

## 228. Beiträge zur Chemie der Si-N Bindung, XXI [1] Über die Strukturisomerisierung N-silylierter Cyclosilazane

von Walter Fink

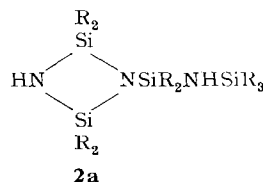
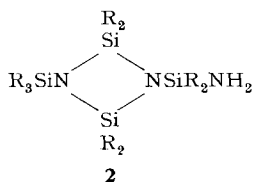
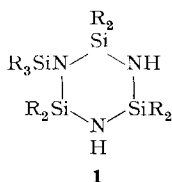
MONSANTO RESEARCH S.A., CH-8050 Zürich, Eggbühlstrasse 36, Schweiz

(13. IX. 69)

**Summary.** When 6- and 8-membered silazane rings are silylated after previous metalation with *n*-butyllithium isomerizations to cyclodisilazane structures take place by ring contraction. Structures of the various isomers are assigned by  $^1\text{H}$ -nmr.- and infrared spectra. The anionic rearrangements which were studied by proton nmr. spectroscopy and vapor-phase chromatography occur with catalytic amounts of base and proceed partly to equilibria following first-order-kinetics.

In Hexamethylcyclotrisilazan ( $n = 3$ ) und Octamethylcyclotetrasilazan ( $n = 4$ ) –  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_n$  – können die Silazanwasserstoffatome stufenweise, nach vorheriger Metallierung, durch Trimethylsilylgruppen ersetzt werden [2]. Für die silylierten Verbindungen nahmen wir Strukturen mit intakten SiN-Sechs- und Achtringgerüsten an<sup>1)</sup>. Die Protonenresonanzspektren – aufgenommen nach Abschluss der Arbeiten – standen jedoch in einigen Fällen nicht mit den angenommenen Strukturen im Einklang [3] [4]. Die früher erhaltenen Ergebnisse wurden daher überarbeitet, worüber nachfolgend berichtet wird.

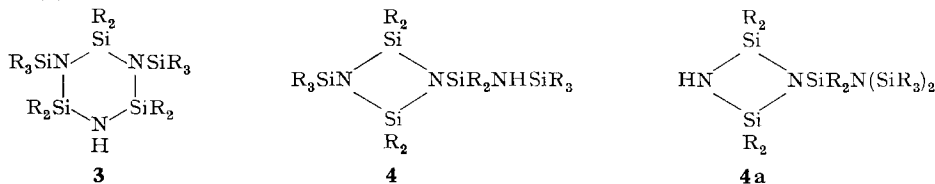
**Die Silylierung von Hexamethylcyclotrisilazan.** Die Monosilylierung von Hexamethylcyclotrisilazan (HCTS) mit Trimethylchlorsilan nach Metallierung mit Natrium/Styrol in siedendem Dioxan [4] oder mit *n*-Butyllithium in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) liefert in 70- bzw. 55-proz. Ausbeute 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-trimethylsilyl-cyclotrisilazan (**1**), dessen Analysendaten auch mit den Konstitutionen **2** und **2a** vereinbar sind (R sowie freie Valenzen am Silicium bedeuten in den Formelbildern in allen Fällen  $\text{CH}_3$ ).



Die zu **1** isomere Verbindung **2** gewinnt man quantitativ durch Ammonolyse von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-dimethylchlorsilyl-3-trimethylsilyl-cyclodisilazan. Die physikalischen Daten von **1** und **2** sind verschieden. Das Isomere **2a** konnte nicht dargestellt werden; für sein Vorliegen ergeben sich auch keine Anhaltspunkte.

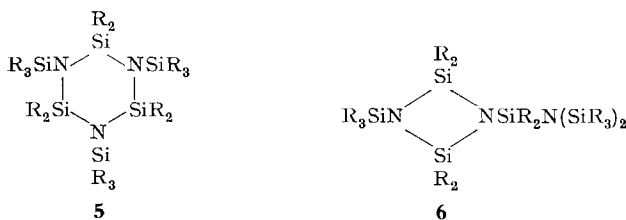
<sup>1)</sup> Die Zuordnung der Strukturen erfolgte an Hand der Analysen und Mol.-Gewichte; Protonenresonanzspektroskopie sowie gas-chromatographische Untersuchungsmethoden standen erst später zur Verfügung.

Aus der zweifachen Silylierung von HCTS mit zwei Mol Trimethylchlorsilan nach Metallierung mit *n*-Butyllithium in Diglyme bei Temperaturen über 0° (oder in Hexan bei 130–160° unter leichtem Druck) resultiert nicht, wie ursprünglich angenommen, das zweifach silylierte Cyclotrisilazan **3**, sondern in guten Ausbeuten das zu **3** isomere 2,2,4,4-Tetramethyl-1-trimethylsilyl-3-(1,1,3,3,3-pentamethylsilazanyl)-cyclodisilazan (**4**).



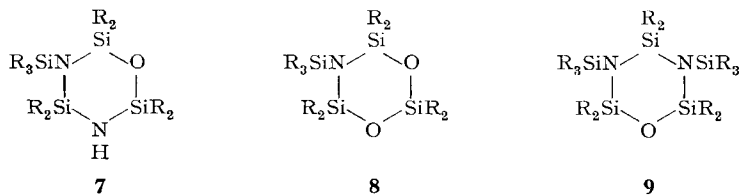
Wird die Silylierung bei –60° (Diglyme) durchgeführt, kann jedoch 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-cyclotrisilazan (**3**) in 60–70% Ausbeute isoliert werden. Das Isomere **4a** wurde weder separat dargestellt, noch sein Auftreten unter den Produkten einer der erwähnten Reaktionen beobachtet. Da N–H und N-alkyl-substituierte Cyclodisilazane mit Lithiumalkyl unter Ringöffnung reagieren [5], ist die Existenz von **4a** und auch **2a** zumindest unter den Bedingungen der Silylierung unwahrscheinlich.

Ein nur schwer auftrennbares Gemisch der Isomeren **5** und **6** (etwa 2:3) erhält man durch dreifache Silylierung von HCTS mit drei Mol Trimethylchlorsilan/*n*-Butyllithium in Diglyme oder Hexan bei 0–20° bzw. 130–160°.



Die Ausbeute an 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1,3,5-tris-(trimethylsilyl)-cyclotrisilazan (**5**) kann auf 62% gesteigert werden, wird in Diglyme bei –60° gearbeitet. Bis zu 78% an **5** erhält man neben nur 11% **6** bei der Silylierung des Cyclodisilazanderivats **4** bei –60° (Diglyme) mit Trimethylchlorsilan/*n*-Butyllithium.

Aus den Ansätzen, die zu den Verbindungen **1**, **3** und **4** führen, isolierten wir in geringer Menge die ein- bzw. zweifach silylierten Siloxazane **7** (Sdp. 121°/44 Torr,  $n_D^{20} = 1,4330$ ), **8** (Sdp. 135,5°/44 Torr,  $n_D^{20} = 1,4488$ ) [6] und **9** (Sdp. 104°/1,5 Torr,  $n_D^{20} = 1,4589$ ),



die auch direkt aus den Verbindungen **1** bzw. **3** durch Behandeln mit der berechneten Menge Wasser in Diglyme in Ausbeuten von 58,74 und 18% gewonnen werden.

Die Strukturen der Verbindungen **1-6** können mit Hilfe der PR.- und IR.-Spektren zugeordnet werden. Charakteristisch für permethylierte N-Silylcyclodisilazane ist im Protonenspektrum die sehr lagekonstante Absorption mit  $\delta -15$  bis  $-17$  Hz, die den zwölf Protonen der direkt an den  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Ring gebundenen Methylgruppen entspricht. Zusammen mit der sehr kleinen chemischen Verschiebung für die an den Ringstickstoff gebundenen Trimethylsilylprotonen, deren  $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Wert in allen bisher vermessenen Cyclodisilazanen kleiner als 1,3 Hz ist, ermöglicht sie eine einwandfreie Unterscheidung zwischen vier- und sechsgliedrigen Silazanringen.

