

## WALTER SIMMLER, HELMUT WALZ und HANS NIEDERPRÜM

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen, IV<sup>1)</sup>

## Ein Vergleich von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Bindungsfestigkeiten in cyclischen und anderen C<sub>α</sub>-funktionellen Organosiliciumverbindungen

Aus den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

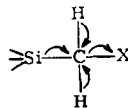
(Eingegangen am 20. Dezember 1962)

Die solvolytische Stabilität der Si—C-Bindung in der Gruppierung Si—CH<sub>2</sub>—X wird anhand von Kernresonanz und chemischen Methoden diskutiert. Es wird gezeigt, daß für X = S, N und O stabile Bindungen resultieren und Solvolysen im allgemeinen nur bei stark elektronegativen Gruppen am α-Kohlenstoff eintreten.

In der Chemie C<sub>α</sub>-funktionell substituierter Organosiliciumverbindungen sind solvolytische Spaltungen der Si—C-Bindung eine vielfach anzutreffende Erscheinung<sup>2)</sup>. Sie mag zu dem Schluß verleiten, daß solche Gruppierungen generell unbeständig seien.

In einer Reihe von Arbeiten<sup>1,3-5)</sup> konnten wir aber zeigen, daß Verbindungen der Gruppierung Si—CH<sub>2</sub>—X durchaus beständig sind, und wir versuchten anhand von cyclischen Derivaten festzustellen, welche Umstände der Stabilität oder Instabilität dieser Gruppierung zugrunde liegen.

Solche Untersuchungen wurden wesentlich durch den Befund erleichtert, daß in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren die chemische Verschiebung der Methylenprotonen in der Si—CH<sub>2</sub>—X-Gruppe in hohem Maße von der Art des Substituenten X, daneben aber auch von den übrigen Substituenten am Si-Atom, abhängt. Diese chemische Verschiebung, ausgedrückt in ppm, besagt, daß mit ansteigenden Werten die Methylenprotonen immer „saurer“ werden. Auf die Bindungsfestigkeit bezogen, bedeutet dies, daß der von der funktionellen Gruppe X ausgehende Elektronenzug sich nicht nur in einer Verfestigung von C—X und Lockerung von Si—C auswirkt, sondern sich auch in einer Acidifizierung der C—H-Wasserstoffatome offenbart. Die damit verbundene chemische Verschiebung ist ein Maß für die Bindungsfestigkeit in der Si—CH<sub>2</sub>—X-Gruppierung und kann in vergleichbaren Molekülen deren chemischer Reaktivität zugeordnet werden.



1) III. Mitteil.: H. NIEDERPRÜM und W. SIMMLER, Chem. Ber. 96, 965 [1963].

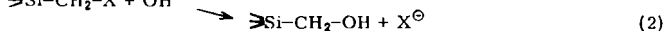
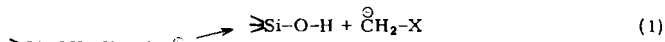
2) P. D. GEORGE, M. PROBER und J. R. ELLIOTT, Chem. Reviews 56, 1095 [1956].

3) W. SIMMLER, Chem. Ber. 94, 1585 [1961].

4) W. SIMMLER, W. MEISE und H. WALZ, Z. anorg. allg. Chem. 314, 245 [1962].

5) W. SIMMLER, Chem. Ber. 96, 349 [1963].

Diese Reaktivität kann sich nach zwei Richtungen hin äußern: Ein nucleophiler Angriff führt bei hoher Elektronegativität von X zur Spaltung von Si—C, bei geringer Elektronegativität zu einer Substitution von X:



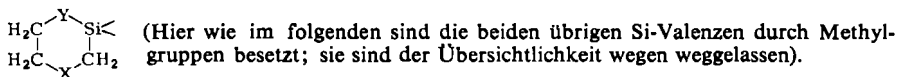
Beide Reaktionsrichtungen sind bekannt; für X = Cl<sup>6)</sup> trifft Weg (1), für X = Br<sup>7)</sup> Weg (2) zu.

Besonderes Interesse gilt den Bedingungen, unter denen (1) abläuft oder nicht, ohne daß gemäß (2) Substitutionen am Kohlenstoff eintreten, d. h. der Frage nach der Stabilität der Si—C-Bindung in C<sub>α</sub>-funktionellen Organosiliciumverbindungen im allgemeinen.

