.02 9.34		188–190
Ib	$C_{16}H_{15}Br_2N_3O_2Si$	Ber. 469.2 Gef. 473	40.95 41.00	3.22 3.21	8.95 9.24	5.99 5.58	Br 34.06 Br 33.85	215 (Zers.)
XIIIa	$C_{22}H_{21}N_3O_2Si$	Ber. 387.5 Gef. 238	68.18 68.43	5.46 5.48	10.84 10.99	7.25 7.42		213–215
XIIIb	$C_{10}H_{21}N_3O_2Si$	Ber. 243.4 Gef. 238	49.35 49.61	8.69 8.58	17.27 17.51	11.54 11.06		92–93
XIIIc	$C_{16}H_{33}N_3O_2Si$	Ber. 327.5 Gef. 321	58.67 58.46	10.16 9.98	12.83 12.52	8.57		110–180°/0.015
XIIId	$C_{28}H_{24}N_6O_5Si$	Ber. 552.6 Gef. 536	60.85 60.30	4.32 4.26	15.20 16.37	— —	Freie NCO- Gruppen/Mol **) 3.1	
XIIIe	$C_{25}H_{42}N_6O_5Si$	Ber. 534.7 Gef. 530	56.15 56.38	7.91 7.95	15.71 15.12	— —	2.75	
XIII f	$C_{46}H_{36}N_6O_5Si$	Ber. 780.9 Gef. 761	70.75 71.10	4.65 4.61	10.76 11.05	— —	3.01	

*) Kryoskop. in Nitrobenzol: Ia, XIIIa; in Benzol: XIIIf–f. Ebullioskop. in Aceton: Ib.

**) Durch Bestimmung des bei der Reaktion $2R_3SiOH + 2R'NCO \rightarrow R_3Si-O-SiR_3 + R'NH-CO-NHR' + CO_2$ frei werdenden CO_2 . Lösungsmittel: Decalin. Reaktions-
temperatur 180°.

Tab. 3. Darstellung der Substanzen XIIIa-f

Verbindung	XIIIa	XIIIb	XIIIc	XIIId	XIIIe	XIIIf
Isocyanat	Phenyl- isocyanat	Äthyl- isocyanat	n-Butyl- isocyanat	Toluylen-2,4- di-isocyanat	Hexamethylen- di-isocyanat	Diphenyl- methan-4,4'- di-isocyanat
eingesetzt: g (Mol)	111.6 (0.94)	106.6 (1.50)	148.7 (1.50)	78.4 (0.45)	75.6 (0.45)	225.2 (0.90)
zurückgehalten: g (Mol)	37.4 (0.31)	20.3 (0.28)	26.3 (0.26)	20.1 (0.11)	24.3 (0.14)	72.0 (0.29)
Hexamethylcyclotrisilazan (VI): g (mMol)	11.4 (52)	21.9 (100)	21.9 (100)	5.5 (25)	5.5 (25)	10.9 (50)
Reaktionszeit (Std.)	8-11	4-5	15	8.16	16	16
Reaktionstemperatur (°C)	155-160	60-120	120-125	150-160	160-180	180
Ausb. g (mMol)	28 (72)	58.6 *) (240)	44.8 (137)	41.9 (75)	40.8 (76)	116.2 (149)
Extrahiert mit	-	-	-	Cyclohexan	Hexan	Hexan
Umkristallisiert aus	Aceton	Hexan	-	-	-	-

*) Aus 101.3 g XV nach 6-7 Std. bei 20-22°.

Spaltung von Ia: In 650 ccm absol. siedendem Toluol werden 23.0 g (73.0 mMol) *Ia* 5 Stdn. lang mit trockenem *Chlorwasserstoff* behandelt. Nach dem Abkühlen kristallisiert *IV* in feinen Nadeln. Ausb. 18.5 g (98%). Schmp. 212–213° (aus Äthanol).

