

WALTER SIMMLER, HANS NIEDERPRÜM und HELMUT WALZ

Zur Kenntnis von funktionellen Si-Heterocyclen, VI¹⁾

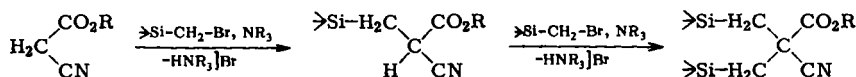
1-Oxa-2.6-disila-cyclohexane

Aus den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

(Eingegangen am 9. November 1963)

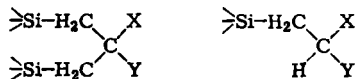
Durch Umsetzung von 1.3-Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxan mit Cyanessigestern in Gegenwart tert. Amine wurde ein neuer Weg zu 1-Oxa-2.6-disila-cyclohexanen erschlossen. Reaktionen in 4-Stellung verlaufen unter Erhaltung des Ringsystems, wobei Derivate mit verschiedenen Konformationen resultieren; die ¹H-NMR-Spektren werden diskutiert.

Von Verbindungen mit aktivem Wasserstoff konnten bislang Alkohole^{2,3)}, Mercaptane³⁾ und Amine³⁻⁵⁾ mit β -Sila-äthylbromiden in Gegenwart tert. Amine recht gut zu C_{α} -funktionellen Organosiliciumverbindungen, insbesondere Cyclen, umgesetzt werden. In Fortführung dieser Arbeiten fanden wir⁶⁾, daß auch C-H-aktive Substanzen mit Hilfe von Triäthylamin als Kondensationsmittel zu reagieren vermögen^{6,7)}, wobei sich die Cyanessigester als geeignetste Reaktionspartner herausstellten⁷⁾:



Der damit verbundene Übergang von C_{α} - zu C_{β} -funktionellen Organosiliciumverbindungen ergab eine Reihe neuer offenkettiger Derivate mit einer Silamethylgruppe und cyclischer Derivate mit zwei Silamethylgruppen am β -Kohlenstoff.

Jedoch wurde bei keiner dieser Stoffklassen und in keiner der dargestellten Gruppierungen



X, Y = H, CO₂H, CO₂R, CONH₂, CN, N-BH, NH₂

1) V. Mitteil.: W. SIMMLER, Angew. Chem. **75**, 859 [1963].

2) FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: W. SIMMLER), Belg. Pat. 603 832 [1961].

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

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

5) H. NIEDERPRÜM und W. SIMMLER, Chem. Ber. **96**, 965 [1963].

6) W. SIMMLER, H. WALZ und H. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. **96**, 1495 [1963].

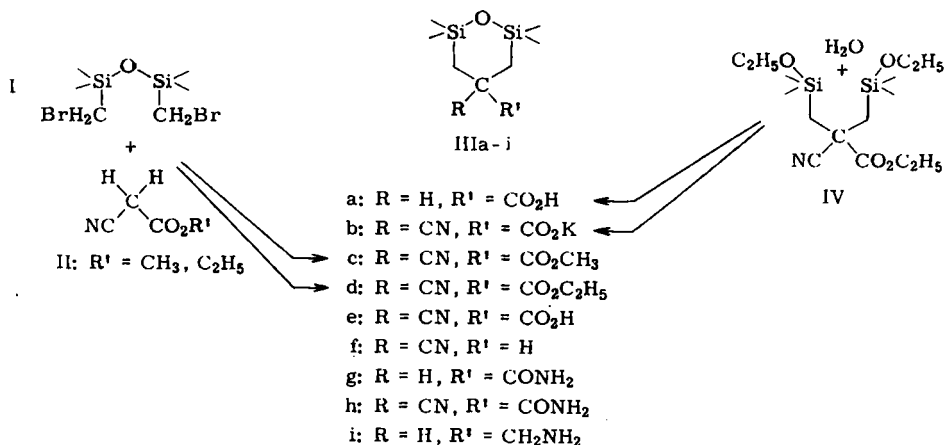
7) FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: H. NIEDERPRÜM und W. SIMMLER), Dtsch. Bundespat.-Anm. F 40883 [1963]; selbst mit Cyanessigester erwies sich dieser Reaktionstyp aber nicht übertragbar auf Chlormethylsilicium-Verbindungen, denn mit Triäthylamin war kaum eine Kondensation zu bewerkstelligen.