#### STABILE GRUPPIERUNGEN

Unter Zurückstellung sterischer Faktoren sollen zunächst nur Einflüsse der Basizität des nucleophilen Agens und der Polarität des Lösungsmittels betrachtet werden. Dabei ist zu unterscheiden, ob die jeweilige Si—CH<sub>2</sub>—X-Gruppierung an sich nach (1) solvolysierbar ist oder ob nur unter den Bedingungen ihrer Darstellung durch das Reaktionsmedium oder an Zwischenverbindungen Solvolysen eintreten; mitunter ist nur letzteres der Fall.

Die Beständigkeit der Si—CH<sub>2</sub>—X-Gruppierung an sich und der Einfluß von X auf die Bindungsfestigkeit gehen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ringsubstituierter Monosila-



cyclohexane<sup>5)</sup> (s. Tab. 1) deutlich hervor. Je nach den übrigen Substituenten (s. Tab. 2—5) findet man folgende ppm-Werte für die chemische Verschiebung der Si—CH<sub>2</sub>—X-Methylenprotonen:

X	O	N	S
ppm	3.3 <sub>8</sub> —3.6 <sub>1</sub>	1.7 <sub>5</sub> —2.2 <sub>2</sub>	1.6 <sub>2</sub>

Der Einfluß von Y ist demgegenüber gering, d. h. die Festigkeit von Si—CH<sub>2</sub>—X wird in erster Linie von X bestimmt derart, daß mit abnehmender Elektronegativität von X die Si—C-Bindung fester wird.

Noch geringer ist erwartungsgemäß der Einfluß von Substituenten an Y; zur Veranschaulichung wurde die Gruppierung Z—O—Si—CH<sub>2</sub>—Br gewählt (s. Tab. 2). Ähnliches gilt auch für Stickstoff in der Gruppierung Z—N—Si—CH<sub>2</sub>—Br (s. Tab. 3). Demzufolge zeigen die Disila-morpholine<sup>3)</sup> (s. Tab. 4) und -piperazine<sup>1)</sup> (s. Tab. 5) weitgehend übereinstimmende chemische Verschiebung für Si—CH<sub>2</sub>—N:

Si—CH <sub>2</sub> —N	ppm-Werte
4-Alkyl-2.6-disila-morpholine	1.6 <sub>7</sub> —1.8 <sub>8</sub>
4-Alkyl-2.6-disila-piperazine	1.6 <sub>7</sub> —1.7 <sub>2</sub>
1.4-Dialkyl-2.6-disila-piperazine	1.7 <sub>1</sub> —1.7 <sub>9</sub>
2.5-Disila-piperazine	2.1 <sub>0</sub> —2.1 <sub>3</sub>

<sup>6)</sup> G. FRITZ, I. GROBE und D. KSINSIK, Z. anorg. allg. Chem. 302, 175 [1959].

<sup>7)</sup> FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf. W. SIMMLER), Dtsch. Bundes-Pat.-Anm. F 35920 [1962].

Man wird also diese an einer Reihe von Derivaten gewonnenen Erfahrungen mit einiger Sicherheit auf ähnliche Gruppierungen übertragen können.

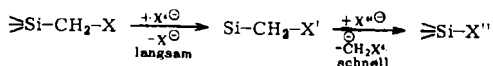
Die chemische Untersuchung der Bindungsfestigkeit ist relativ leicht durchzuführen. Solvolyse der Si—C-Bindung führt analog (1) zu einem Methylderivat von X, unabhängig davon, ob außerdem noch Y—Si wie in Alkoxysilanen, den substituierten Monosilacyclohexanen oder Disilapiperazinen solvolysiert wird. Daneben läßt, sich durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ebenfalls der Nachweis führen, ob die charakteristischen chemischen Verschiebungen der Si—CH<sub>2</sub>—X-Gruppen erhalten geblieben sind.

Von den bisher behandelten Gruppierungen Si—CH<sub>2</sub>—X halten die meisten Wasser, Äthanol, tert. Aminen, ja sogar äthanolischer Kalilauge bis etwa 50° stand; dies gilt natürlich nur für die Si—CH<sub>2</sub>—X-Gruppe. Solvolysen der Y—Si-Bindung treten schon bei mildereren Bedingungen ein, doch sind sie für die vorliegende Fragestellung belanglos.

Erst anhaltendes Erhitzen mit äthanolischer Kalilauge unter Rückfluß führt zur Spaltung der Si—C-Bindung, s. auch l. c. 2,4). Daraus folgt, daß stabile Si—C—X-Gruppen zumindest dann vorliegen, wenn der Elektronenzug von X den eines O-Atoms nicht übersteigt.

