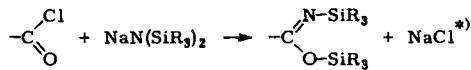


JOACHIM PUMP und EUGENE G. ROCHOW

Die Reaktion von Natrium-bis-trimethylsilyl-amid mit Carbonylchloriden

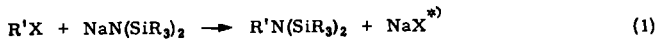
Aus dem Department of Chemistry der Harvard University, Cambridge, Massachusetts
(Eingegangen am 8. August 1963)

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid reagiert mit Carbonylchloriden unter Bildung der entsprechenden *N*-Trimethylsilyl-carbimidsäure-trimethylsilylester:

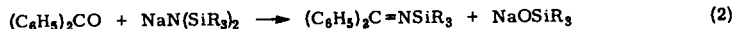


Darstellung und Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen werden beschrieben und die Struktur auf Grund der in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommenen NMR- und IR-Spektren diskutiert.

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid¹⁾ reagiert mit Alkylhalogeniden unter Natrium-



halogenidabspaltung zu Verbindungen, in denen das Halogen durch die Bis-trimethylsilyl-amin-Gruppe ersetzt ist²⁾. Bei der Umsetzung mit Carbonylverbindungen wird im einfachsten Fall, nämlich bei nicht enolisierbaren Ketonen, Sauerstoff gegen die



Trimethylsilyl-imin-Gruppe ausgetauscht³⁾.

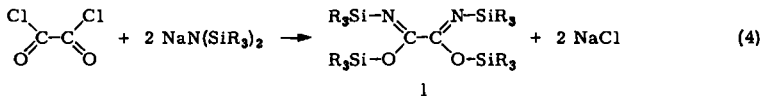
Im Zuge von Untersuchungen der Reaktionsweisen des Natrium-bis-trimethylsilyl-amids erschien es interessant, es mit Verbindungen umzusetzen, die sowohl Halogen-Kohlenstoff- als auch Carbonyl-Gruppierungen aufweisen.

Phosgen, eine der einfachsten Substanzen, die die genannte Bedingung erfüllt, läßt sich im Zusammenhang mit dieser Fragestellung nicht gewinnbringend einsetzen. Seine Reaktion führt ohne erkennbare Zwischenstufen sofort nach



zu Produkten, die keine generelle Antwort zulassen⁴⁾.

Dagegen bildet sich in Benzol aus Oxalylchlorid und Natrium-bis-trimethylsilyl-



amid in exothermer Reaktion *N,N'*-Bis-trimethylsilyl-oximidsäure-bis-trimethylsilylester (I).

*) Hier und im folgenden ist $\text{R} = \text{CH}_3$.

1) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. **95**, 1540 [1961].

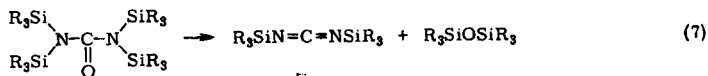
2) K. RÜHLMANN, Chem. Ber. **94**, 2311 [1961].

3) C. KRÜGER, E. G. ROCHOW und U. WANNAGAT, Chem. Ber. **96**, 2132 [1963].

4) J. PUMP und U. WANNAGAT, Liebigs Ann. Chem. **652**, 21 [1962].

das NMR-Spektrum (im Falle von $R' = C_6H_5$) die charakteristischen Signale des Imid-säureesters II. Das *N,N*-disubstituierte Carbonamid läßt sich also hier nicht abfangen.

In diesem Zusammenhang wird auch verständlich, warum die Umsetzung von Phosgen mit Natrium-bis-trimethylsilyl-amid nicht zum erwarteten Tetrakis-trimethylsilyl-harnstoff, sondern gleich weiter nach (3) verläuft. Das zunächst vermutlich gebildete Produkt lagert sich analog (6) schon bei milden Bedingungen unter Spaltung zweier



Silicium-Stickstoff- und Knüpfung zweier Silicium-Sauerstoff-Bindungen um.