die bei $C\beta$ -funktionellen Organosiliciumverbindungen mitunter anzutreffende β -Eliminierung^{8,9)} unter Abspaltung von Äthylen beobachtet; sie sind ferner stabil gegenüber Versuchen zur Abspaltung des gesamten funktionellen Restes vom Si-Atom durch Säuren oder Basen unter mäßigen Bedingungen.

Wiederum erwiesen sich cyclische Derivate, und zwar 2.6-Disilatetrahydropyrane III, als vorteilhafte Modells-substanzen.

RINGSCHLUSSREAKTIONEN

Der von uns beschrittene Weg des Ringschlusses unter Dialkylierung verläuft, ausgehend von 1.3-Bis-brommethyl-tetramethyl-disiloxan (I), direkt zu den Ringestern IIIc und III d, während die bekannte Cyclisierung durch hydrolytische Kondensation der Si-OR-Gruppen des Bis-[äthoxy-dimethyl-silylmethyl]-cyanessigsäure-äthylesters (IV) je nach Bedingungen zur Ringessigsäure IIIa oder zum Salz der cyclischen Cyanessigsäure III b führt¹⁰⁾:



Der Weg IV \rightarrow IIIa, b ergibt jedoch geringere Gesamtausbeuten an Ringen, da schon die Dialkylierung zum offenen Cyanessigester IV nur zu 30% abläuft¹⁰⁾. Wir konnten hingegen die große Ringbildungstendenz zur Dialkylierung ausnützen und erhielten aus dem bequem zugänglichen Brommethylsiloxan I¹¹⁾ mittels Triäthylamin den Ringester III d in Ausbeuten um 60%; überdies ist letzterer Weg präparativ einfacher.

Die Begünstigung der Dialkylierung infolge Ringschluß¹²⁾ geht auch daraus hervor, daß aus unvollständig durchreagierten Ansätzen äquimolarer Mengen von I

⁸⁾ P. D. GEORGE, M. PROBER und J. R. ELLIOT, *Chem. Reviews* **56**, 1065 [1956].

⁹⁾ J. L. SPEIER, M. P. DAVID und B. A. EYNON, *J. org. Chemistry* **25**, 1637 [1960].

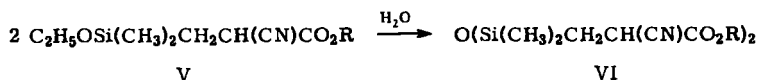
¹⁰⁾ O. W. STEWARD und L. H. SOMMER, *J. org. Chemistry* **26**, 4132 [1961].

¹¹⁾ J. L. SPEIER, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 826 [1951].

¹²⁾ Mit Chlormethylsilicium-Verbindungen und Triäthylamin als Kondensationsmittel sind auch im Falle von Cyclisierungsmöglichkeiten — beispielsweise über das I analoge Chlorderivat und Cyanessigester — praktisch keine Kondensationen zu erzielen; man findet Umsetzungsgrade entsprechend weniger als 10% Cl^- und nur geringe Mengen destillierbarer Reaktionsprodukte.

und II neben diesen nur III d isoliert werden kann; ein partiell substituiertes Derivat fehlt. Ebensovienig gelingt es, dieses oder das beidseitig substituierte offenkettige Disiloxan VI aus I mit überschüss. II herzustellen, denn wieder ist III d das einzige destillierbare Reaktionsprodukt, und entsprechende Anteile von II bleiben unumgesetzt.

