

Spaltungsreaktionen des Trimethylsilylcyanids, eine neue Darstellungsmethode für *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine

Werner Lidý¹⁾ und Wolfgang Sundermeyer*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1,
Tiergartenstraße

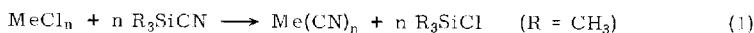
Eingegangen am 9. Oktober 1972

Die Spaltung des Trimethylsilylcyanids mit Phosgen ergibt Tricyan(trimethylsiloxy)methan. Oxalyl dichlorid reagiert zum 1,1,2,2-Tetracyan-1,2-bis(trimethylsiloxy)äthan und Trifluoracetylchlorid zum Dicyan(trifluormethyl)(trimethylsiloxy)methan. Nicht nur Halogenatome werden gegen die Cyangruppe ausgetauscht, sondern auch die Carbonylgruppe reagiert mit Trimethylsilylcyanid analog der Cyanhydrinsynthese. Eine Anzahl typischer *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine wurde erstmals dargestellt.

Cleavage Reactions of Trimethylsilyl Cyanide, a New Synthesis of *O*-(Trimethylsilyl)-cyanohydrides

The cleavage of trimethylsilyl cyanide with phosgene yields tricyano(trimethylsiloxy)methane. Oxalyl dichloride and trifluoroacetyl chloride react under formation of 1,1,2,2-tetracyano-1,2-bis(trimethylsiloxy)ethane and dicyano(trifluoromethyl)(trimethylsiloxy)methane, respectively. Not only halogen atoms are exchanged by the cyano group but also the carbonyl group reacts with trimethylsilyl cyanide analogously to the synthesis of cyanhydrines. A number of typical *O*-(trimethylsilyl)cyanhydrines was obtained for the first time.

Nachdem Silylpseudohalogenide, darunter auch das Trimethylsilylcyanid (**I**), durch Reaktion in geschmolzenen Salzen präparativ günstig zugänglich wurden²⁾, untersuchen wir deren Spaltungsreaktionen, d.h. die Übertragung der Pseudohalogenidfunktion auf den Reaktionspartner. Umsetzungen von **I** mit anorganischen Halogeniden wurden schon früher von *Bither, Knoth, Lindsey* und *Sharkey*³⁾ durchgeführt



I

und gemäß (1) Germaniumtetracyanid, Arsen-, Antimon- und Phosphortricyanid dargestellt, wobei stets Trimethylchlorsilan als Nebenprodukt austritt. Über entsprechende Reaktionen zum Di-n-butyl-borcyanid⁴⁾ bzw. *B*-Dicyan-*N*-dimethylboramin, $\text{R}_2\text{N}-\text{B}(\text{CN})_2$ ⁵⁾, wurde ebenfalls berichtet.

¹⁾ Aus der Diplomarbeit *W. Lidý*, Univ. Heidelberg 1971.

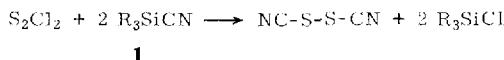
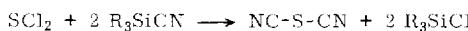
²⁾ *W. Sundermeyer*, Z. anorg. allg. Chem. **313**, 290 (1962).

³⁾ *T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey jr. und W. H. Sharkey*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4151 (1958).

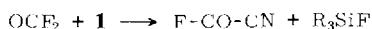
⁴⁾ *E. C. Evers, W. O. Freitag, W. A. Kriner und A. G. McDiarmid*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5106 (1959).

⁵⁾ *E. Bessler und J. Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 67 (1967).

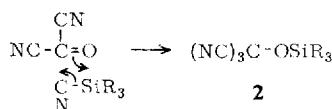
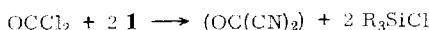
Analog reagieren auch Schwefeldichlorid bzw. Dichlordinulfan zu den bereits bekannten Schwefelcyaniden in ausgezeichneten Ausbeuten⁶⁾.