NMR- UND IR-SPEKTREN; STRUKTUR

Die 1H -NMR-Signale der Substanzen I–IV zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur eine charakteristische Veränderung. Bei tiefer Temperatur erscheinen im Frequenzbereich der Trimethylsilylprotonen zwei scharfe Signale. Mit steigenden Temperaturen werden diese Maxima in genau der Weise, wie sie für das Auftreten von Austauschprozessen in kernmagnetischen Resonanzspektren typisch ist⁹⁾, niedriger und breiter und verschmelzen bei einer für jede Substanz anderen Vereinigungstemperatur t_v zu einem einzigen breiten Peak von etwa mittlerer chemischer Verschiebung, der schließlich bei noch höherer Temperatur wieder höher und schärfer wird.

Die beiden einzelnen Signale stehen untereinander stets im Intensitätsverhältnis 1:1. Sowohl unter- als auch oberhalb von t_v stimmt das Verhältnis der Summe der Trimethylsilylprotonen zu den restlichen Wasserstoffatomen der Moleküle gut mit dem theoretisch erwarteten überein. Im Gegensatz zu den Substanzen I–IV verursachen die Verbindungen V und VI auch bei -20° nur ein Signal im Resonanzbereich der Trimethylsilylgruppe. In Tab. 2 ist unter (A) auch das Verhalten des nach L. BIRKOFER und Mitarbb.⁷⁾ dargestellten *N*-Trimethylsilyl-acetimid-säure-trimethylsilylesters aufgenommen. Alle beobachteten Veränderungen der NMR-Spektren sind reversibel und hängen nur von der Temperatur der Proben ab. Die Konzentration der Lösungen scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein. Die Vereinigungstemperatur von II wich selbst bei der unverdünnten Substanz nur innerhalb der Fehlergrenze von einigen Grad von den angegebenen Werten ab.

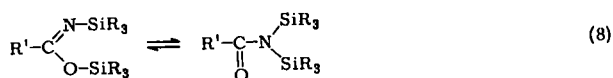
Tab. 2. NMR-Signale der Trimethylsilylprotonen in den Verbindungen I–VI und im *N*-Trimethylsilyl-acetimid-säure-trimethylsilylester (A) bei 60 MHz

Verbindung	Chemische Verschiebung δ in Hz und (ppm) bei			t_v ($^\circ C$)	τ (Sek.)
	-20°		100°		
I	5.2 (0.087)	15.8 (0.263)	10.8 (0.180)	60	$2.1 \cdot 10^{-2}$
II	6.7 (0.112)	15.9 (0.265)	11.1 (0.185)	55	$2.5 \cdot 10^{-2}$
III	8.4 (0.140)	17.2 (0.287)	12.1 (0.202)	82	$2.6 \cdot 10^{-2}$
IV	7.4 (0.123)	9.3 (0.155)	9.1 (0.152)	88	$1.2 \cdot 10^{-1}$
V		12.4 (0.207)	12.8 (0.213)	< -20	—
VI		12.6 (0.210)	13.0 (0.217)	< -20	—
A	4.9 (0.082)	9.7 (0.162)	7.6 (0.127) (bei 60°)	28	$4.7 \cdot 10^{-2}$

⁹⁾ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, S. 64ff, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963.

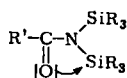
Die beschriebene Veränderung der NMR-Spektren läßt zunächst drei Erklärungen zu:

1) Zwei isomere Strukturen stehen in einem temperaturabhängigen reversiblen Gleichgewicht³⁾, das entfernte Ähnlichkeit mit der Chapman-Reaktion¹⁰⁾ aufweist.



Bei dieser Umsetzung müßten sich die Bindungsverhältnisse innerhalb der Substanzen bei der Vereinigungstemperatur so tiefgreifend verändern, daß auch das IR-Spektrum unter- und oberhalb dieser Temperatur charakteristische Veränderungen zeigen sollte. Tatsächlich bleibt es jedoch bei langsamem Erwärmen von 25 auf 120° z. B. für die Verbindungen II und IV ohne erkennbare Veränderung. Lediglich weit oberhalb von t_v beginnt sich II bei 120° irreversibel nach (12) zu zersetzen.

