

(2) führt mit 56% Ausbeute zu (3d), dunkelbraunen Kristallen, die sich oberhalb 160 °C zersetzen. Beide Komplexe sind äußerst lufempfindlich und an der Luft selbstentzündlich.

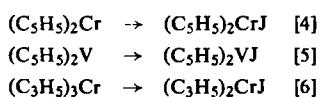
Eingegangen am 3. Mai 1969 [Z 998]

[*] Dr. A. Miyake, Dipl.-Chem. H. Kondo und Dipl.-Chem. M. Aoyama
Basic Research Laboratories, Toyo Rayon Co., Ltd.
Kamakura (Japan)

[1] A. Miyake u. H. Kondo, Angew. Chem. 81, 663 (1968);
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 631 (1968).

[2] Vgl. z.B. L. Lucas, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2510 (1888).

[3] Für die Oxidation mit Jod sind folgende Beispiele bekannt:



[4] E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Angew. Chem. 68, 462 (1956);
E. O. Fischer u. K. Uhl, Chem. Ber. 95, 692 (1962).

[5] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 831 (1961).

[6] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[7] E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 140 (1955);
E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955).

[8] Vgl. E. W. Abel, Quart. Rev. 17, 133 (1963).

[9] K. N. Anisimov, N. E. Kolovoba u. M. Ya. Zakharova, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 612 (1964); H. R. H. Patel u. W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1401 (1966).

Isomerisierungen N-silylierter Cyclosilazane^[1]

Von W. Fink [*]

In Hexamethylcyclotrisilazan lassen sich die Wasserstoffatome am Stickstoff nach vorheriger Metallierung gegen Silylgruppen austauschen^[2,3]. Für die trimethylsilylsubstituierten Verbindungen werden Strukturen mit intaktem Cyclotrisilazangerüst angenommen. Wir beobachteten nun bei diesen Reaktionen zum Teil Isomerisierungen, die sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängen.

Die Monosilylierung von Hexamethylcyclotrisilazan mit Butyllithium/Trimethylchlorsilan in Diglyme zwischen -60 und +60 °C liefert 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-trimethylsilylcyclotrisilazan (1). Das mit (1) isomere, bei 36 °C schmelzende (2), das durch Ammonolyse von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-dimethylchlorsilyl-3-trimethylsilylcyclodisilazan dargestellt werden kann, wurde nicht gefunden.

Während durch Silylierung von Hexamethylcyclotrisilazan in Diglyme bei -60 °C das zweifach silylierte Hexamethylcyclotrisilazan (3) erhalten wird, kann man bei +60 °C im gleichen Lösungsmittel oder bei 160 °C in Hexan (unter Druck) lediglich das mit (3) isomere Cyclodisilazanderivat (4) isolieren. Ebenso ergibt die dreifache Silylierung von Hexamethylcyclotrisilazan in Diglyme bei -60 °C in über 62-proz. Ausbeute Hexamethyl-tris(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (5). Bei +60 °C (oder 160 °C in Hexan) wird ein Gemisch aus (5) und dem Isomeren (6) erhalten (Eigenschaften s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger Cyclosilazane.

Verb.	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	n_D^{20}	$^1\text{H-NMR}$ [a], δ (Hz)
(1)	108/12		1.4613	3.96 (6 H), 8.68 (9 H), 11.30 (12 H)
(2)		36		0.34 (6 H), 1.20 (9 H), 15.24 (12 H)
(3)	107/1.1		1.4725	10.20 (18 H), 11.71 (12 H), 21.00 (6 H)
(4)	82/2		1.4422	0.80 (9 H), 2.12 (6 H), 3.76 (9 H), 15.36 (12 H)
(5)	126/0.4	54–57		12.20 (27 H), 21.50 (18 H)
(6)	108/0.3	69–70		1.08 (9 H), 12.40 (6 H), 13.29 (18 H), 17.00 (12 H)

[a] Chemische Verschiebung (bei niedrigen Feldstärken) in CCl_4 bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

$^1\text{H-NMR}$ -Messungen zwischen -60 und +100 °C zeigen, daß weder Hexamethylcyclotrisilazan selbst noch die reinen Verbindungen (1) bis (6) isomerisieren. Die Umlagerungen sind basenkatalysiert und treten auf der Stufe der metallierten Verbindungen ein. So wird in schneller, aber spektroskopisch verfolgbarer Reaktion (2) in Diglyme oder Hexan bei 20 °C schon durch kleine, katalytisch wirkende Mengen Butyllithium weitgehend zu (1) umgelagert. Ebenso isomerisieren die Verbindungen (3) und (4) in Gegenwart äquivalenter Mengen Butyllithium bis zur Einstellung eines Gleichgewichts, das bei tiefen Temperaturen ganz auf der Seite von (3) liegt. So werden durch Metallierung von (4) bei -60 °C und anschließende Silylierung 78 % des Isomeren (5), aber nur 11 % der Verbindung (6) erhalten.

Eingegangen am 7. Mai 1969 [Z 999]

[*] Dr. W. Fink

Monsanto Research S.A.

CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] Beiträge zur Chemie der Si–N-Bindung, 20. Mitteilung. – 18. und 19. Mitteilung: Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] W. Fink, Helv. chim. Acta 45, 1081 (1962).

[3] L. W. Breed u. R. L. Elliott, Inorg. Chem. 2, 1069 (1963).