Aus Fluorphosgen und **1** erhielten wir das Fluorcarbonylcyanid neben Trimethylfluorsilan⁷⁾.

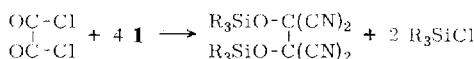


Ganz anders reagiert Phosgen mit **1**. Hierbei entsteht stets Tricyan(trimethylsiloxy)methan, $\text{R}_3\text{SiO}-\text{C}(\text{CN})_3$ (**2**). Die erwarteten Zwischenstufen Chlorcarbonylcyanid und Carbonyldicyanid ließen sich dabei nicht isolieren; statt dessen lagert sich weiteres **1** unter Spaltung an die Carbonylgruppe an.



In **2** wurde ein neuer Vertreter der lange bekannten Reihe der Tricyanmethane⁸⁾ bzw. Tricyanmethanide⁹⁾ gefunden.

Analog erhielten wir aus Oxalyldichlorid das 1,1,2,2-Tetracyan-1,2-bis(trimethylsiloxyäthan (**3**).



3

Wie beim Phosgen wird Chlor durch die Cyangruppe ersetzt und **1** an die Carbonylgruppen angelagert. Neben Tetracyanäthan¹⁰⁾ waren bisher noch das 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetracyanäthan¹¹⁾, das 1,2-Diacetyl- und das 1-Acetyl-2-chlor-1,1,2,2-tetracyanäthan¹²⁾ als einfache Derivate bekannt.

6) W. Sundermeyer, unveröffentlichte Versuchsergebnisse.

7) W. Verbeek und W. Sundermeyer, Angew. Chem. **79**, 860 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 871 (1967).

8) S. Trofimenko, J. org. Chemistry **27**, 433 (1962); J. K. Williams, E. L. Martin und W. A. Shepard, ebenda **31**, 919 (1966).

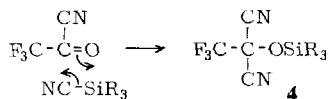
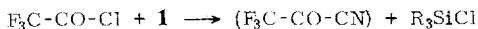
9) H. Schmidtmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 1168 (1896); H. Köhler, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 237 (1964); S. Trofimenko, J. org. Chemistry **28**, 217 (1964).

10) W. J. Middleton, R. E. Heckert, E. L. Little und C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2783 (1958).

11) C. L. Dickinson und B. C. McKusick, J. org. Chemistry **29**, 3087 (1964).

12) E. Ciganek, W. J. Linn und W. O. Webster, Cyanocarbon and Polycyano compounds, in Z. Rappoport, The Chemistry of the Cyano Group, S. 568, Interscience Publ., London, New York 1970.

Trifluoracetylchlorid reagiert mit 2 mol **1** ganz entsprechend zum Dicyan(trifluormethyl)(trimethylsiloxy)methan (**4**).



Als weitere Derivate des Dicyan(trifluormethyl)methans sind bisher nur die entsprechende Benzylverbindung und das Silbersalz bekannt¹³⁾.

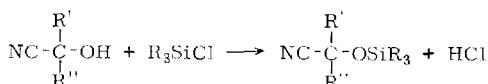
Die bisher beschriebenen Versuche, bei denen sich **1** an eine Carbonylgruppe anlagert, entsprechen offenbar der als Cyanhydrinsynthese bekannten Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Cyanwasserstoff. So erhielten wir aus Hexafluoraceton und **1** das *O*-(Trimethylsilyl)hexafluoracetron-cyanhydrin (**5a**).

Dementsprechend ließen wir als typische Beispiele eine Reihe von Aldehyden und Ketonen mit **1** reagieren und erhielten die zumeist neuen *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine **5b–i**.