VI ist aber eine durchaus existenzfähige Verbindung, die auf dem anderen Wege der vorsichtigen, d. h. nur an der Äthoxygruppe am Silicium einsetzenden Hydrolyse von V dargestellt wurde (R = Äthyl):



Die große Bildungstendenz der 1-Oxa-2.6-disila-cyclohexane spiegelt sich wider in einer außerordentlichen Stabilität des Ringsystems. So übersteht der Cyanester III d ohne nennenswerte Veränderung mehrstündiges Erhitzen auf 200°, und es gelingt nur schwierig, den Ring nach bekannten Methoden der Siliconchemie¹³⁾ zu polymerisieren; entsprechend wurde bereits bei der Äquilibriumierung des Äthylesters der Säure III a mit Hexamethyldisiloxan nur eine unvollständige Umsetzung festgestellt¹⁴⁾. Demgemäß laufen Reaktionen von funktionellen Gruppen an C-4 unter Erhaltung des Ringes ab.

REAKTIONEN AM RING

Zu den bekannten Derivaten III a, b, e^{10,14)} konnten wir in glatter Reaktion durch Verseifen des Esters III d gelangen, und zwar unter stark sauren Bedingungen zu III a, mit Äthanol. Kalilauge zum Salz III b und daraus zur Säure III e.

Erhitzt man III e auf 200°, so bildet sich unter Decarboxylierung das entsprechende Nitril III f in Ausbeuten um 70%. Daneben wird ein Gemisch der Säureamide III g und III h erhalten.

Die Menge der Nebenprodukte III g und III h — das Gemisch ist um 170° im Wasserstrahlvakuum unzersetzt destillierbar — wird größer, falls bei der Decarboxylierung von nicht ganz wasserfreier Säure III e ausgegangen wird. Man kann deshalb zwanglos die Bildung der Nebenprodukte durch teilweise Verseifung der Nitrile infolge Anwesenheit von Wasser erklären.

Gezielt erhält man III g in praktisch quantitativer Ausbeute durch mehrtägige Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Nitril III f.

Auch das Cyanacetamid III h konnte in 75-proz. Reinausbeute durch Einwirkung von konz. Ammoniak auf den Ester III c gewonnen werden.

Weiterhin wurde die Reduktion des Nitrils zum Amin studiert. Das üblicherweise bei Silanen verwandte Lithiumalanat¹⁵⁾ erschien uns ungeeignet, da LiAlH₄ die Si—O—Si-Bindung spaltet¹⁶⁾. Andererseits ist bekannt, daß z. B. Natriumborant die Siloxangruppierung¹⁷⁾

¹³⁾ W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silicone*, S. 133, 150, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.

¹⁴⁾ L. H. SOMMER, J. M. MASTERTON, O. W. STEWARD und R. H. LEITHEISER, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2010 [1956].

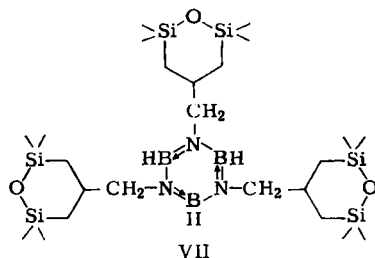
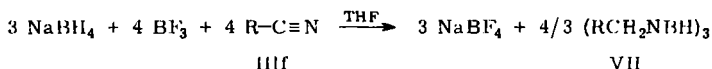
¹⁵⁾ L. H. SOMMER und J. ROCKETT, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5130 [1951].

¹⁶⁾ C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, S. 196ff., Butterworth Scientific Publishers, London 1960.

¹⁷⁾ H. NÖTH, *Angew. Chem.* **73**, 377 [1961].

nicht angreift, jedoch ist NaBH_4 im allgemeinen ein schwächeres Reduktionsmittel als Lithiumalanat und hydriert die Nitrilgruppe nicht. Wir versuchten daher, ein kürzlich aufgefundenen Verfahren¹⁸⁾ zur Darstellung von Borazolen anzuwenden, das die CN-Gruppe z. B. mit einem Gemisch von Natriumboratan und Bortrifluorid in Tetrahydrofuran zu reduzieren gestattet. Dabei mußte zunächst offenbleiben, ob das BF_3 oder seine Intermediärprodukte ebenfalls die Siloxanbindung angreifen¹⁹⁾.