Zahl und Intensität (6:9:12) der Signale in den Protonenspektren der Isomeren **1** und **2** sind identisch (gleiches Spektrenbild ist für **2a** zu erwarten) (Fig. 1a).

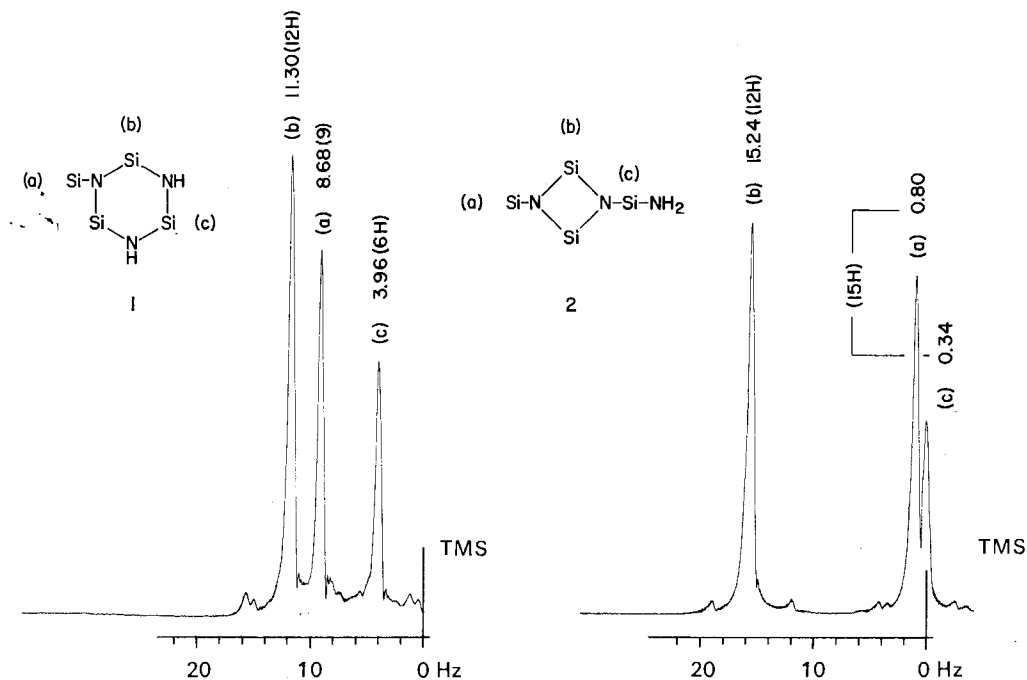


Fig. 1a.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Verbindungen **1** und **2**

$\text{CCl}_4$ -Lösung (0,5 M), 60 MHz

Der  $\delta$ -Wert des Signals mit der Protonenzahl zwölf liegt im Spektrum von **1** mit  $-11,3$  Hz deutlich höher als für einen viergliedrigen  $\text{SiN}$ -Ring erwartet. Im Spektrum von **2** findet sich die Absorption entsprechender Intensität bei  $\delta -15,24$  Hz. Auf die Sechsringstruktur für **1** weist auch die chemische Verschiebung von  $\delta -8,68$  Hz der Trimethylsilylgruppe hin, die in keiner Weise der in Cyclodisilazanen entspricht;  $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  in **2** beträgt  $-0,80$  Hz.

Das Protonenspektrum der Verbindung **3** und das seines Isomeren **4** (wie auch von **4a**) unterscheidet sich durch die Zahl der Absorptionen (Fig. 1b). Das Spektrum von **3** zeigt, wie für ein zweifach trimethylsilylsubstituiertes Hexamethylcyclotrisilazan gefordert, drei Signale mit dem Protonenverhältnis 6:12:18, von denen das bei  $\delta -11,11$

Hz den Ringmethylprotonen in einem 6-gliedrigen Silazanring zugeordnet werden kann (vgl. Lage des Signals gleicher Intensität in **1**). Die beiden Trimethylsilylgruppen in **3** sind magnetisch äquivalent. Ihre chemische Verschiebung stimmt überein mit der der entsprechenden Gruppe in **1**. Im Spektrum von **4** hat man vier gut aufgelöste Signale im Verhältnis 6:9:9:12. Die Absorptionen bei  $\delta -15,36$  und  $\delta -0,80$  Hz werden den Methylprotonen an einem  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Ringgerüst bzw. einer direkt an den Vierringstickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe zugeordnet. Das Spektrum ist sehr ähnlich dem (Methylteil) von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-methyldiphenylsilyl-3-(1,1,3-trimethyl-3,3-diphenyl-silazanyl)-cyclodisilazan, dessen Vierringstruktur röntgenographisch ermittelt wurde [7].

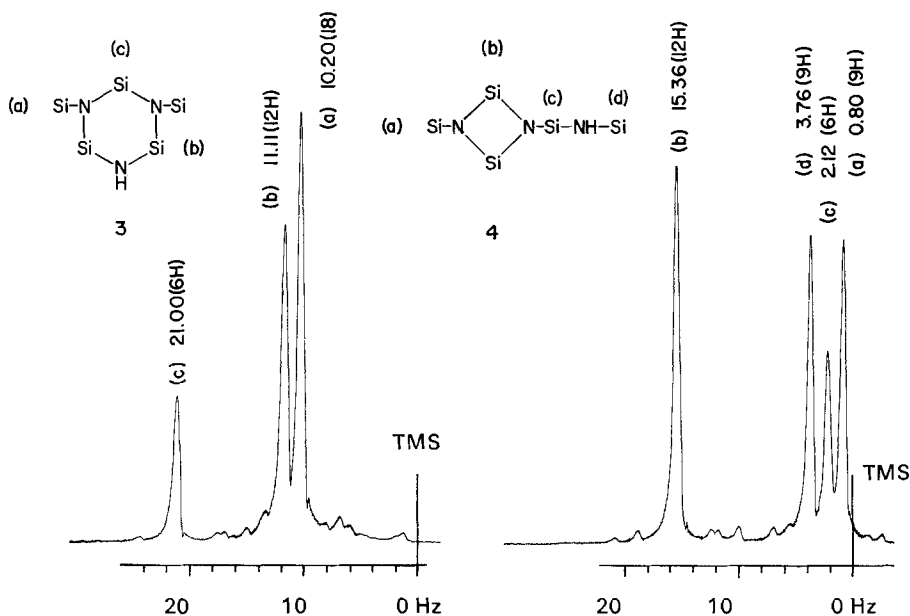
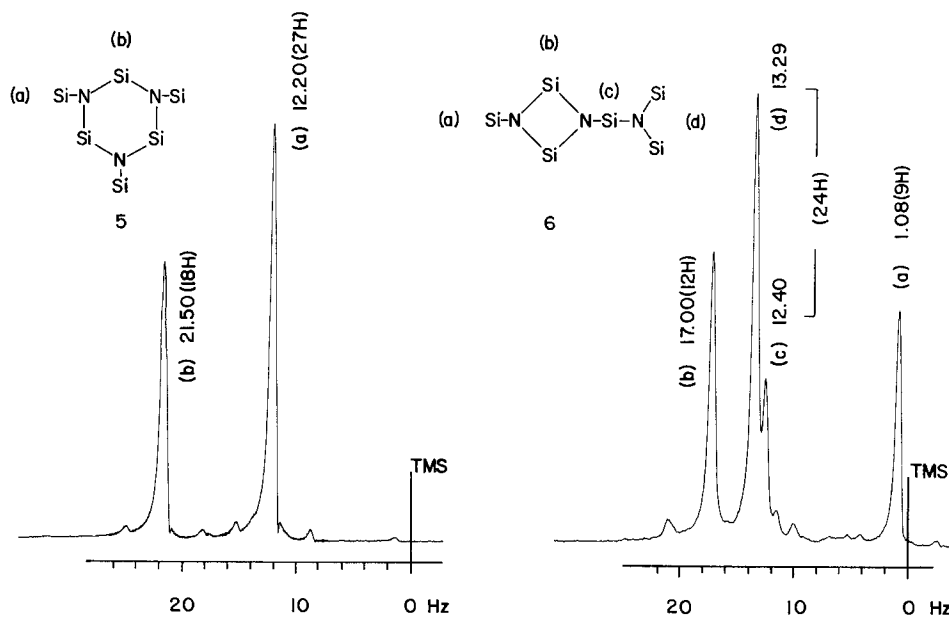