	R ¹	R ²
a	CF ₃	CF ₃
b	H	CH ₃
c	H	CCl ₃
d	H	CH ₃ -CH=CH-
e	H	C ₆ H ₅
f	CH ₃	CH ₃ ¹⁴)
g	Cyclohexanone ¹⁵⁾	
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
i	Fluorenone	

Selbst so wenig reaktive Carbonylverbindungen wie Fluorenon und Benzophenon, welches überhaupt kein Cyanhydrin bildet, reagieren unter der katalytischen Wirkung von Aluminiumchlorid mit 1.

Bisher sind in der Literatur zur Darstellung von *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrinen zwei Methoden beschrieben worden. Die eine geht von den Cyanhydrinen aus, die mit Trimethylchlorsilan unter Basenzusatz silyliert werden¹⁴⁾. Die Anwendbarkeit beschränkt sich auf überhaupt darstellbare Cyanhydrate.

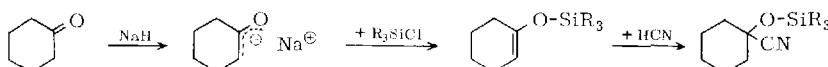


Bei der anderen Methode¹⁵⁾ wird das Keton zuerst in den Trimethylsilylenoläther übergeführt und daran Cyanwasserstoff angelagert. Voraussetzung dafür ist ein zur Carbonylgruppe α -ständiges Proton.

¹³⁾ A. D. Josey, C. L. Dickinson und K. C. Dewhurst, J. org. Chemistry 32, 1941 (1967).

^{14) K. C. Frisch und M. Wolf, J. org. Chemistry 18, 657 (1953).}

15) W. E. Parham und C. S. Roosevelt, Tetrahedron Letters [London] 14, 923 (1971).



Die hier beschriebene Methode der direkten Anlagerung ist daher wesentlich allgemeiner anwendbar. Die in hohen Ausbeuten anfallenden *O*-(Trimethylsilyl)-cyanhydrine sind beständige Verbindungen, die sich als Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen eignen.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, den *Farbenfabriken Bayer* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Chemikalien und Sachmittel. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die Bereitstellung des Massenspektrometers, und Herrn Dr. R. Geist für die daran ausgeführten Messungen zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die ^1H - und die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Ltd. aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Gerät „457“ der Fa. Perkin-Elmer und die Massenspektren mit dem Gerät CH 7 der Fa. Varian.

Trimethylsilylcyanid (**1**) wurde nach l. c.²⁾ in einer LiCl/KCl-Schmelze, in der sich KCN befand, durch Einleiten von Trimethylsilylchlorid hergestellt.

Trifluoracetylchlorid wurde nach l. c.¹⁶⁾ erhalten. Alle anderen Ausgangsprodukte sind Handelsware.

Tricyan(trimethylsiloxy)methan (**2**): In einen durch flüss. Luft gekühlten 300-ml-V4A-Stahlautoklaven werden zu 29.7 g (0.3 mol) **1** 9.8 g (0.1 mol) Phosgen kondensiert. Nach dem Auftauen des Autoklaven wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, danach der Inhalt in eine Falle gezogen, Trimethylsilylchlorid bei Normaldruck abdestilliert und der Rest im Wasserstrahlvak. fraktioniert. Man erhält 14.3 g **2**, Ausb. 80%, Sdp. 60.5°/12 Torr, wasserhelle feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit. — IR (Film, KBr-Platten): $\nu_{as}\text{CH}_3$ 2970 m, $\nu_{sym}\text{CH}_3$ 2910 s, νCN 2258 st, $\delta_{as}\text{CH}_3$ 1420 s, $\delta_{sym}\text{CH}_3$ 1265 sst, νSiO 1150 sst, 1063 st, 1030 st, $\rho_{as}\text{CH}_3$ 855 sst, $\rho_{sym}\text{CH}_3$ 765 st, 640 st, 570 m, 453 cm^{-1} m. — MS (R = CH₃): *m/e* 179 M⁺ (3.4%), 164 M — R⁺ (86%), 86 R₂SiOC⁺ (22.7%), 85 R₂SiHCN⁺ (57.3%), 84 R₂SiCN⁺ (100%), 73 R₃Si⁺ (47.5%), 59 R₂SiH⁺ (25.1%), 54 SiCN⁺ (20.3%), 45 SiOH⁺ (47.5%), 43 RSi⁺ (67.8%).