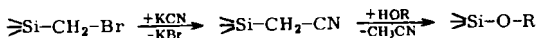
#### SPALTUNGEN DER SI—C-BINDUNG

Bei hohen Elektronegativitäten von X wird die Si—C—X-Gruppierung schon bei niedrigeren Temperaturen und unter Umständen schon von Äthanol oder Wasser im neutralen Bereich gespalten. Solche Gruppen sind vornehmlich Si—C—F<sup>2)</sup>, Si—CCl<sub>3</sub><sup>8)</sup> und Si—CH<sub>2</sub>—CN<sup>9, 10)</sup>. Außerdem erfolgen Spaltungen durch starke Basen oder hohe Temperaturen; bei letzteren ist zu unterscheiden, ob die Spaltung am Ausgangsmaterial oder am primär gebildeten Substitutionsprodukt stattfindet, da bei höheren Temperaturen vielfach das Substitutionsprodukt schneller gespalten wird als die Substitution abläuft:



Diese Reaktionsfolge kann bei stark elektronegativem X' schon bei Raumtemperatur eintreten.

So erhielten wir beim Versuch, Cyanmethylsiloxane aus Brommethylsiloxanen und Kaliumcyanid in Alkohol darzustellen, bereits bei 20° ausschließlich Kaliumbromid und Alkoxysiloxane:



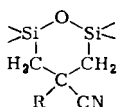
Trialkylsilylgruppen am C<sub>α</sub>-Atom reagieren träger als die hier untersuchten Dialkylsilyloxy- oder Dialkylsilamino-Gruppen. Trimethyl-brommethyl-silan wird von KCN erst in siedendem Methanol nach 10 Stdn. zu 77% unter Spaltung der Si—C-Bindung in Trimethyl-methoxy-silan übergeführt<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, S. 132 ff., Butterworth Scientific Publishers, London 1960.

<sup>9)</sup> C. R. HAUSER und C. R. HANCE, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5091 [1952].

<sup>10)</sup> R. H. KRIEBLE und J. R. ELLIOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2291 [1946].

Sowohl lineare<sup>8)</sup> wie cyclische  $\beta$ -Cyanäthylsilicium-Verbindungen sind indessen auch im alkalischen Bereich beständig. Aus Cyanessigestern entstehen cyclische Derivate



- I: R = CO<sub>2</sub>H  
 II: R = CO<sub>2</sub>Na  
 III: R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

des 4-Cyan-2.6-disila-tetrahydropyrans, und zwar mittels Chlor-methylsilicium-Verbindungen und Natrium-äthylat<sup>11)</sup> die freie Säure I und ihr Natriumsalz II, bzw. mit Brommethylsilicium-Verbindungen und Triäthylamin direkt der Ester III<sup>12)</sup>. Die chemischen Verschiebungen der Protonen in der Gruppierung Si-CH<sub>2</sub>-C-CN liegen bei III mit 1.2<sub>0</sub> ppm noch unter dem Wert von Si-CH<sub>2</sub>-S-C (vgl. Tab. 1).

Schließlich besteht noch ein Grund für Si-C-Spaltungen darin, daß während der Reaktion ein Zwischenprodukt entstehen mag, in dem X eine hohe Elektronegativität erhält. Dies kann bei Si-C-N-Gruppierungen durch Hydrohalogenidbildung oder Salzbildung am Stickstoff der Fall sein, insbesondere dann, wenn es sich um ein sek. Bis-silylmethyl-amin ( $\widehat{\text{Si}}\text{-CH}_2\text{-}$ )<sub>2</sub>NH gehandelt hat. So erhielten wir bei Synthesen von Si-C-N Heterocyclen u. a. Spaltungen der Si-C-Bindung, wenn Äthanolamin mit Dimethyl-brommethyl-äthoxy-silan<sup>5)</sup>, und Ammoniak mit Tetramethyl-1.3-bis-brommethyl-disilazan oder -disiloxan<sup>1)</sup> in Aromaten umgesetzt wurde. In den beiden letzteren Fällen gelang zwar die Isolierung der Hydrobromide der Grundkörper der 2.6-Disila-piperazine und -morpholine, doch führten Versuche, daraus die freien Basen zu gewinnen, nur zu Spaltprodukten.