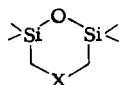
Die Einwirkung von $\text{NaBH}_4/\text{BF}_3$ auf das Nitril IIIf ergab — wie erhofft — das interessante, gegen Luft und Feuchtigkeit recht stabile Borazol VII in fast quantitativer Ausbeute, gemäß der Summengleichung



Die Hydrolyse von VII zum 4-Aminomethyl-Derivat IIIi bereitete zunächst Schwierigkeiten, da bei der Einwirkung von Wasser in ätherischer oder methanolischer Lösung — abhängig von den Reaktionsbedingungen — wechselnde Mengen schwer zersetzlicher komplexer Boroxolverbindungen entstanden. Schließlich wurde das Borazol mit Salzsäure zersetzt und IIIi aus dem entstehenden Aminhydrochlorid mit Kalilauge freigesetzt. IIIi ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und praktisch unzersetzt über Kaliumhydroxyd destillierbar.

ZUR KONFORMATION

An 6-gliedrigen Ringen mit einer Siloxanbrücke und einem Element der ersten Periode in 4-Stellung sind bisher die 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-2.6-disila-cyclohexane (VIIIa), die -1-oxa-4-aza-2.6-disila-cyclohexane (-2.6-disila-morpholine) (VIIIb)⁴⁻⁶⁾ und das -1.4-dioxa-2.6-disila-cyclohexan (-2.6-disila-1.4-dioxan) (VIIIc)⁹⁾ bekannt:



VIIIa: X = CRR'

VIIIb: X = NR

VIIIc: X = O

Das gemeinsame Merkmal dieser Ringe ist eine anomale Lage der antisymmetrischen Si—O—Si-Valenzschwingung. Nahezu unabhängig vom Element X und seinen

¹⁸⁾ FARBENFABRIKEN BAYER AG (Erf.: E. M. HORN und K. LANG), D. A. S. 1 147944 [1961]; Herrn Dr. E. M. HORN sind wir für wertvolle Hinweise zur Herstellung des Borazols VII zu Dank verpflichtet.

¹⁹⁾ l. c. ¹⁶⁾ S. 264ff.; M. ONYSZCHUK, Canad. J. Chem. 39, 808 [1961].

Substituenten zeigen die IR-Spektren^{9,10,14,20,21}) Banden um 990/cm, woraus im Falle von VIIIb-Derivaten ein ungewöhnlich kleiner Si—O—Si-Valenzwinkel von 110 bis 115° abgeleitet wurde²⁰).

Dem gegenüber steht die Vielzahl anderer Siloxane mit entsprechenden Banden^{20,22,23}) zwischen 1018 und 1110/cm und Winkeln²³) zwischen 120 und 175°.

Angesichts der hohen Bildungstendenz und der Stabilität der Ringe vom Typ VIIIa scheint der kleinere Valenzwinkel jedoch nicht eine Ringspannung^{9,20}) herbeizuführen.

Auch im ebenfalls 6-gliedrigen Ring des Hexamethylcyclotrisiloxans, das mit ν_{as} ²²) = 1018/cm und einem Valenzwinkel²⁴) von 120° für die Siloxanbindung den Ringtypen VIII am nächsten kommt, ist offenbar keine Ringspannung vorhanden²⁵). Daß es sich bei letzterem — im Gegensatz zu VIII — um einen protolytisch sehr leicht zu öffnenden Ring handelt²⁶), dürfte vielmehr an folgendem liegen: Die dem angreifenden Proton verfügbare Elektronendichte am Siloxansauerstoff ist infolge der Überlappung von dessen freien Elektronenpaaren mit 3d-Orbitalen von nur einem Si-Atom (im Mittel) größer als in den Ringen VIII, wo die 3d-Orbitale von zwei Si-Atomen die Elektronenpaare des Siloxansauerstoffs beanspruchen.