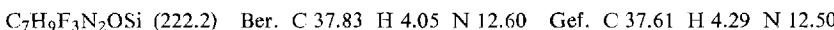
C₇H₉N₃OSi (179.1) Ber. C 46.90 H 5.03 N 23.43 Gef. C 47.08 H 5.15 N 23.57

1,1,2,2-Tetracyan-1,2-bis(trimethylsiloxy)äthan (**3**): Zu 19.8 g (0.2 mol) **1** werden unter N₂-Atmosphäre und Rühren mit einem Magnetstab bei 25° 6.35 g (0.05 mol) Oxalyldichlorid zugetropft. Nach Ende der Reaktion fallen farblose Kristalle aus. Sie werden mit einer Umkehrnutsche von mitentstandenem Trimethylsilylchlorid abfiltriert, mit kaltem Petroläther gewaschen und daraus umkristallisiert. Man erhält 12.3 g **3**, Ausb. 82%, Schmp. 121°, wasserempfindliche Kristalle. — IR (KBr-Preßling): $\nu_{as}\text{CH}_3$ 2970 st, $\nu_{sym}\text{CH}_3$ 2910 s, νCN 2340 s und 2250 st, $\delta_{as}\text{CH}_3$ 1415 s, $\delta_{sym}\text{CH}_3$ 1260 sst, νSiO 1180 sst, 1060 s, 1020 sst, 900 sst, $\rho_{as}\text{CH}_3$ 850 sst, $\rho_{sym}\text{CH}_3$ 760 st, 710 st, 695 st, 630 st, 570 st, 560 Sh, 494 m, 330 st, 295 cm^{-1} st. — MS (R = CH₃): *m/e* 306 M⁺ (0.5%), 291 M — CH₃⁺ (34%), 211 R₂SiOCCNCNSiR₃⁺ (54%), 84 R₂SiCN⁺ (31.6%), 73 R₃Si⁺ (100%), 45 SiOH⁺ (12.5%).

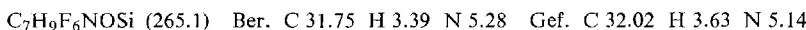
C₁₂H₁₈N₄O₂Si₂ (306.2) Ber. C 47.06 H 5.87 N 18.28 Gef. C 47.10 H 5.79 N 18.06

¹⁶⁾ *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG.* (Erf. R. Platz und C. Palm) Dtsch. Bundes-Pat. 1285999 vom 2. 1. 1969, C. A. 70, 67663 g (1969), aus CF₃CO₂H und ClSO₃H.

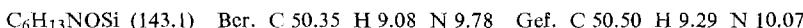
Dicyan(trimethylsilyl)(trimethylsiloxy)methan (4): Reaktionsführung wie bei 2. 19.8 g (0.2 mol) **1** und 13.2 g (0.1 mol) Trifluoracetylchlorid ergeben nach Destillation bei ca. 90 Torr 17.8 g **4**, Ausb. 84%, Sdp. 122–123°/760 Torr (leichte Zers.), Sdp. 64°/90 Torr. — IR (10-cm-Gasküvette, KBr-Platten, 7 Torr): $\nu_{as}CH_3$ 2965 m, $\nu_{sym}CH_3$ 2910 s, νCN 2260 m, $\delta_{as}CH_3$ 1420 ss, 1275 sst, 1244 sst, 1228 sst, νSiO 1175 sst, 1090 st, 1005 st, 865 sst, 765 m, 738 m, 640 m, 575 s, 422 cm⁻¹ s. — MS (R = CH₃): *m/e* 222 M⁺ (0.5%), 207 R₂SiOCCF₃–CNCN⁺ (3.67%), 141 R₃SiOCNCN⁺ (5.5%), 77 R₂SiF⁺ (100%), 73 R₃Si⁺ (12.5%), 69 CF₃⁺ (2.2%). — ¹⁹F-NMR (Reinsubstanz, CF₃CO₂H äußerer Standard): δ CF₃ = +2.88 ppm.