2) Die Verbindungen sind *N,N*-bis-silyl-substituierte Amide, in denen, ähnlich wie zunächst von W. D. PHILLIPS¹¹⁾ beobachtet, die freie Drehbarkeit um die C–N-Achse bei tieferen Temperaturen eingeschränkt ist. Im Gegensatz zu den rein organisch



substituierten Säureamiden kann diese Behinderung, so ähnlich sie zunächst erscheinen mag, bei den Bis-silyl-amiden kaum durch eine teilweise Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung erklärt werden. Das dazu erforderliche freie Elektronenpaar am Stickstoff ist durch $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -

Bindung zum Silicium weitgehend beansprucht. Die freie Drehbarkeit müßte demnach in diesem Falle durch Wechselwirkung zwischen einem einsamen Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffs und einem d -Orbital des jeweils benachbarten Siliciumatoms behindert sein.

3) Es liegen in jedem Falle *N*-Silyl-imidsäure-silylester vor, die bei tieferen Temperaturen zu zwei verschiedenen Signalen führen. Bei höheren Temperaturen tritt jedoch inter- oder intramolekularer häufiger Austausch zwischen den ionisch gebundenen Trimethylsilylgruppen an Sauerstoff und Stickstoff $\text{R}'\text{-C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O-SiR}_3 \\ \searrow \text{N-SiR}_3 \end{array}$ auf, der schließlich eine mittlere chemische Verschiebung verursacht.

Nach der Überschlagsrechnung von L. PAULING¹²⁾ folgt aus der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Silicium und Sauerstoff oder Stickstoff schon unter normalen Bedingungen ein ionischer Anteil von 51 % für die Si–O- und 30 % für die Si–N-Bindung. Bei erhöhter Temperatur (in den Verbindungen V und VI mit ihren stark elektronensaugenden Alkoxygruppen in unmittelbarer Nachbarschaft auch schon unterhalb der Raumtemperatur) wird so ein schneller intramolekularer, ionischer Silylaustausch möglich. Daß Trimethylsilylgruppierungen unter den angewandten Bedingungen nicht intermolekular ausgetauscht werden, zeigt folgender Versuch: eine Lösung von II in CCl_4 , der etwa äquimolare Mengen Trimethylchlorsilan zugesetzt waren, lieferte auch oberhalb von t_v die bekannten Signale der gelösten Verbindungen. Obwohl die Si–Cl-Bindung etwa den gleichen ionischen Anteil wie die Si–N- und die Si–O-Bindungen besitzt, erfolgt also kein Austausch untereinander. Damit wird auch der Positions-

¹⁰⁾ A. W. CHAPMAN, J. chem. Soc. [London] 127, 1992 [1925]; 1926, 2296; 1927, 1743; 1930, 2462.

¹¹⁾ J. chem. Physics 23, 1363 [1955].

¹²⁾ The Nature of the Chemical Bond, S. 98, Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960.

wechsel zwischen zwei verschiedenen Molekülen des *N*-Silyl-imidsäureesters unwahrscheinlich. Wie weit beim Austausch innerhalb eines Moleküls die *d*-Orbitale des Siliciums und die damit vorhandenen weiteren Bindungsmöglichkeiten von Bedeutung sind, läßt sich nur schwer abschätzen.

In Tab. 2 sind die mittleren Lebensdauern τ aufgeführt, die sich unter der Annahme des Strukturvorschlags 3) für ein Molekül zwischen zwei Austauschprozessen bei der Vereinigungstemperatur t_v aus der Differenz der chemischen Verschiebungen ν näherungsweise errechnen⁹⁾: $\tau = \sqrt{2}/2\pi\nu$.

Die Daten der IR-Spektren einiger typischer Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Sie bestätigen auf breiterer Basis die Überlegungen von KRÜGER, ROCHOW und WANNAGAT für den *N*-Trimethylsilyl-benzimidäure-trimethylsilylester⁵⁾. Die bei

Tab. 3. Wellenzahlen in cm^{-1} der IR-Spektren der Verbindungen I, IV und V

I	IV	V
2960 m	2960 st	2960 m
2900 s	2900 m	2900 s
	2870 s	
1720 m	1725 s	
1685 st		1697 st
	1485 m	
1450 s	1458 s	1438 m
1405 s	1393 s	1405 s
	1365 ss	
	1359 s	
1275 m, Sch	1258 m, Sch	1272 st, Sch
1250 st	1252 st	1250 st
	1238 s, Sch	1194 s
1150 st	1140 st	1090 m
1055 s	1030 m	1010 st
910 s	980 s	898 st
	863 st	850 st
845 sst	841 sst	830 st, Sch
789 s		791 m
758 m	760 m	761 m
696 s	688 s	688 m
	638 m	643 m