Fig. 1b.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Verbindungen **3** und **4**  
 $\text{CCl}_4$ -Lösung (0,5 M), 60 MHz

Im PR.-Spektrum von **5** finden sich nur die Signale zweier Protonenarten bei  $\delta -12,2$  und  $-21,5$  Hz (Fig. 1c). Auf Grund der Intensitäten ordnen wir die erste Resonanz den drei gleichwertigen Trimethylsilylgruppen am  $\text{Si}_3\text{N}_3$ -Ring, die zweite den Protonen der Dimethylsila-Ringeinheit zwischen dreifach silyliertem Stickstoff zu (vgl. Signal (c) in Verb. **3**). Vier Signale (6:9:12:18) beobachtet man im PR.-Spektrum von **6**. Die Absorption bei  $\delta -17,00$  Hz ist charakteristisch für Cyclodisilazane. Im übrigen entspricht das Spektrenbild der Struktur **6**.

Ergänzend zu den Protonenspektren erlauben die Schwingungsspektren, und hier vor allem die  $\text{SiNSi}$ -Valenz- und  $\text{Si}_4\text{N}_2$ -Gerüstschwingungen (die in Tabelle 1 nach Ringgrösse geordnet mitgeteilt werden), eine Aussage über die Strukturen der Verbindungen **1–6**.

Fig. 1c.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Verbindungen **5** und **6** $\text{CCl}_4$ -Lösung (0,5M), 60 MHzTabelle 1. Frequenzen der  $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ - sowie  $\text{Si}_4\text{N}_2$ -Gerüstschwingungen der Verbindungen **1–6**, **12** und **13** sowie von HCTS und 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-cyclodisilazan (TBTC)

	HCTS	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>12</b>	TBTC	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>13</b>
$\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$	928	926	924	936	921	885	881	885 934	865 915	875 925
$\text{Si}_4\text{N}_2$						1029	1022	1020	1020	1030

Während die Bande der asymmetrischen  $\text{SiNSi}$ -Valenzschwingung in offenkettigen und sechsgliedrigen cyclischen Silazanen bei  $920\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  lokalisiert werden kann [8], verschiebt sie sich in Cyclodisilazanen nach  $870\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  [9] [10]. Weiter tritt im Spektrum aller N-silylierten Cyclodisilazane eine starke und charakteristische, bei Cyclotrisilazanen nicht zu beobachtende Linie bei  $1020\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$  auf, die der  $\text{Si}_4\text{N}_2$ -Gerüstschwingung zugeordnet wird [9].

Die Verbindungen **1**, **3** und **5** sollten nach Aussage der PR.-Spektren als  $\text{SiN}$ -Sechsringe vorliegen. Damit übereinstimmend findet sich in diesen Verbindungen  $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$  im Bereich  $926\text{--}936\text{ cm}^{-1}$ ; in HCTS bei  $928\text{ cm}^{-1}$ . In **2**, **4** und **6** ist diese Frequenz nach  $881\text{--}885\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Ausserdem tritt die  $\text{Si}_4\text{N}_2$ -Gerüstschwingung bei  $1020\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$  nur in den Spektren von **2**, **4** und **6** auf. In 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-cyclodisilazan finden sich die entsprechenden Banden bei  $885$  und  $1029\text{ cm}^{-1}$ .

$\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$  und  $\text{Si}_4\text{N}_2$ -Gerüstschwingung erlauben eine Zuordnung des Ringsystems, jedoch keine Unterscheidung zwischen den  $\text{SiN}$ -Vierringisomeren **2**, **2a** sowie **4** und

**4a.** An Hand der Lage der Frequenzen für NH ist eine Auswahl jedoch möglich. In **2a** und **4a** sollten die Banden der NH-Valenz- und Deformationsschwingungen bedingt durch Ringspannung und erhöhte Acidität des Silazanwasserstoffs, ähnlich wie in 2,2,4,4-Tetramethyl-1-trimethylsilyl-cyclodisilazan [5] ( $\nu$  NH 3510  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma$  NH 1000  $\text{cm}^{-1}$ ), stark verschoben sein. Bei keiner der Verbindungen aus der Silylierung von HCTS weichen die Werte für  $\nu$  NH und  $\gamma$  NH merklich ab von denen, gefunden bei Hexamethylcyclotrisilazan ( $\nu$  NH 3399  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma$  NH 1159  $\text{cm}^{-1}$  [8]).

Auch präparativ lässt sich zeigen, dass keinem der isolierten Isomeren die Konstitution **2a** oder **4a** zukommt. Die gesteigerte Reaktivität des Silazanwasserstoffs in 2,2,4,4-Tetramethyl-1-trimethylsilyl-cyclodisilazan kommt auch in der leichten Silylierbarkeit der Verbindung mit Bis-(trimethylsilyl)-acetamid (das mit normalen  $\text{Si}_2\text{NH}$ -Gruppierungen nicht reagiert) zu 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-cyclodisilazan zum Ausdruck. Gleich leicht sollten mit diesem Silylierungsmittel auch die Verbindungen **2a** (zu **4**) und **4a** (zu **6**) reagieren. Während sich noch **2** an der  $\text{NH}_2$ -Gruppe mit Bis-(trimethylsilyl)-acetamid unter Ersatz eines Wasserstoffs zu **4** umsetzt, reagieren **1**, **3** und **4** nicht mehr.

Die physikalischen Daten der dargestellten Verbindungen und von HCTS sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Der gleichmässige Anstieg der Siedetemperaturen (760 Torr), Brechungsindices und Dichten innerhalb der Isomerenreihen entspricht den Erwartungen.

Tabelle 2. *Physikalische Daten der Verbindungen 1–6 und von Hexamethylcyclotrisilazan*

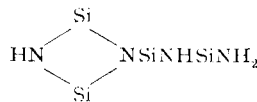
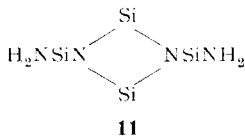
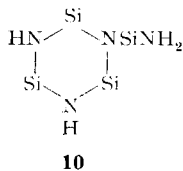
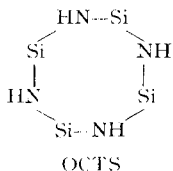
Verb.- Nr.	Sdp./ 760 Torr	Smp.	$n_{\text{D}}^{20}$	$n_{\text{D}}^{70}$	$d_{\text{D}}^{70}$	Mol.-Refraktion Ber. <sup>a)</sup>	Gef.
HCTS	188°		1,4448	1,4210	0,8727	63,57	63,67
<b>1</b>	233°		1,4613 <sup>b)</sup>	1,4395	0,8912	86,51	86,14
<b>3</b>	276°		1,4725	1,4513	0,9076	109,45	107,97
<b>5</b>	322°	54–57°	–	1,4713	0,9321	132,39	130,80
<b>2</b>	213°	36°	–	1,4192	0,8477	86,51	86,91
<b>4</b>	260°		1,4422 <sup>c)</sup>	1,4212	0,8428	109,45	109,49
<b>6</b>	309°	69–70°	–	1,4498	0,8916	132,39	131,37

<sup>a)</sup> Nach [11].

<sup>b)</sup> Lit.: 1,4596<sup>26</sup> [4].

<sup>c)</sup> Lit.: 1,4427 [12].