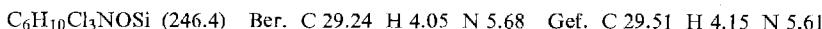
O-(Trimethylsilyl)hexafluoracetone-cyanhydrin (5a): Reaktionsführung wie bei 2. 9.9 g (0.1 mol) **1** und 16.6 g (0.1 mol) Hexafluoraceton ergeben nach Destillation bei Normaldruck 25 g **5a**, Ausb. 95%, Sdp. 102°/760 Torr. — IR (10-cm-Gasküvette, KBr-Platten, 5 Torr): $\nu_{as}CH_3$ 2970 st, $\nu_{sym}CH_3$ 2910 s, νCN 2250 s, $\delta_{as}CH_3$ 1415 s, 1313 sst, 1250 sst, 1193 sst, 1064 sst, 975 sst, $\rho_{as}CH_3$ 860 sst, $\rho_{sym}CH_3$ 765 st, 730 st, 636 m, 570 s, 540 s, 440 s, 360 cm⁻¹ s. — MS (R = CH₃): *m/e* 250 M – R⁺ (18.2%), 154 OCCNCF₂CF₂⁺ (11%), 77 R₂SiF⁺ (100%), 73 R₃Si⁺ (14%), 69 CF₃⁺ (3.85%), 63 RSiFH⁺ (4.5%). — ¹⁹F-NMR (Reinsubstanz, CF₃CO₂H äußerer Standard): δ CF₃ = -0.18 ppm.



O-(Trimethylsilyl)acetaldehyd-cyanhydrin (5b): Zu 14.85 g (0.15 mol) **1** werden unter Röhren etwa 0.3 g zerstoßenes AlCl₃ gegeben. Bei 25–40° (evtl. Wasserkühlung) tropft man 6.6 g (0.15 mol) Acetaldehyd zu. An der Temperatursteigerung kann die Reaktion verfolgt werden, u. U. beschleunigt noch etwas AlCl₃ die Weiterreaktion. Danach wird das Reaktionsgemisch noch ca. 1 h bei 40–50° gehalten. Die Fraktionierung im Wasserstrahlvak. ergibt 19.8 g **5b**, Ausb. 92%, Sdp. 49°/12 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): νCH 2995 s, $\nu_{as}CH_3$ 2960 m, $\nu_{sym}CH_3$ 2900 s, νCN 2240 ss, 1445 s, 1375 s, 1345 s, 1315 s, $\delta_{sym}CH_3$ 1255 sst, νSiO 1130 sst, 1065 st, 970 st, 810 Sh, $\rho_{as}CH_3$ 845 sst, $\rho_{sym}CH_3$ 755 m, 690 s, 625 cm⁻¹ ss. — MS (R = CH₃): *m/e* 143 M⁺ (0.2%), 128 R₂SiOCHCH₃CN⁺ (2.8%), 101 R₂SiOCCH₃⁺ (100%), 84 R₂SiCN⁺ (16.7%), 73 R₃Si⁺ (8%), 59 RSiO⁺ (6.6%), 45 SiOH⁺ (5.5%), 43 RSi⁺ (6.2%). — ¹H-NMR (in CCl₄, TMS innerer Standard): C—H q τ 6.26 (1H), CH₃ d 8.75 (3H), Si—CH₃ s 9.81 (9H).