den Verbindungen I–VI auftretende intensive Bande im Bereich zwischen 1685 und 1725/cm kann sowohl durch die Carbonylgruppe¹³⁾ (entsprechend dem Strukturvorschlag 2)) als auch durch die Trimethylsilyl-ketimin-Gruppierung¹⁴⁾ (Strukturvorschlag 3)) verursacht sein und ist damit für den Strukturbeweis ohne Interesse. Dagegen machen zwei Besonderheiten, die allen aufgeführten Spektren gemeinsam sind, Vorschlag 3) gegenüber 2) wahrscheinlich:

a) Die starken Absorptionen bei 1150 (I), 1120 (II), 1140 (IV) und 1010/cm (V) lassen sich in Strukturvorschlag 3) der C–O–Si-Valenzschwingung zuordnen, die normalerweise zwischen 1010 und 1140/cm auftritt¹⁵⁾, während eine Zuordnung für 2) schwerfällt.

¹³⁾ W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, S. 386, Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1962.

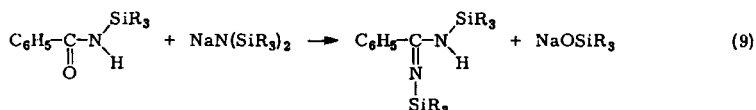
¹⁴⁾ P. L. PICKARD und G. W. POLLY, J. Amer. chem. Soc. 76, 5169 [1954].

¹⁵⁾ A. LEE SMITH, Spectrochim. Acta [London] 16, 87 [1960].

b) Die Struktur nach Vorschlag 2) sollte im Bereich um 940/cm bei allen Verbindungen zu einer intensiven Absorption, verursacht durch die antisymmetrische Si-N-Si-Valenzschwingung¹⁶⁾, führen. Tatsächlich fehlt durchweg eine solche Bande in den Verbindungen der Tab. 3.

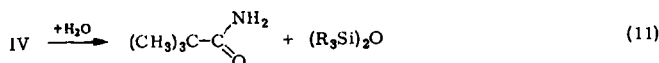
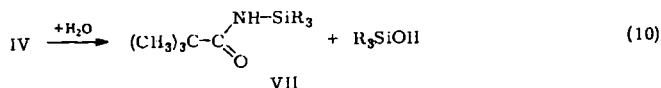
CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die aus physikalischen Messungen gefolgerte Struktur des *N*-Trimethylsilyl-benzamids⁸⁾ mit einer freien Carbonylgruppe wird durch dessen chemisches Verhalten gegenüber Natrium-bis-trimethylsilyl-amid⁵⁾ bestätigt:



Dagegen reagiert II, das sich formal vom *N*-Trimethylsilyl-benzamid nur durch Austausch eines H-Atoms gegen eine Trimethylsilylgruppe unterscheidet, auch in siedendem Benzol nicht mit der Natriumverbindung. Dieses Verhalten spricht gegen die Strukturvorschläge 1) und 2). Die Struktur nach 3), die selbst bei erhöhter Temperatur keine Carbonylgruppe aufweist, wird somit auch auf Grund der chemischen Reaktivität wahrscheinlich.

Die dargestellten Imidsäureester sind extrem hydrolysenempfindlich. Ähnlich wie aus II⁵⁾ kristallisieren schon nach kurzer Zeit an feuchter Luft auch aus IV schwer lösliche Hydrolysenprodukte. In siedendem Äther entstehen mit der äquimolaren Menge Wasser nach längerer Zeit gemäß



N-Trimethylsilyl-trimethylelessigsäureamid (VII) und Trimethylelessigsäureamid. Aus V entsteht unter ähnlichen Bedingungen der bereits beschriebene *N*-Trimethylsilyl-carbaminsäure-methylester⁸⁾.

Der langsame Zerfall von II in der Hitze nach



wird bei der nach Strukturvorschlag 3) geforderten größeren Beweglichkeit der Silylgruppen und der hohen Bindungsenergie zwischen Silicium und Sauerstoff verständlich. Während II nach zwölfstündigem Rückflußkochen zu über 90% zersetzt ist, wird IV in den angegebenen Zeiten nur zu folgenden Anteilen nach (12) gespalten: 2 Stdn. 15%; 18 Stdn. 30%; 8 Tage 50%. Auch I war nach zweistündigem Rückflußkochen zu höchstens 20% unter Bildung von Disiloxan zerfallen.