*Die Silylierung von Octamethylcyclotetrasilazan.* Für ein Produkt der Zusammensetzung und des Mol.-Gewichts von Octamethylcyclotetrasilazan (OCTS; Struktur röntgenographisch bestimmt [13]) sind drei weitere Konstitutionen denkbar: die eines Cyclotrisilazan- und die von zwei Cyclodisilazanderivaten. Von diesen wurde **10** und **11** [14] dargestellt.



Daher ist naturgemäss die Zahl der bei der Silylierung von OCTS zu erwartenden Strukturisomeren bedeutend grösser als bei HCTS. (Für eine Verbindung der Zusammensetzung eines einfach silylierten Octamethylcyclotetrasilazans sind sieben, für die eines zweifach silylierten bereits elf Isomere möglich.) Es gelang daher nur die Struktur des sogenannten Mono- und z.T. die des sogenannten Disilyl-octamethyl-cyclotetrasilazans zuzuordnen.

Die Reaktion von OCTS mit Trimethylchlorsilan/*n*-BuLi (Mol.-Verh. 1:1) in Hexan [2] liefert in einer (gas-chromatographisch bestimmten) Ausbeute von 30–40% ein Produkt der Zusammensetzung und dem Mol.-Gewicht eines «einfach silylierten OCTS», für das aber auf Grund des PR.-Spektrums (Signale vier verschiedener Protonenarten im Verhältnis 6:9:6:12) die Struktur eines SiN-Achtrings, für den drei Signale der Intensität 9:12:12 erwartet werden, ausgeschlossen werden kann (Fig. 2).

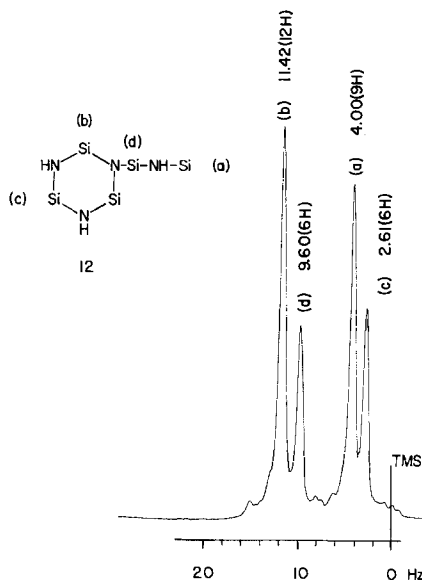


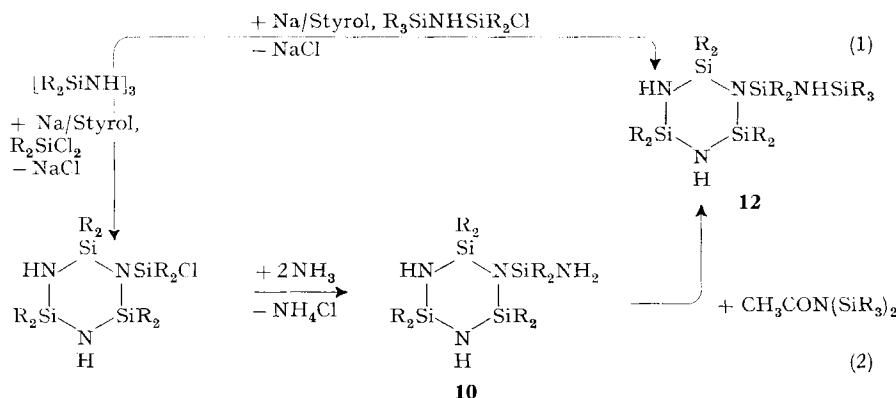
Fig. 2.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum der Verbindung **12**  
 $\text{CCl}_4$ -Lösung (0,5 m), 60 MHz

Da weder im Protonen- noch im Schwingungsspektrum der Verbindung die für einen SiN-Vierring charakteristischen Absorptionen auftreten (die in Ref. [2] berichtete schwache Bande im IR.-Spektrum bei  $1035\text{ cm}^{-1}$  beruht auf Verunreinigung), kann das Produkt nur in einer Cyclotrisilazanstruktur vorliegen. Von den beiden sich von **10** ableitenden Isomeren (Ring- oder Seitenketten-Substitution) wird **12** nach Reaktion Gl. (1) und (2) dargestellt. (s. S. 2268).

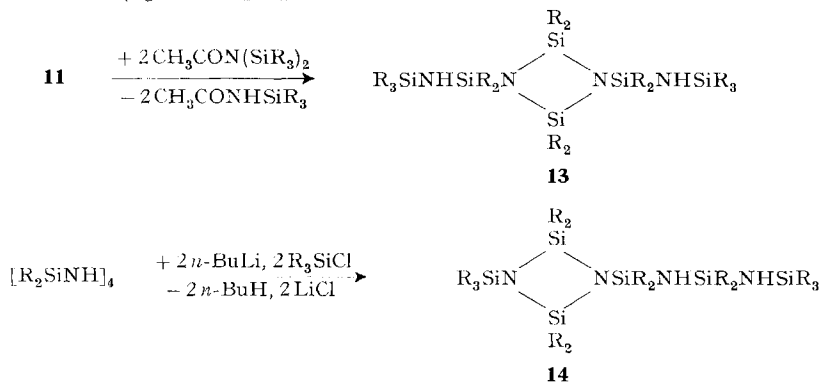
**12** ist in jeder Beziehung identisch mit dem Produkt aus der Monosilylierung von OCTS mit Trimethylchlorsilan.

Die Silylierung von OCTS in Diglyme bei  $-60^\circ$  verläuft ebenfalls unter Ringkontraktion zu **12**.

Bei der Einführung von zwei Trimethylsilylgruppen in OCTS [2] erhält man ein physikalisch nicht auftrennbares Gemisch von wahrscheinlich zwei der elf mögli-



chen Strukturisomeren mit der Zusammensetzung eines zweifach trimethylsilylsubstituiereten OCTS. Auf Grund der Spektren scheiden alle Isomere bis auf **13** und **14** aus. Durch schonende zweifache Silylierung von **11** mit Bis-(trimethylsilyl)-acetamid wird das Isomere **13** (vgl. auch [15]) erhalten.



Seine PR.-Absorptionen (a, b, c) finden sich im Spektrum des Isomerengemisches (Fig. 3). Die übrigen 4 Signale könnten dem Isomeren **14** angehören. Das mit dem Signal von Tetramethylsilan zusammenfallende Signal entspricht einer direkt an den 4-Ringstickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe. Das Isomere **14** konnte bisher nicht rein dargestellt werden.

*Der Mechanismus der Isomerisierungen.* Der Ablauf der Reaktionen wurde in der Hexamethylcyclotrisilazan-Reihe näher verfolgt.  $^1\text{H}$ -NMR.-Untersuchungen liefern keinen Anhaltspunkt für eine Isomerisierung der reinen Verbindungen **1**–**6** im Temperaturbereich von  $-60$  bis  $100^\circ$  und bei mehrstündigem Erhitzen auf Siedetemperatur (Atmosphärendruck). Auch findet sich kein Hinweis für eine Isomerisierung von HCTS in reiner oder anionischer Form. Dagegen isomerisieren sich bei Gegenwart von Butyllithium **2** zu **1**, und die Verbindungen **3** und **4** bis zur Einstellung eines temperaturabhängigen Gleichgewichts. Da **1** sich nicht in **2** umlagert, ist die Bildung der verschiedenen Isomeren bei zwei- und dreifacher Silylierung von HCTS auf die leichte Isomerisierbarkeit der Anionen **3** $^-$  und **4** $^-$  zurückzuführen. Die Richtung der Reaktion ist weitgehend durch die Reaktionstemperatur festgelegt. Z. B.:



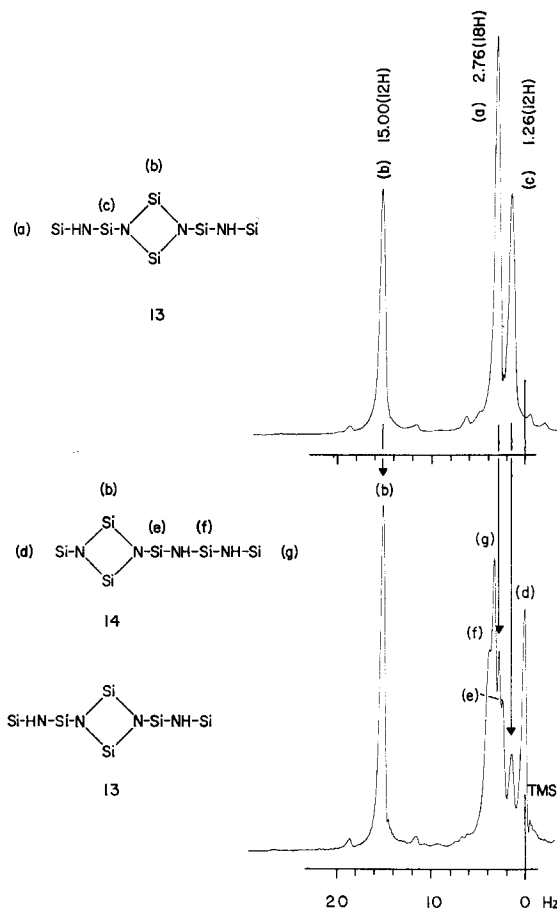
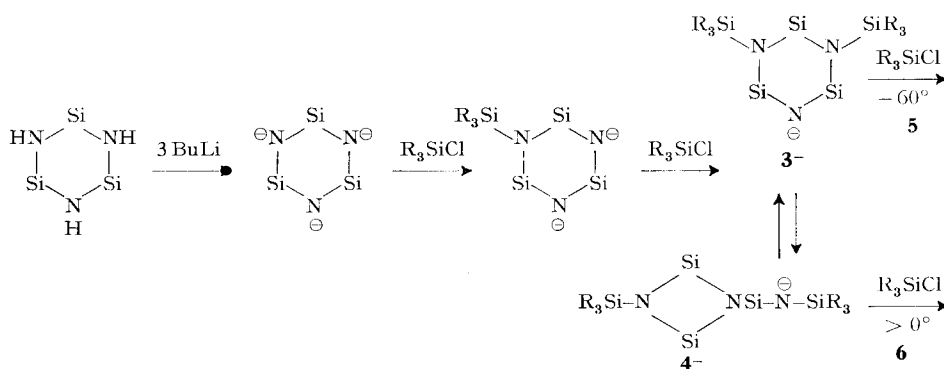


Fig. 3.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Verbindung **13** sowie des Isomerengemisches aus der zweifachen Silylierung von OCTS

CCl<sub>4</sub>-Lösung (0,5 M), 60 MHz

So werden durch Metallierung und Silylierung von **4** bei  $-60^\circ$  78% des Isomeren **5** und nur 11% der Verbindung **6** erhalten.

Die anionische Isomerisierung von **2** zu **1**, die in Hexan bei  $25-50^\circ$  mit messbarer Geschwindigkeit abläuft, kann durch NMR.-Spektroskopie oder auch gas-chromatographisch quantitativ verfolgt werden. Fig. 4 zeigt den Verlauf der Umlagerung von **2** zu **1** in Hexan mit Butyllithium als Funktion der Zeit.

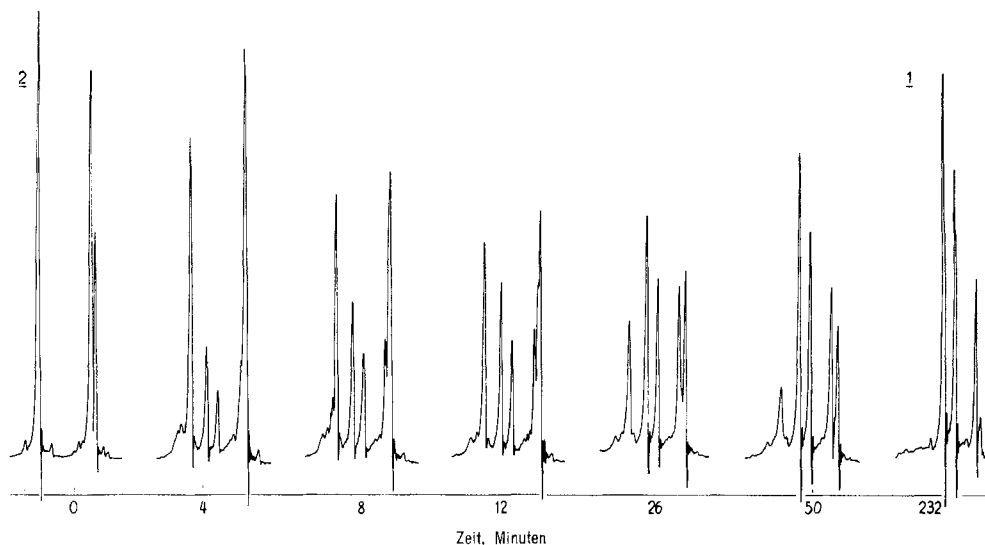
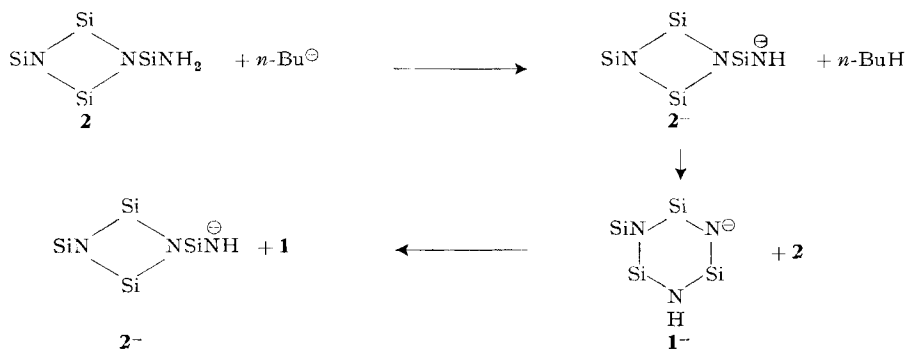


Fig. 4.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrometrische Verfolgung der Isomerisierung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-aminodimethylsilyl-3-trimethylsilyl-cyclodisilazan (**2**) zu 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-trimethylsilyl-cyclotrisilazan (**1**) als Funktion der Zeit

**2**: 0,26 M in Hexan;  $n\text{-BuLi}$ : 0,08 M; Temperatur:  $30^\circ$

Die Reaktion erfordert keine stöchiometrische Menge Base. Bereits kleine Mengen Butyllithium bewirken katalytisch eine vollständige Isomerisierung. Für einen katalytischen Prozess wird ein Deprotonierungs-Isomerisierungs-Protonierungsmechanismus angenommen, wie er ähnlich für die Isomerisierung von Silylhydrazin vorgeschlagen wird [16]. Der irreversiblen Deprotonierung von **2** zu **2<sup>-</sup>** durch Butyllithium



schliesst sich die sehr schnelle Umlagerung von  $2^-$  zu  $1^-$  an. Die Protonierung von  $1^-$  zu  $1$  erfolgt durch nicht metallisiertes  $2$ , das so in den Isomerisierungsprozess eintritt.

Zur Bestimmung von Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten wurde der Logarithmus der Konzentration an nicht isomerisiertem  $2$  -  $\log C_{0(2)} - C_{(1)}$  - von drei mit verschiedenen Anfangskonzentrationen  $C_{0(2)}$  gefahrenen Versuchen in Fig. 5 graphisch gegen die Zeit aufgetragen.