O-(Trimethylsilyl)chloral-cyanhydrin (5c): Reaktionsführung wie bei **5b**, AlCl₃-Zugabe nicht erforderlich. Aus 9.9 g (0.1 mol) **1** und 14.7 g (0.1 mol) Chloral entstehen 23.3 g **5c**, Ausb. 95%, Sdp. 98.5°/12 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): $\nu_{as}CH_3$ 2965 m, $\nu_{sym}CH_3$ 2900 s, νCN 2255 ss, $\delta_{as}CH_3$ 1415 s, 1340 s, $\delta_{sym}CH_3$ 1260 sst, νSiO 1150 sst, 1045 s, 935 m, 875 sst, $\rho_{as}CH_3$ 850 sst, 815 sst, 765 st, 745 st, 653 st, 625 st, 535 s, 445 s, 385 s, 345 cm⁻¹ s. — MS (R = CH₃): *m/e* 230 M – R⁺ (5.8%), 194 R₂SiOCCl₂CN⁺ (71.6%), 120 R₂SiCNCl⁺ (81.3%), 93 R₂SiCl⁺ (100%), 84 R₂SiCN⁺ (11.9%), 74 R₂SiO⁺ (21.4%), 73 R₃Si⁺ (96%), 63 SiCl⁺ (17%), 59 RSiO⁺ (17.7%), 45 SiOH⁺ (40.8%), 43 RSi⁺ (48.6%). — ¹H-NMR (in CCl₄, TMS innerer Standard): C—H s τ 6.0 (1H), Si—CH₃ s 9.74 (9H).



O-(Trimethylsilyl)crotonaldehyd-cyanhydrin (5d): Reaktionsführung wie bei **5b**. Aus 9.9 g (0.1 mol) **1** und 7 g (0.1 mol) Crotonaldehyd entstehen 12.6 g **5d**, Ausb. 75%, Sdp. 80.5°/12 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): νCH 3045 m, $\nu_{as}CH_3$ 2965 st, $\nu_{sym}CH_3$ 2925 m, νCN 2240 ss, 1695 s, 1670 s, 1450 m, 1383 s, $\delta_{sym}CH_3$ 1258 sst, 1140 st, 1105 sst, 1060 sst, 1015 m, 968 sst, 915 st, 880 sst, 850 sst, 760 st, 695 s, 625 cm⁻¹ s. — MS (R = CH₃): *m/e* 169 M⁺ (3.17%), 154 M – R⁺ (26.1%), 141 R₂SiOCHCNCHCH₃⁺ (10.2%), 127

$\text{R}_2\text{SiOCHCCHCH}_3^+$ (100%), 99 $\text{R}_2\text{SiOCCH}^+$ (8.9%), 84 R_2SiCN^+ (10.5%), 75 R_2SiOH^+ (35.3%), 73 R_3Si^+ (30.2%), 45 SiOH^+ (12.7%). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS innerer Standard): $\text{CH} = \text{m} \tau 4.9 - 5.7$ (2 H), $\text{CHO} - \text{d} 6$ (1 H), CH_3 d 8.54 (3 H), $\text{Si}-\text{CH}_3$ s 9.82 (9 H).

$\text{C}_{8}\text{H}_{15}\text{NOSi}$ (169.1) Ber. C 56.81 H 8.87 N 8.27 Gef. C 56.62 H 9.22 N 8.34

O-(Trimethylsilyl)benzaldehyd-cyanhydrin (5e): Reaktionsführung wie bei **5b**. Aus 9.9 g (0.1 mol) **1** und 10.6 g (0.1 mol) Benzaldehyd entstehen 14.8 g **5e**, Ausb. 72%, Sdp. 64°/0.5 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): ν_{CH} 3070 s, ν_{CH} 3040 s, ν_{asCH_3} 2965 m, ν_{symCH_3} 2905 s, ν_{CN} 2245 ss, 1496 m, 1455 m, 1410 s, 1345 s, 1273 Sh, δ_{symCH_3} 1258 sst, 1198 st, 1116 sst, 1100 sst, 1075 sst, 1033 m, 1006 s, 940 m, 915 m, 875 sst, ρ_{asCH_3} 855 sst, 755 st, 700 st, 646 s, 625 cm^{-1} s. — MS ($\text{R} = \text{CH}_3$): m/e 205 M^+ (16.7%), 190 $\text{M} - \text{R}^+$ (100%), 116 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCN}^+$ (21%), 105 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$ (33.3%), 89 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+$ (15.7%), 84 R_2SiCN^+ (38.5%), 77 C_6H_5^+ (18.2%), 73 R_3Si^+ (11.2%), 51 C_4H_3^+ (13.3%), 43 RSi^+ (12.6%). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS innerer Standard): C_6H_5 s τ 2.7 (5 H), $\text{CHO} - \text{s}$ 4.61 (1 H), $\text{Si}-\text{CH}_3$ s 9.82 (9 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NOSi}$ (205.1) Ber. C 64.41 H 7.31 N 6.82 Gef. C 64.50 H 7.10 N 6.55