¹⁶⁾ H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 [1957].

Im Gegensatz dazu sind die Verbindungen V und VI thermisch so instabil, daß sie schon bei Raumtemperatur nach



zerfallen. Auch unmittelbar nach der Fraktionierung im Ölpumpenvakuum waren Spuren von Zersetzungsprodukten nachweisbar. Nach etwa einmonatiger Lagerung bei Raumtemperatur hatten die Substanzen zur Hälfte nach (13) reagiert. Aus den NMR-Aufnahmen geht hervor, daß die Silylgruppen in diesen Verbindungen schon bei -20° mit einer Frequenz von größenordnungsmäßig 10 Hz ausgetauscht werden. So ist vermutlich auch die Übertragung einer Trimethylsilylgruppierung auf den Alkoxyrest hier besonders begünstigt.

Der ADVANCED RESEARCH PROJECTS AGENCY in Washington, D. C., danken wir für finanzielle Unterstützung (Contract SD-88).

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Natrium-bis-trimethylsilyl-amid wurde aus *Natriumamid* und *Hexamethyldisilazan* in Benzol hergestellt¹⁾. Die Reaktionen erfolgten in sorgfältig getrockneten Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler unter trockenem Stickstoff.

Darstellung von I: Zur Lösung von 36.7 g (0.20 Mol) *Natrium-bis-trimethylsilyl-amid* (es empfiehlt sich, diese Verbindung unmittelbar vor der Umsetzung durch Erwärmen auf etwa 100° i. Ölpumpenvak. von bei der Handhabung an der Luft gebildeten Hexamethyldisilazan-Spuren zu reinigen, die hier zu Nebenreaktionen führen) in 150 ccm Äther ließ man innerhalb 30 Min. 12.7 g (0.10 Mol) mit 100 ccm Äther verdünntes *Oxalylchlorid* zutropfen. Die Reaktion war bis zum letzten Augenblick der Zugabe exotherm und wurde durch 1stdg. Rückflußkochen vervollständigt. Nach Abfiltrieren des schmutziggelben, unreinen Natriumchlorids (16.8 g) über eine Fritte ging bei der Destillation des klaren Filtrates über eine Vigreux-Kolonne, nach dem Äther und einem geringen Vorlauf, das Rohprodukt (16.5 g, entspr. 0.044 Mol = 44% d. Th.) zwischen 130 und $143^\circ/30$ Torr über und kristallisierte im Kühler und in der Vorlage sofort zu farblosem *I*. Zur Analyse wurde mehrfach aus Petroläther umgelöst, Schmp. $67-69^\circ$.

Darstellung von II-VI: Die Synthesen verliefen mit geringen Abwandlungen nach dem gleichen Schema. In Tab. 4 sind die detaillierten Versuchsdaten aufgeführt. In der ersten Reihe ist angegeben, ob die Lösung des Natrium-bis-trimethylsilyl-amids (NBA) oder die der Chlorverbindung (Cl) im Dreihalskolben vorgelegt wurde. Soweit möglich, setzten wir käufliche Chlorverbindungen, gegebenenfalls nach Fraktionierung, ein. Nicotinsäurechlorid und Trimethylsilylsäurechlorid waren aus den Säuren und Thionylchlorid erhältlich. Als Lösungsmittel dienten Äther (Ä) und Benzol (B). Unter „Zugabe“ ist vermerkt, wie lange das Zutropfen der zweiten Komponente dauerte und bei welcher Temperatur es begann. Die exothermen Umsetzungen verursachten durchweg schwache Erwärmung. „Reaktion“ gibt die Dauer des anschließenden Rührens und die ungefähr dabei aufrechterhaltene Temperatur an. Das ausgeschiedene Natriumchlorid war farblos oder durch Verunreinigungen schwach gelb gefärbt und löste sich in Wasser unter Trübung und mit schwach alkalischer Reaktion.