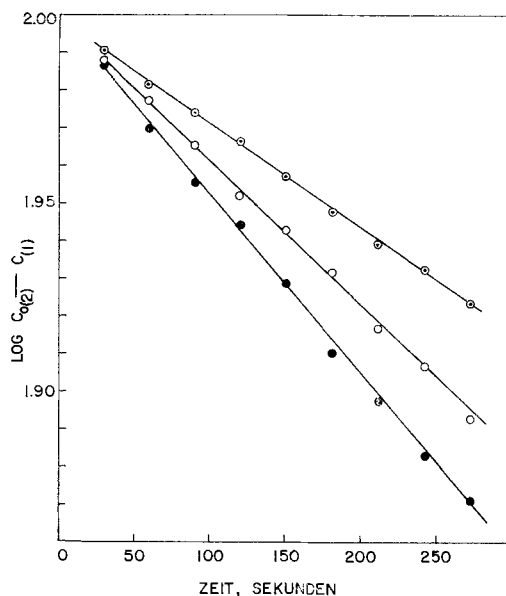


Fig. 5. Isomerisierung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-aminodimethylsilyl-3-trimethylsilyl-cyclodisilazan ( $2$ ) mit  $n$ -BuLi (Mol.-Verh. 1:0,3) in Hexan bei  $25^\circ \pm 0,1^\circ$

$2$ :  $\odot$  0,13 M ( $k^1 = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ),  $\circ$  0,26 M ( $k^1 = 9,27 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ),  $\bullet$  0,52 M ( $k^1 = 10,88 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ )

In allen Fällen wird bis zu einem Umsatz von etwa 25% eine Gerade erhalten. Der Reaktionsablauf dürfte daher in bezug auf  $2$  pseudomonomolekular sein. Bei höheren Umsätzen liegt eine Reaktion höherer Ordnung vor. Die für eine Reaktion 1. Ordnung geforderte Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k^1$  von  $C_{0(2)}$  ist allerdings nicht gegeben;  $k^1$  nimmt zu mit steigender Anfangsisomerkonzentration. Diese Tatsache sowie die starke Lösungsmittelabhängigkeit von  $k^1$  ( $k^1$  ist in Diglyme um vieles grösser als in Hexan) wie auch die relativ geringe Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Katalysatorkonzentration (Isomerisierungsgeschwindigkeit von  $2$  (0,26 M) in Hexan bei  $30^\circ$  mit 0,052 M  $n$ -BuLi:  $k^1 = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ; 0,104 M  $n$ -BuLi:  $k^1 = 1,59 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ; und 0,208 M  $n$ -BuLi:  $k^1 = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ) deutet auf eine komplexe, über Ionenaggregate verlaufende Reaktion hin.

Vor allem durch Solvatisierung des Li-Kations in  $\text{Li}^+(2)^-$  und/oder  $\text{Li}^+(1)^-$  könnte die  $\text{NH}_2$ -Gruppe in  $2$  die Geschwindigkeit des Protonierungs- (und eventuell auch Isomerisierungs)-Schrittes stark beeinflussen.

Während die Umlagerung **2**  $\rightarrow$  **1** katalytisch möglich ist, benötigen die sehr schnellen und daher kinetisch nicht mehr erfassbaren Isomerisierungen **3**  $\rightleftharpoons$  **4** stöchiometrische Mengen an Base. Ausserdem verlaufen die Reaktionen nur in Diglyme als stark solvatisierendem Lösungsmittel. **3** und **4** isomerisieren bis zur Einstellung eines Gleichgewichts, das, wie aus Fig. 6 zu ersehen, von beiden Isomeren aus erreicht wird und bei tiefen Temperaturen auf der Seite von **3** liegt.

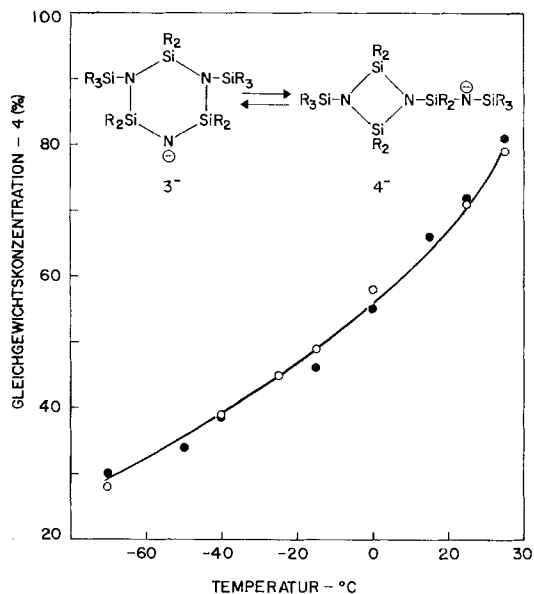


Fig. 6. Gleichgewichtskonzentration an **4** (%) bei der Isomerisierung von Verbindung **3** (○) und **4** (●) in Diglyme mit *n*-BuLi (Mol.-Verh. 1:1) als Funktion der Temperatur

Dabei handelt es sich jedoch um kein schnelles thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den reinen Formen **3** und **4** bzw. ihren Anionen, sondern um eine Reaktion mit vorgelagerten Gleichgewichten.

Während in der Umlagerung von **2** zu **1** der Isomerisierungsschritt so schnell verläuft, dass über die Struktur des isomerisierenden Anions **2<sup>-</sup>** spektroskopisch keine Aussage gemacht werden kann, ist dies im System der Isomeren **3** und **4** möglich. Da die Verbindungen **3** und **4** in Hexan bei Raumtemperatur zwar metalliert werden, aber sich erst bei Zugabe von Diglyme isomerisieren (bei höheren Temperaturen erfolgt die Umlagerung auch in Hexan), kann die dem Isomerisierungsschritt vorgelagerte Stufe spektroskopisch untersucht werden.

In Fig. 7 sind die PR.-Spektren der Verbindung **4** und der Anionen **4<sup>-</sup>** und **3<sup>-</sup>** (in Hexan) zusammengestellt.

Im Spektrum von **4**, in dem in Hexan das Signal der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si-Protonen mit dem einer der Trimethylsilylgruppen zusammenfällt (Intens. 9:12:15), wird die Absorption bei  $\delta = 16,5$  Hz den Silylmethylprotonen an einem Cyclodisilazanring zugeordnet. **4<sup>-</sup>** hat ein von **4** völlig verschiedenes Spektrenbild. Auffallend ist das Fehlen des

charakteristischen  $\text{Si}_2\text{N}_2$ -Signals und das Auftreten der Resonanz bei  $\delta -23,2$  Hz, die sonst nur bei den zwei- und dreifach silylierten SiN-Sechsringen **3** und **5** angetroffen wird.

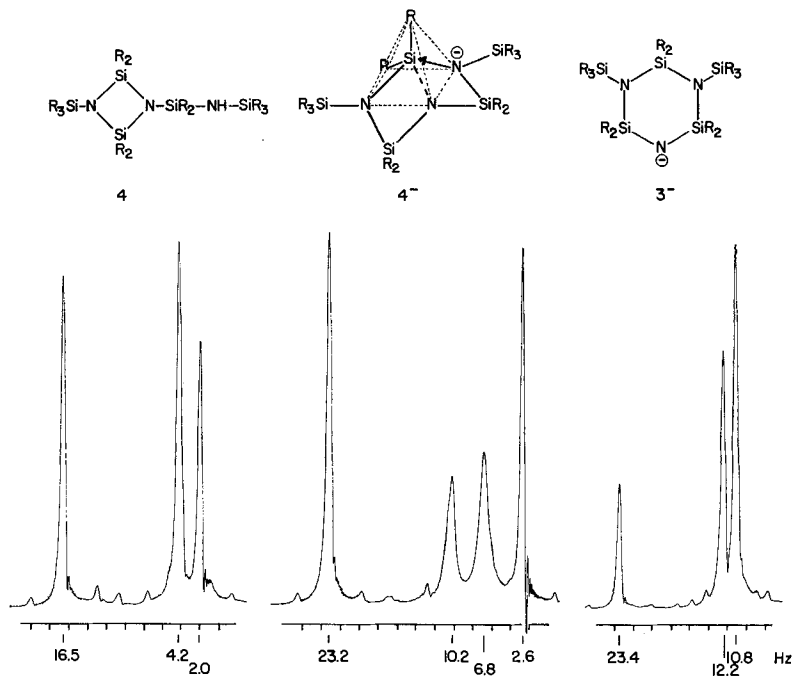
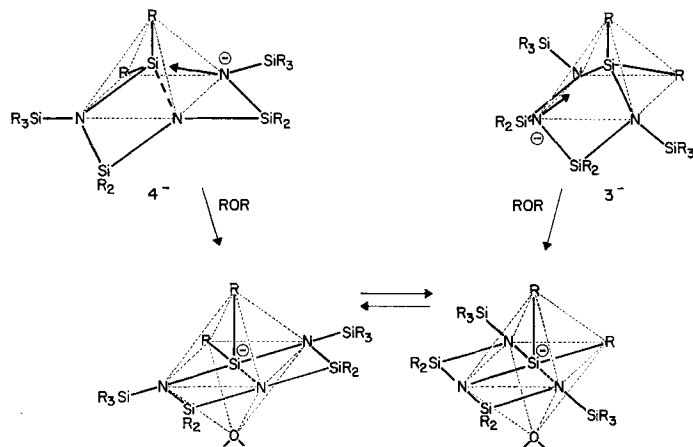