$C_{14}H_{13}N_3O_2$ (255.3) Ber. C 65.87 H 5.13 N 16.46 Gef. C 65.72 H 5.16 N 16.77

Ib: 19.9 g (100 mMol) *p*-Brom-phenylisocyanat werden in 30 ccm Toluol gelöst und mit 5.5 g (25.0 mMol) *VI* versetzt. Nach dem Abklingen der stark exothermen Reaktion (Kühlung mit Eiswasser) wird 3 Stdn. auf 90° gehalten, der Niederschlag abfiltriert und in heißem Benzol gelöst. Aus der Lösung kristallisiert nach Abtrennen unlöslichen *N,N'*-Bis-[4-brom-phenyl]-harnstoffs (Schmp. 330°) *Ib* in langen Nadeln. Aus Aceton erhält man analysenreines *Ib*. Ausb. 7.3 g (62%).

XIIIa–f

Das entsprechende *Isocyanat* wird mit *VI* unter Feuchtigkeitsausschluß bei den in Tab. 3 aufgeführten Bedingungen umgesetzt und das Reaktionsprodukt aufgearbeitet.

XIIIa: Aus dem Reaktionsrückstand läßt sich eine kleine Menge Diphenylisocyanursäure (Schmp. 261–263°) isolieren. Zur *Spaltung* von *XIIIa* behandelt man 11.0 g (28.0 mMol) Substanz in 200 ccm absol. Benzol etwa 7 Stdn. lang bei 70–80° mit trockenem *Chlorwasserstoff*, destilliert das Benzol anschließend ab und kristallisiert den Kristallbrei aus Cyclohexan um. Ausb. 9.3 g (99%) *XIV*. Schmp. 143–144°.

$C_{20}H_{17}N_3O_2$ (331.3) Ber. C 72.49 H 5.15 N 12.68

Gef. C 72.38 H 5.21 N 12.51 Mol.-Gew. 319 (kryoskop. in Benzol)

XIIIb: Nach Abdestillieren überschüss. Äthylisocyanats unter vermindertem Druck wird der ölige Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Die Hauptfraktion *XV* (101.3 g) siedet bei 103–105°/0.04 Torr. n_D^{20} 1.4847.

$C_{14}H_{27}N_5O_4Si$ (357.5) Ber. C 47.03 H 7.61 N 19.59 Gef. C 47.07 H 7.98 N 19.63

Die höhersiedende, bei 125–127°/0.01 Torr übergende Fraktion *XVI* hat die Zusammensetzung

$C_{19}H_{36}N_6O_5Si$ (456.6) Ber. C 49.97 H 7.95 N 18.41 Si 6.15

Gef. C 49.36 H 8.14 N 19.10 Si 6.41

Nach Stdn. scheidet sich aus beiden Fraktionen kristallines *XIIIb* aus.

XIIIc: Nach Abdestillieren des Isocyanats bei 12 Torr wird der Rückstand über eine kleine Kolonne fraktioniert. Zwischen 110 und 180°/0.015 Torr gehen 91.3 g mit Kristallen durchgesetzte, ölige Flüssigkeit über. Die Kristalle werden mit tiefsiedendem Petroläther abgetrennt. Erneute Destillation des Filtrats liefert reines *XIIIc*. Die Kristalle bestehen aus 3 verschiedenen, unbekannten Substanzen mit dem Schmelzbereich 54–90°.

XIIId: Nach der Reaktion wird der Ansatz mit 250 ccm Benzol versetzt und rohes *XIIId* mit Hexan ausgefällt. Das anfallende Öl erstarrt beim Anreiben. Der Kristallbrei (49.1 g) wird abfiltriert, 2 Tage lang extrahiert und anschließend i. Vak. bei 60° getrocknet.

XIIIe: Nach Versetzen mit Hexan scheidet sich ein dickes Öl (48.5 g) ab, das im Flüssigkeitsextraktor gereinigt und, wie unter *XIIId* beschrieben, getrocknet wird.

XIII f: Nach Aufnehmen mit Benzol und Fällern mit Hexan wird das Rohprodukt (136.5 g) extrahiert und bei 60° i. Vak. getrocknet.