Die Substanzen wurden so lange über eine Vigreux- oder Füllkörper-Kolonne fraktioniert, bis der Siedebereich auf die in Tab. 1 angegebenen Werte eingeschränkt war, die NMR-Spektren keine nennenswerten Verunreinigungen mehr erkennen ließen (die Ausnahmen V und VI, bei denen stets Spuren von Zersetzungsprodukten auftraten, wurden bereits erwähnt)

Tab. 4. Einzelheiten zur Darstellung der Verbindungen II–VI

	II	III	IV	V	VI
Vorgelegt	Cl	NBA	NBA	NBA	NBA
Chlorverb.	26.8 g (0.19 Mol) C ₆ H ₅ COCl	19.4 g (0.14 Mol) C ₅ H ₄ NCOCl	48.2 g (0.40 Mol) (CH ₃) ₃ CCOCl	18.8 g (0.20 Mol) CH ₃ OCOCl	21.7 g (0.20 Mol) C ₂ H ₅ OCOCl
Lösungsmittel	100 ccm B	50 ccm Ä	100 ccm Ä	50 ccm Ä	50 ccm Ä
NBA	35.0 g (0.19 Mol)	30.4 g (0.17 Mol)	73.5 g (0.40 Mol)	36.7 g (0.20 Mol)	36.7 g (0.20 Mol)
Lösungsmittel	250 ccm B	200 ccm Ä	400 ccm Ä	200 ccm Ä	200 ccm Ä
Zugabe	50 Min. 25°	5 Min. –50°	10 Min. 25°	5 Min. –50°	5 Min. –50°
Reaktion	3 Stdn. 25°	1 Stde. –50° 2 Stdn. ≤ 25°	2 Stdn. 25°	1 Stde. –50° 2 Stdn. ≤ 25°	1 Stde. –50° 2 Stdn. ≤ 25°
NaCl (unrein)	16.9 g	14.9 g	33.5 g	14.1 g	14.3 g
Ausb.	25.0 g (49%)	15.1 g (41%)	57.7 g (59%)	16.9 g (39%)	31.0 g (66%)

und die Analysen die in Tab. 5 aufgeführten Werte ergaben. Die Ausbeuten beziehen sich stets auf die reinen Verbindungen. Die erst einige Zeit nach der Reindarstellung gemessenen Molekulargewichte sind wegen der inzwischen erfolgten Spaltung (13) bei V und VI etwas zu niedrig.

Hydrolyse von IV: 21.2 g (86.0 mMol) IV wurden mit 50 ccm Äther und 1.5 g (86.0 mMol) Wasser 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht und danach Äther und flüchtige Hydrolysenprodukte i. Ölpumpenvak. bei Raumtemperatur abdestilliert. Aus dem kristallinen, farblosen Rückstand ließen sich 3.4 g (33.0 mMol) *Trimethylsessigsäureamid* (Schmp. 150–152°, Lit. 153–156°; ber. C 59.37 H 10.96, gef. C 59.32 H 10.75) durch Umlösen aus Benzol/Petroläther isolieren. Die Hauptmenge war in organischen Lösungsmitteln leichtlösliches, farbloses kristallines *N-Trimethylsilyl-trimethylsessigsäureamid* (VII) (8.3 g, 48.0 mMol), das durch Sublimation bei 60°/2 Torr gereinigt wurde. Schmp. 110–112°.

C₈H₁₉NOSi (173.3) Ber. C 55.43 H 11.05 N 8.08 Si 16.21
Gef. C 54.88, 55.06 H 11.02, 11.01 N 7.88 Si 15.71

Im IR-Spektrum treten die charakteristischen NH-Valenzschwingungen bei 3330/cm und die Amid I- und II-Banden bei 1670 und 1485/cm auf⁸⁾. Im NMR-Spektrum zeigen die Methylenprotonen der Trimethylsessigsäureamid- und der Trimethylsilylgruppierung erwartungsgemäß gleich starke Signale bei 68.4 Hz (1.14 ppm) und 11.1 Hz (0.185 ppm).

Hydrolyse von V: 9.1 g (41.0 mMol) V, 0.37 g (2.05 mMol) Wasser und 12 ccm Äther wurden 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei der destillativen Aufarbeitung gingen nach Äther, Trimethylsilanol und Hexamethyldisilazan 4.4 g (30.0 mMol, 73% d. Th.) *N-Trimethylsilyl-carbaminsäure-methylester* (Sdp.₁₄ 63.5°) über, dessen IR-Spektrum mit dem der auf anderem Wege erhaltenen Verbindung⁸⁾ identisch ist. Das NMR-Spektrum beweist mit zwei Singulett bei 119 Hz (1.98 ppm) (Methoxygruppe) und 11.8 Hz (0.197 ppm) (Trimethylsilylgruppe) im Integrationsverhältnis 1 : 3 Reinheit und Identität des Esters.