Fig. 7.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren der Verbindung **4** sowie der Anionen **3<sup>-</sup>** und **4<sup>-</sup>** in Hexan  
TMS als innerer Standard, 60 MHz

**4<sup>-</sup>** liegt also nicht mehr als SiN-Vierring vor, sondern in einer Form, die die Konstitution eines sechsgliedrigen, jedoch von der Struktur des Anions **3<sup>-</sup>** abweichenden Silazanrings einschliesst. Eine strukturelle Anordnung dieser Art könnte durch nucleo-



philen und intramolekularen Eingriff des anionischen Silazanylrestes am Vierring erreicht werden, wobei unter Ausbildung pentakoordinierten Siliciums eine der Vier-ringbindungen stark gelockert wird.

Die Spektren von **3** und **3<sup>-</sup>** sind identisch; eine Pentakoordination am Silicium in **3<sup>-</sup>** ist – wenn überhaupt – daher nur sehr schwach ausgeprägt. Von den Anionen **3<sup>-</sup>** und **4<sup>-</sup>** aus wird durch Diglyme unter Änderung der geometrischen Verhältnisse am Silicium ein reaktiver Übergangszustand erreicht, aus dem heraus die Isomerisierung erfolgt.

Dem gleichen Reaktionsmechanismus dürfte auch die Isomerisierung von **2** zu **1** gehorchen. Die Solvatisierung erfolgt in diesem Falle jedoch durch die NH<sub>2</sub>-Gruppe eines nicht metallierten **2** (Reaktion in Hexan möglich). In **4** ist offenbar die Basizität des Silazanylrestes zur Komplexbildung zu schwach.

### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem VARIAN-Gerät HA-60-IL vermessen. Zur Aufnahme der IR.-Spektren diente das Gerät «Spektromaster» DB-3 der Firma GRUBB-PARSON; flüssige Substanzen wurden lösungsmittelfrei bei verschiedenen Schichtdicken, feste in CCl<sub>4</sub> aufgenommen.

Alle Ausgangsprodukte standen zur Verfügung. Die für kinetische Messungen verwendeten Lösungsmittel wurden über Natriumhydrid getrocknet; die Konzentration von *n*-BuLi (in Hexan) wurde durch Titration bestimmt [17].

*Darstellung der Verbindungen 1–6, 10, 11, 12 und 13.* Die Verbindungen **1** [4], **4** [2], **11** [14], die Isomerengemische **5/6** (daraus durch Destillation die Verbindung **6**) und **13/14** [2] wurden nach Literaturangabe gewonnen, die Verbindung **1** ausserdem durch die Umsetzung von 43,8 g (0,2 Mol)

Tabelle 3. Analysendaten der Verbindungen **1–6, 12 und 13**

Verb.-Nr.	Summenformel	Mol.-Gew. <sup>a)</sup>	C %	H %	N %
<b>1</b> <sup>b)</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 291,7	37,06	10,02	14,40
		Gef. 287	37,13	10,08	14,97
<b>2</b>	C <sub>9</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	Ber. 291,7	37,06	10,02	14,40
		Gef. 299	37,25	10,12	14,48
<b>3</b>	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	Ber. 363,9	39,60	10,25	11,54
		Gef. 371	39,66	10,33	11,20
<b>4</b>	C <sub>12</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>5</sub>	Ber. 363,9	39,60	10,25	11,54
		Gef. 361	39,82	10,26	11,37
<b>5</b>	C <sub>15</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 436,1	41,31	10,40	9,64
		Gef. 418	41,54	10,49	9,27
<b>6</b>	C <sub>15</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 436,1	41,31	10,40	9,64
		Gef. 435	41,35	10,31	9,95
<b>12</b>	C <sub>11</sub> H <sub>36</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>	Ber. 364,9	36,21	9,94	15,36
		Gef. 351	36,33	9,73	15,23
<b>13</b>	C <sub>14</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	Ber. 437,0	38,48	10,15	12,82
		Gef. 415	38,20	10,22	12,91

<sup>a)</sup> Kryoskopisch in Benzol.

<sup>b)</sup> Dargestellt mit *n*-BuLi/Trimethylchlorsilan in Diglyme.

<sup>2)</sup> Herrn H. U. KELLENBERGER habe ich für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche zu danken.

HCTS mit 0,2 Mol *n*-BuLi in 200 ml Diglyme und anschliessender Silylierung mit 27,2 g (0,25 Mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  bei Temperaturen unter  $0^\circ$ . Dazu wurde das Silazan in Diglyme unter Stickstoff mit Trockeneis/Aceton auf  $-10^\circ$  gekühlt und unter starkem Rühren erst mit *n*-BuLi und dann mit dem Chlorsilan tropfenweise versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemperatur kochte man 30 Min. unter Rückfluss, filtrierte nach dem Abkühlen vom LiCl ab und destillierte das Lösungsmittel weitgehend ab. Der Kolbenrückstand wurde mit Hexan versetzt und letzte Reste LiCl abgetrennt. Durch Destillation wurden 31,8 g (54,5% d. Th.) **1** erhalten.

In gleicher Weise wurden bei  $-60^\circ$  21,3 g (58,8%) der Verbindung **3** [aus 21,9 g (0,1 Mol) HCTS, 0,2 Mol *n*-BuLi und 27,2 g (0,25 Mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in 180 ml Diglyme] und 67,5 g (62%) von **5** neben 11 g der Verbindung **6** [aus 54,8 g (0,25 Mol) HCTS, 0,75 Mol *n*-BuLi und 86,9 g (0,8 Mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in 250 ml Diglyme] gewonnen.

Die Analysen der Verbindungen **1–6**, **12** und **13** finden sich in Tabelle 3.

Zur Darstellung von **2** wird in 31,1 g (0,1 Mol) 2,2,4,4-Tetramethyl-1-dimethylchlorsilyl-3-trimethylsilyl-cyclodisilazan, gelöst in 100 ml Hexan, während zwei Stunden  $\text{NH}_3$  eingeleitet. Nach Abfiltrieren des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurde im Vakuum das Lösungsmittel bei Raumtemperatur vollständig abgezogen. Es verbleiben 29,0 g (100%) absolut reines **2**.

Zur Darstellung von **10** und **12** nach Reaktion Gl. (2) wurde unter Stickstoff eine Mischung von 65,7 g (0,3 Mol) HCTS und 47 g Styrol in 50 ml Dioxan langsam zu einer kräftig gerührten Natriumsuspension (6,9 g; 0,3 Mol) in 100 ml Dioxan getropft und der Ansatz wenn nötig anschliessend bis zum Verbrauch des Natriums gekocht. Die so erhaltene Lösung des metallierten HCTS wird nach Umfüllen in einen Tropftrichter mit der stark gerührten Lösung von 58 g (0,45 Mol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  in 50 ml Dioxan umgesetzt. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion kocht man 15 Min., trennt NaCl ab und engt die Lösung ein. Die Ausbeute an 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-dimethylchlorsilyl-cyclotrisilazan vom Sdp.  $126^\circ/12$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4735$  betrug nach der Destillation 59,1 g (63,2%).