Die Einwirkung von Ammoniak auf verschiedene Brommethylsiloxane<sup>7)</sup> führte in Methanol oder Äthanol schon bei Raumtemperatur direkt zu Alkoxy-siloxanen, d. h. zu Spaltungen von Si-C-Bindungen in den primär gebildeten Si-C-N-Gruppierungen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Dimethyl-brommethyl-alkoxy-silane:* Dimethyl-brommethyl-chlor-silan wird vorgelegt und der jeweilige Alkohol im Molverhältnis 1:1.2 zugegotzt (für 1 Mol 3 Stdn.). Anschließend wird 3 Stdn. auf 50° gehalten und i. Wasserstrahlvak. bei 50° ausgeheizt. In den Rückstand wird bei Raumtemperatur zur Abreaktion restlicher Si-Cl-Bindungen und zur Neutralisation von HCl-Anteilen getrocknetes Ammoniak eingeleitet, abfiltriert und das Filtrat fraktioniert.

Die einzelnen Verbindungen haben folgende Daten:

Verbindung	Sdp. °C/ Torr	$n_D^{20}$	Gaschromatogr. Reinheitsgrad	Ausb. %
Dimethyl-brommethyl- -äthoxy-silan	55/30	1.4409	98	85
-n-butyloxy-silan	196/760	1.4446	90	80
-allyloxy-silan	160/760	1.4580	88	63
-phenoxy-silan	113/14	1.5245	94	82

Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, in denen auch die Flächenverhältnisse mit den Formeln übereinstimmen, sind in Tab. 2 wiedergegeben.

11) O. W. STEWARD und L. H. SOMMER, J. org. Chemistry 26, 4132 [1961].

12) W. SIMMLER und H. NIEDERPRÜM, unveröffentlicht.

*1.3.5-Trimethyl-1.3.5-tris-brommethyl-cyclo-trisilazan*: In ein eisgekühltes Gemisch von 208 g (1 Mol) *Methyl-brommethyl-dichlor-silan* und 600 ccm Benzol wurde *Ammoniak* eingeleitet. Der Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand erneut filtriert und bei 50°/1 Torr ausgeheizt. Ausb. 62 g gelbliches, viskoses Öl ( $n_D^{20} = 1.5462$ ), allmählich zum größten Teil erstarrend.

$C_6H_{18}Br_3N_3Si_3$  (456.3) Ber. C 15.80 Br 52.54 N 9.21 Si 18.47  
 Gef. C 16.00 Br 48.5 N 8.50 Si 17.9  
 Mol.-Gew. 479 (Kryoskop. in Benzol)

Ein Destillationsversuch bei 80–100°/1 Torr bewirkt Zers. unter starker Wärmeentwicklung. Auch bei Raumtemperatur tritt nach längerer Zeit Zers. ein.

*2.2.6.6-Tetramethyl-4-[β-cyan-äthyl]-2.6-disila-morpholin*: 64.0 g *Tetramethyl-1.3-bis-brommethyl-disiloxan* (0.2 Mol), 42.0 g *β-Cyan-äthylamin* (0.6 Mol) und 200 ccm Benzol werden zusammengegeben, nach 3 Tagen von ausgefallenem Hydrobromid abfiltriert, das Filtrat 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nochmals filtriert und fraktioniert. Ausb. 54%, Sdp.<sub>0.3</sub> 85°,  $n_D^{20}$  1.4515, gaschromatographischer Reinheitsgrad 94%,  $C_9H_{20}N_2OSi_2$  (228.5), gef. 235 (Kryoskop. in Benzol). IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tab. 4) stimmen mit der Konstitution überein.

*4-Dimethylamino-2.2.6.6-tetramethyl-2.6-disila-morpholin* (gemeinsam mit H.J. ABENDROTH): 152.0 g *Tetramethyl-1.3-bis-brommethyl-disiloxan* (0.475 Mol), 90.0 g *N,N-Dimethylhydrazin* (1.5 Mol) und 300 ccm Toluol werden zusammengegeben, 5 Stdn. auf 50° und 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach trennt man die obere Phase von der Bromidschicht ab und fraktioniert (Ausb. 18%, Sdp.<sub>0.9</sub> 60°,  $n_D^{20}$  1.4438, gaschromatographischer Reinheitsgrad 96%, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (s. Tab. 4) stimmen mit der Konstitution überein.