O-(Trimethylsilyl)aceton-cyanhydrin (5f): 5.8 g (0.1 mol) Aceton und etwas AlCl_3 werden in einer Apparatur wie bei **5b** vorgelegt und 9.9 g (0.1 mol) **1** unter starker Kühlung zugetropft. Nach Fraktionierung erhält man 14.9 g **5f**, Ausb. 95%, Sdp. 40°/12 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): ν_{asCH_3} 2995 st und 2965 st, ν_{symCH_3} 2905 m, ν_{CN} 2240 ss, 1460 m, 1440 m, 1410 m, 1385 st, 1370 st, δ_{symCH_3} 1255 sst, 1210 Sh, 1190 sst, 1045 sst, 1010 Sh, 920 sst, ρ_{asCH_3} 850 sst, ρ_{symCH_3} 760 sst, 690 m, 655 m, 585 s, 550 s, 425 cm^{-1} m. — MS ($\text{R} = \text{CH}_3$): m/e 142 $\text{M} - \text{R}^+$ (16.5%), 115 $\text{R}_2\text{SiOCCH}_3\text{CH}_2^+$ (100%), 100 $\text{RSiOCCH}_3\text{CH}_2^+$ (6.45%), 84 R_2SiCN^+ (7.75%), 75 R_2SiOH^+ (18.1%), 73 R_3Si^+ (15.5%), 45 SiOH^+ (8.4%), 43 RSi^+ (8.7%). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS innerer Standard): CH_3 s τ 8.44 (6 H), $\text{Si}-\text{CH}_3$ s 9.78 (9 H).

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NOSi}$ (157.1) Ber. C 53.51 H 9.55 N 8.92 Gef. C 53.17 H 9.54 N 8.78

O-(Trimethylsilyl)cyclohexanon-cyanhydrin (5g): Reaktionsführung wie bei **5b**. Aus 9.9 g (0.1 mol) **1** und 9.8 g (0.1 mol) Cyclohexanon erhält man 17.7 g **5g**, Ausb. 90%, Sdp. 92.5°/12 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): ν_{CH} 2945 sst, ν_{CH} 2865 st, ν_{CN} 2235 ss, 1450 m, 1410 s, 1345 m, δ_{symCH_3} 1255 sst, 1165 m, 1127 sst, 1075 m, 1025 m, 1005 st, 937 m, 910 m, 883 sst, 850 sst, 760 st, 690 m, 650 m, 630 cm^{-1} m. — MS ($\text{R} = \text{CH}_3$): m/e 197 M^+ (0.5%), 182 $\text{M} - \text{R}^+$ (38.5%), 155 $\text{C}_6\text{H}_9\text{OSiR}_2^+$ (100%), 140 $\text{C}_6\text{H}_9\text{OSiR}^+$ (5%), 126 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OSi}^+$ (9.3%), 84 R_2SiCN^+ (27.3%), 75 R_2SiOH^+ (98%), 73 R_3Si^+ (54%). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS innerer Standard): CH_2 m τ 8.35 (10 H), $\text{Si}-\text{CH}_3$ s 9.78 (9 H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (197.1) Ber. C 60.94 H 9.65 N 7.10 Gef. C 60.68 H 9.49 N 7.10