$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{ClN}_3\text{Si}_4$	Ber. C 30,78	H 8,40	Cl 11,36	N 13,46%
(312,1)	Gef. „ 31,55	„ 8,66	„ 12,10	„ 13,36%

Die Ammonolyse von 46 g (0,15 Mol) dieses Chlorids in 300 ml Hexan liefert 41,4 g (96%) an **10** vom Sdp.  $117^\circ/12$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4674$ .

$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_4$ (292,7)	Ber. C 32,83	H 9,64	N 19,14%	Gef. C 32,55	H 9,77	N 18,90%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Die Verbindung **12** wurde quantitativ erhalten durch zweistündiges Rühren von 31,2 g (0,1 Mol) **10** mit 20,3 g (0,1 Mol) Bis-(trimethylsilyl)-acetamid in 100 ml Hexan und anschliessende Fraktionierung über eine Drehbandkolonne. Sdp.  $84^\circ/0,15$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4658$ .

Zur Darstellung von **12** nach Reaktion Gl. (1) (Ausbeute 46,3%) wurden 18,2 g (0,1 Mol) 1-Chlor-pentamethyl-disilazan mit einer Lösung von Natrium-hexamethylcyclotrisilazan, dargestellt aus 2,3 g (0,1 Mol) Natrium, 21,9 g (0,1 Mol) HCTS und 14,5 g Styrol in 150 ml Dioxan, nach obiger Vorschrift umgesetzt.

Durch Silylierung von 29,2 g (0,1 Mol) **11** mit 40,6 g (0,2 Mol) Bis-(trimethylsilyl)-acetamid und Destillation über eine Drehbandkolonne erhielt man Verbindung **13**. Sdp.  $98^\circ/0,2$  Torr,  $n_D^{20} = 1,4482$ .

*Die kinetischen Messungen.* Die Isomerisierungen können entweder mittels Gas-Chromatographie oder durch NMR.-Spektroskopie quantitativ erfasst werden, Methoden, deren Resultate im Mittel um etwa 3–4% differieren.

a) *Mittels Gas-Chromatographie:* In einem 5 ml fassenden Kölbchen mit zwei angeschmolzenen Glasstutzen, von denen einer mit einem kleinen LIEBIG-Kühler mit aufgesetztem  $\text{N}_2$ -Einleitungsrohr verbunden, der andere durch eine Gummimembran verschlossen ist, wurde die Lösung der zu isomerisierenden Verbindung vorgelegt, auf die gewünschte Temperatur ( $\pm 0,1^\circ$ ) gebracht, und die Reaktion durch Injektion der berechneten Menge *n*-BuLi eingeleitet. Aus der kräftig gerührten Lösung wurden in Intervallen von 30–60 Sek. durch die Membran mit Hilfe einer 50  $\mu\text{l}$  fassenden Mikrospritze Proben entnommen und in die 2–3fache zur Protonierung erforderlichen Menge Pyrrrol eingespritzt. Nach dem Absitzen der Lithiumverbindung wurde die überstehende Lösung chromatographiert (F & M-Modell 720, Kolonne Silicon-rubber-30, Kolonnentemperatur 165 bis  $205^\circ$ ). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte an Hand von Eichkurven.

b) *Mittels NMR.-Spektroskopie:* Die Lösung der Substanz wurde in ein sorgfältig getrocknetes Proberöhrchen unter Stickstoff eingefüllt, die berechnete Menge des Katalysators injiziert, das

Röhrchen verschlossen, gut umgeschüttelt und in die Probe eingeführt. Bei konstanter Temperatur wird der Silylbereich wiederholt in regelmässigen Zeitabständen aufgenommen. Da sich der Silylbereich der Isomeren **1** und **2** über 24 cps erstreckt (Bereich 250 cps, sweep time 250 Sek.), d. h. bei Aufnahme des ganzen Bereichs nur etwa alle 50 Sek. ein Messpunkt erhalten wird, wurden von **1** und **2** nur die nahe beisammenliegenden (10–12 cps) und gut ausgebildeten Signale (b) (vgl. Fig. 1a) aufgenommen. Die Abb. 4 zeigt den ganzen Silylmethylbereich der Isomeren **1** und **2**. Durch Ausmessen der Pik-Höhe konnten die jeweiligen Konzentrationen von **1** und **2** erhalten werden.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XX. Mitt.: W. FINK, Angew. Chem. 81, 499 (1969).
- [2] W. FINK, Helv. 45, 1081 (1962).
- [3] D. J. BAUER, MONSANTO COMPANY, St. Louis; private Mitt.
- [4] L. W. BREED & R. L. ELLIOTT, Inorg. Chemistry 2, 1069 (1963).
- [5] R. P. BUSH, N. C. LLOYD & C. A. PEARCE, Chem. Commun. (1967) 1269.
- [6] R. P. BUSH, N. C. LLOYD & C. A. PEARCE, Chem. Commun. (1968) 1191.
- [7] G. CHIOCCOLA & J. J. DALY, J. chem. Soc. [A] 1968, 1658.
- [8] H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 298, 223 (1959).
- [9] H. BÜRGER, E. BOGUSCH & P. GEYMAYER, Z. anorg. allg. Chem. 349, 124 (1967).
- [10] L. W. BREED, L. W. BUDDE & R. L. ELLIOTT, J. Organometal Chemistry 6, 676 (1966).
- [11] A. I. VOGEL, W. T. CRESSWELL & J. LEICESTER, J. physic. Chemistry 58, 174 (1954).
- [12] L. W. BREED, Inorg. Chemistry 7, 1940 (1968).
- [13] G. S. SMITH & L. E. ALEXANDER, Acta crystallogr. 16, 1015 (1963).
- [14] W. FINK, Helv. 51, 1011 (1968).
- [15] R. P. BUSH & C. A. PEARCE, J. chem. Soc. [A] 1969, 808.
- [16] R. WEST, M. ISHIKAWA & R. E. BAILEY, J. Amer. chem. Soc. 89, 4072 (1967).
- [17] H. GILMAN & A. H. HAUBEN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 (1944).

229. *Calotropis*-Glykoside, vermutliche Teilstruktur<sup>1)</sup>Glykoside und Aglykone, 321. Mitteilung<sup>2)</sup>

von F. Brüsweiler, K. Stöckel und T. Reichstein

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(18. IX. 69)

**Summary.** Reduction of uscharidin (**19**) with NaBH<sub>4</sub> gave a crystalline product C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>9</sub> which we formulate as  $\beta$ -tetrahydro-uscharidin (**12**), it was characterised as a crystalline tri-O-acetyl-derivative **14**. The same compound **12** was obtained from calactin (**18**) and calotropin (**18A**), thus confirming earlier results of HESSE *et al.* about the close interrelationship of the three compounds. New formulae are suggested for the 7 *Calotropis* glycosides: calactin (**18**), calotropin (**18A**), uscharidin (**19**), calotoxin (**20**), procerosid (**21**), uscharin (**31**), and voruscharin (**32**). These formulae are consistent with the chemical reactions and spectra of the mentioned compounds. They are constructed in analogy to the formula of gomphoside (**11**) advanced by WATSON *et al.* with only an additional oxo group at C-19.

Aus dem Milchsaft von *Calotropis procera* R. BR. haben HESSE *et al.* [2a, b, c, d, e, g, l, p, y] 6 krist. Cardenolide isoliert, die alle dasselbe Aglykon (Calotropagenin) [2g, y] enthalten und sich demnach nur im Zuckeranteil voneinander unterscheiden.

<sup>1)</sup> Auszug aus Dissertation F. BRÜSCHWEILER, Universität Basel 1968.

<sup>2)</sup> 320. Mitteilung vgl. [1].