Thermische Spaltung von IV: 12.3 g (0.05 Mol) IV wurden 8 Tage unter Rückfluß gekocht. Durch Vergleich der nach 2stdg., 18stdg. und 8tägig. Kochen aufgenommenen IR- und NMR-Spektren mit denen von IV, Hexamethyldisiloxan und Trimethylacetonitril ließ sich das Fortschreiten der Reaktion (12) qualitativ und ungefähr auch quantitativ verfolgen.

Tab. 5. Analysen der Verbindungen I–VI

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	N	Si
I	$C_{14}H_{36}N_2O_2Si_4$	Ber. 376.8	44.64	9.63	7.44	29.82
		Gef. 392	43.90	9.43	7.83	29.47
II	$C_{13}H_{23}NOSi_2$	Ber. 265.5	58.82	8.73	5.28	21.16
		Gef. 257	58.79	8.75	5.16	20.89
			58.77	8.59		
III	$C_{12}H_{22}N_2OSi_2$	Ber. 266.5	54.08	8.33	10.51	21.08
		Gef. 264	54.70	8.13	10.60	20.73
IV	$C_{11}H_{27}NOSi_2$	Ber. 245.5	53.81	11.08	5.70	22.89
		Gef. 230	53.91	11.06	5.51	22.92
			53.97	10.82		
V	$C_8H_{21}NO_2Si_2$	Ber. 219.4	43.79	9.65	6.38	25.60
		Gef. 187	43.93	9.64	6.06	24.57
			43.71	9.62		
VI	$C_9H_{23}NO_2Si_2$	Ber. 233.5	46.29	9.93	6.00	23.07
		Gef. 198	46.68	9.73	5.94	23.67
			46.50	9.81		

Thermische Spaltung von V: Bei kurzem Sieden unter Normaldruck zersetzten sich 10,2 g (47,0 mMol) V. Aus dem Gemisch ließen sich durch Destillation unter Normaldruck 4,7 g (45,0 mMol) *Trimethylmethoxysilan* (Sdp. 57–62°) und 5,0 g (43,0 mMol) *Trimethylsilyl-isocyanat* (Sdp. 88–91°) isolieren und durch IR- und NMR-Spektren charakterisieren.

Analysenmethoden und Messung der physikalischen Daten: Elementaranalysen, Molekulargewichts-, Dichte- und Brechungsindexbestimmungen wurden nach üblichen Methoden¹⁷⁾ durchgeführt. Die IR-Spektren wurden kapillar oder in CCl_4 mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer 237 registriert. Zur Aufnahme bei erhöhter Temperatur diente eine heizbare IR-Zelle eigener Konstruktion.

Die NMR-Messungen erfolgten mit einem VARIAN A 60, dessen Meßkopf nach Anschluß an das Zusatzgerät V 6040 derselben Firma die definierte Veränderung der Proben temperatur gestattete. In der Regel wurden 5-proz. Lösungen der Substanzen in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard eingesetzt. Neben den bereits in Tab. 2 angegebenen Signalen der Trimethylsilylgruppen wurden dabei folgende Protonenresonanzen beobachtet:

Tab. 6. 1H -NMR-Signale der Verbindungen I–VI, die nicht durch Trimethylsilylgruppen verursacht werden

Verbindung	Zuordnung	Chemische Verschiebung δ in Hz und (ppm)
I	—	—
II	C_6H_5	439 (7.32) Hauptsignal des Multipletts
III	C_5H_4N	537 (8.94) Hauptsignal des Multipletts
IV	$(CH_3)_3C$	65.0 (1.08) Singulett
V	CH_3O	221 (3.69) Singulett
VI	CH_3CH_2O	77 (1.28) Zentrum des Triplets
	\overline{CH}_3CH_2O	249 (4.15) Zentrum des Quadrupletts

17) U. WANNAGAT und H. NIEDERPRÜM, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 [1961].