O-(Trimethylsilyl)benzophenon-cyanhydrin (5h): 18.2 g (0.1 mol) Benzophenon werden in 9.9 g (0.1 mol) **1** unter Erwärmung gelöst. Dazu gibt man ca. 0.3 g zerstoßenes AlCl_3 . Unter Selbsterwärmung entsteht das Additionsprodukt. Zur vollständigen Reaktion wird noch 2 h bei etwa 50° gerührt. Die Substanz wird i. Hochvak. destilliert. Es entstehen 20 g **5h**, Ausb. 71%, Sdp. 104°/0.5 Torr. — IR (Film, KBr-Platten): 3095 s, 3070 m, 3035 m, 2965 st, 2905 s, ν_{CN} 2240 ss, 1600 s, 1493 st, 1454 sst, 1410 s, 1320 s, 1270 st, 1260 sst, 1196 st, 1180 m, 1125 st, 1105 st, 1075 sst, 1035 m, 1010 st, 998 m, 938 st, 910 st, 875 sst, 855 sst, 765 sst, 750 sst, 700 sst, 655 st, 630 st, 570 m, 545 cm^{-1} s. — MS ($\text{R} = \text{CH}_3$): m/e 281 M^+ (36.2%), 266 $\text{M} - \text{R}^+$ (67.6%), 192 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}^+$ (34.5%), 165 $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ (37.4%), 147 $\text{C}_8\text{H}_7\text{OSi}^+$ (100%), 105 $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ (41.1%), 93 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$ (60.7%), 77 C_6H_5^+ (42.1%), 75 R_2SiOH^+ (56.8%), 73 R_3Si^+ (40.1%). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS innerer Standard): H_{ar} m τ 2.75 (10 H), $\text{Si}-\text{CH}_3$ s 9.86 (9 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NOSi}$ (281.2) Ber. C 72.60 H 6.75 N 4.98 Gef. C 72.71 H 6.89 N 4.92

*O-(Trimethylsilyl)fluoren-*n*-cyanhydrin (5i):* 18 g (0.1 mol) Fluorenon werden in ca. 30 g (0.3 mol) **1** unter leichtem Erwärmen gelöst. Zu dem Gemisch wird in der Wärme ($40\text{--}60^\circ$) etwa 0.6 g zerstoßenes AlCl_3 gegeben und etwa 3 h weitergerührt. Nach einiger Zeit fällt ein farbloser Festkörper aus, der durch eine Umkehrnutsche abfiltriert wird. Durch Abziehen von **1** aus dem Filtrat i. Vak. erhält man weiteres **5i**, insgesamt 20 g, Ausb. 73%, Schmp. $95\text{--}96^\circ$. — IR (KBr-Preßling): 3020 s, 2965 st, 2900 ss, νCN 2243 ss, 1980 s, 1960 s, 1945 s, 1608 m, 1585 s, 1488 m, 1478 m, 1455 st, 1412 s, 1385 s, 1293 st, 1270 st, 1255 st, 1230 m, 1207 st, 1175 s, 1163 s, 1117 sst, 1097 sst, 1025 m, 1015 st, 995 s, 955 m, 945 m, 910 m, 870 sst, 850 sst, 790 s, 768 sst, 753 sst, 730 st, 693 m, 657 s, 632 m, 622 m, 560 m, 512 s, 485 m, 472 m, 430 m, 410 s, 380 m, 340 m, 325 cm^{-1} m. — MS (R = CH_3): m/e 279 M^+ (66.7%), 264 M — R^+ (100%), 190 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CN}^+$ (100%), 180 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}^+$ (16.1%), 163 $\text{C}_{13}\text{H}_7^+$ (16.1%), 147 $\text{C}_{12}\text{H}_3^+$ (16.1%), 84 R_2SiCN^+ (6.9%), 73 R_3Si^+ (12.6%), 45 SiOH^+ (8.05%). — $^1\text{H-NMR}$ (in CCl_4 , TMS innerer Standard): C_{13}H_8 m τ 2.6 (8 H), $\text{Si}-\text{CH}_3$ s 9.85 (9 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (279.2) Ber. C 73.12 H 6.08 N 5.01 Gef. C 72.83 H 6.20 N 5.01

[377/72]