$C_8H_{22}N_2OSi_2$  (218.5) Ber. C 44.10 H 10.09 N 12.82 Si 25.65  
 Gef. C 44.36 H 10.18 N 12.50 Si 22.5  
 Mol.-Gew. 212 (Kryoskop. in Benzol)

*<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*: Zur Messung der Kernresonanzspektren wird das Varian-Gerät A 60 benutzt. Dabei sind die ppm-Werte dem graduierten Schreibpapier entnommen. Das Gerät arbeitet bekanntermaßen mit einem Protonenstabilisator, so daß die spektrale Spreitung als konstant angesehen werden kann. Darüber hinaus sind an einer Reihe von Beispielen die chemischen Verschiebungen durch Seitenbandmethode am Varian-Gerät HR-60 direkt und unabhängig vermessen. Die Reproduzierbarkeit der Verschiebungswerte ist besser als 0.05 ppm. Neben dem Parameter der Spin-Spin-Kopplung dienen der Zuordnung auch die Integrationswerte der Resonanzsignale. Die Flächenbestimmung erfolgt bei schnellem Durchgang und genügend kleiner Senderenergie, so daß zeitlich geringfügige Magnetfeldschwankungen sowie Sättigungseffekte vernachlässigt werden können. Tetramethylsilan (ca. 1%) dient durchweg als innerer Standard. Alle Messungen beziehen sich auf eine Temperatur von 30°. Die Auflösung der beiden genannten Geräte ist unter Langzeitmeßbedingungen 0.3 Hz, entsprechend 0.005 ppm. Die Substanzen sind überwiegend flüssig und in dieser Form gemessen \*). Eine Messung in geeigneten Lösungsmitteln und Extrapolation der Verschiebungswerte auf unendliche Verdünnung bringt im vorliegenden Diskussionsrahmen keinerlei Vorteile, da es sich um gleichartige Verbindungen handelt. Die chemischen Verschiebungen von stark konzentrationsabhängigen Gruppen (NH, OH) sind innerhalb dieser Arbeit deshalb nur relativ zu beurteilen.

\*) Die mit \*) gekennzeichneten Verbindungen aus Tab. 4 sind fest; sie wurden als 50-proz. Lösung in Benzol gemessen.

Tab. 1. Chemische Verschiebung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dimethylsila-cyclohexanen mit O, N und S als weiteren Heteroatomen

2,2-Dimethyl-2-sila-		Zählung der Ringatome				Lit.		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Y} - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{X} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$		5	6	1	2	3	4	
-benzo-1,4-dioxen	6.8*)	O	0.22	3.61	O	—	5)	
-1,4-dioxan	3.58	O	0.20	3.38	O	—	5)	
-morpholin	2.80	O	0.15	2.22	N	$\frac{\text{H}}{1.93}$	5)	
-4-methyl-morpholin	2.28	O	0.12	1.80	N	$\frac{\text{CH}_3}{2.28}$	5)	
-4-[ $\beta$ -hydroxy-äthyl]-morpholin	2.52	O	0.15	1.92	N	$\frac{\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}}{2.52 \quad 3.92 \quad 4.14}$	3)	
-1,4-dimethyl-piperazin	2.35	N	$\frac{\text{CH}_3}{2.42}$	0.00	1.75	N	$\frac{\text{CH}_3}{2.30}$	5)
-1,4-oxathian	2.58	O	0.20	1.62	S	—	5)	

\*) Im Benzoderivat sind die C-Atome 5 und 6 dem aromatischen Ring zugehörig und naturgemäß ohne H-Atome; angegeben ist die mittlere Verschiebung der übrigen 4 CH-Protonen des aromatischen Ringes.

Tab. 2. Chemische Verschiebung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dimethyl-brommethyl-siloxy-Derivaten

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Br} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$		Lit.
Dimethyl-brommethyl- -äthoxy-silan	$\text{CH}_3$ 1.18	$\text{CH}_2$ 3.71	13)
-n-butoxy-silan	$\text{CH}_3$ 0.92	$[\text{CH}_2]_2$ 1.45	13)
-allyloxy-silan	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 5.2	$\text{CH}_2$ 4.20	13)
-phenoxy-silan	Phenyl- 6,9		13)
Tetramethyl-1,3-bis-brommethyl-disiloxan	$\text{Br}-\text{CH}_2$ 2.41	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 0.26	14)
Pentamethyl-brommethyl-disiloxan		$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 0.10	14)
$\alpha,\omega$ -Bis-brommethyl-polysiloxan	$\text{BrCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n$ 2.30	$0.17$	15)
		$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 0.00	
		$\text{CH}_2$ 2.42	
		$\text{CH}_2$ 2.45	
		$\text{CH}_2$ 2.48	
		$\text{CH}_2$ 2.42	
		$\text{CH}_2$ 2.41	
		$\text{CH}_2$ 2.33	
		$\text{CH}_2$ 2.30	

13) Diese Arbeit.

14) J. L. SPEIER, J. Amer. chem. Soc. 73, 826 [1951].

15) W. SIMMLER, Makromolekulare Chem. 57, 12 [1962].

Tab. 3. Chemische Verschiebung der Protonen in <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verschiedener Aminosiliciumverbindungen

	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{R}'' - \text{N} - \text{Si} - \text{CH}_2 - \text{Br} \\    \quad   \\  \text{R}' \quad \text{R}  \end{array}  $		Lit.	
Tetramethyl-1.3-bis-brommethyl-disilazan	BrCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> s. rechts	H 0.8 CH <sub>3</sub> 0.22	2.48 2.48	1)
Pentamethyl-1.3-bis-brommethyl-disilazan	BrCH <sub>2</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> s. rechts	CH <sub>3</sub> 2.55 CH <sub>3</sub> 0.28	2.48 2.48	1)
1.3.5-Trimethyl-1.3.5-tris-brommethyl-cyclo-trisilazan	—	H 1.1 — 0.27	2.50	13)
Diäthylamino-dimethyl-brommethyl-silan	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> 0.98	CH <sub>3</sub> 0.20 s. links 2.85	2.36	1)



Tab. 4. Chemische Verschiebung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum *N*-substituierter 2.6-Disila-morpholine

					Lit.			
	5*)	6*)	1	2	3	4	Zählung der Ringatome	
4-Methyl-			0.10	0.10	1.67		CH <sub>3</sub> 2.26	1)
4-[ $\beta$ -Hydroxy-äthyl]-			0.10	0.10	1.75		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH 2.4 3.6 3.6	3)
4-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-			0.13	0.13	1.78		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> 2.4 2.6 1.33	3)
4-[ $\beta$ -( $\beta$ -Amino-äthylamino)-äthyl]-			0.12	0.12	1.78		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> 2.4 2.7 1.21 2.4 2.7 1.21	3)
4-[ $\beta$ -(2.6.6-Tetramethyl-2.6-disila-morpholino)-äthyl]-			0.21	0.21	1.88			3)
4-[ $\beta$ -Cyan-äthyl]-			0.13	0.13	1.82		CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN 2.45 2.65	4,13)
4-Allyl-			0.10	0.10	1.80		CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> 3.00 5.8 5.25	1)
4-Dimethylamino- 2.2.6.6-tetramethyl-2.6-disila-morpholin			0.10	0.10	1.95		N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2.19	4,13)

\*) wie 3 bzw. 2

Tab. 5. Chemische Verschiebung der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2.6- und 2.5-Disila-piperazinen

	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{Si} - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N-R}' \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{R} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ 6 \quad 1 \quad 2 \quad 4 \\ \hline 5 \quad 3 \end{array}$				Zählung der Ringatome	Lit.
4-Methyl-	s. 3	s. 2	0.02	1.67	CH <sub>3</sub> 2.23	1)
4-n-Propyl-	s. 3	s. 2	0.05	1.71	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 2.20 1.33 0.90	1)
4-Allyl-	s. 3	s. 2	0.02	1.72	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> 2.88 4.85-6.0	1)
1.4-Dimethyl-	s. 3	s. 2	0.01	1.79	CH <sub>3</sub> 2.31	1)
1.4-Di-n-propyl-	s. 3	s. 2	2.68 1.33 0.83	1.71	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 2.20 1.33 0.83	1)
1.4-Diallyl-	s. 3	s. 2	3.33 4.7-6.8	1.78	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> 2.86 4.7-6.1	1)
-2.2.6.6-tetramethyl-2.6-disila-piperazin	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C-Si-CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{N-R}' \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{R}' \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ 6 \quad 1 \quad 2 \quad 4 \\ \hline 5 \quad 3 \end{array}$					
1.4-Dimethyl-	s. 2	s. 3	0.02	2.10	CH <sub>3</sub> 2.42	1)
1.4-Di-n-propyl-	s. 2	s. 3	0.02	2.13	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> 2.58 1.33-0.83	1)
1.4-Diallyl-	s. 2	s. 3	0.03	2.13	CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub> 3.2 4.8-6.0	1)

Q = Quadrupolverbreiterung.