Schon die praktisch konstante Lage von ν_{as} in den Ringtypen VIII deutet darauf hin, daß das Ringgerüst überwiegend von den Bindungsverhältnissen innerhalb der Siloxangruppierung und nicht von Substituenten am Ring bestimmt wird. Entsprechend zeigt auch die Konformationsanalyse mittels ¹H-NMR-Spektren, daß sich die Substituenten am Ring allenfalls zueinander, nicht aber zur Siloxanbindung orientieren.

Konformation 1

R = CN

R' = CO₂CH₃

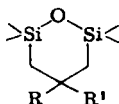
CO₂C₂H₅

CO₂H

CO₂K

CONH₂

H



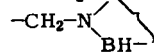
Konformation 2

R = H

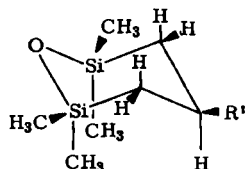
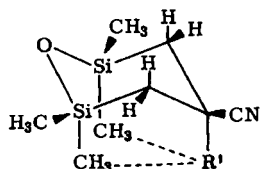
R' = CO₂H

CO₂K

CONH₂



CH₂-NH₂



20) W. SIMMLER, W. MEISE und H. WALZ, *Angew. Chem.* **73**, 547 [1961]; *Z. anorg. allg. Chem.* **314**, 245 [1962].

21) Herrn Dr. W. MEISE danken wir herzlich für die IR-Spektren der 2.6-Disila-tetrahydro-pyran.

22) N. WRIGHT und M. J. HUNTER, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 803 [1947].

23) W. NOLL, *Angew. Chem.* **75**, 123 [1963].

24) N. WRIGHT und M. J. HUNTER, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 808 [1947].

25) I. c. 13) S. 178 ff.

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

Aus energetischen Gründen und aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wird geschlossen, daß alle Derivate von IIIa in der Sesselform vorliegen, wobei bemerkenswerterweise zwei Konformationen auftreten: Die 4-monosubstituierten Derivate zeigen eine axiale Kopplung der CH-Gruppe in 4-Stellung mit den Protonen der CH_2 -Gruppen in 3.5-Stellung (Konformationsgruppe 2), während die 4,4-disubstituierten Derivate im Falle von Carbonylgruppen eine räumliche Wechselwirkung zwischen axial liegenden Carbonylgruppen und axialen Si-CH_3 -Gruppen erkennen lassen (Konformationsgruppe 1).

Tab. 1.

Chemische Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1-Oxa-2.6-disila-cyclohexanen

	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CN} & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_2 & -\text{Si} & -\text{O} & -\text{Si} & -\text{CH}_2 & -\text{C} & -\text{R} \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \\ \hline & 5^{+)} & 6^{+)} & 1 & 2 & 3 & 4 \end{array} $				Lösungsmittel	
Verbindung IIIc	ax. 0.32	1.25			CO_2CH_3	CCl_4
	eq. 0.18				3.80	
III d	ax. 0.32	1.20			$\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$	CCl_4
	eq. 0.18				4.22 1.32	
III h	ax. 0.35	1.23			CONH_2	CDCl_3
	eq. 0.20				6.25	
III e	ax. 0.41	1.33			CO_2H	CHCl_3
	eq. 0.22				11.35	
III b	ax. 0.41	1.35			CO_2K	D_2O
	eq. 0.31					
III f	ax. 0.15	0.98^{++)}			H	CCl_4
	eq. 0.18				2.85	

<sup>+) Wie bei C-3 bzw. C-2.
^{++) Multiplett-Schwerpunkt.}</sup>

Tab. 2.

Chemische Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1-Oxa-2.6-disila-cyclohexanen

	$ \begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{H} & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_2 & -\text{Si} & -\text{O} & -\text{Si} & -\text{CH}_2 & -\text{C} & -\text{R} \\ & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \\ \hline & 5^{+)} & 6^{+)} & 1 & 2 & 3 & 4 \end{array} $				Lösungsmittel	
Verbindung III g	0.18	0.86^{++)}			CONH_2	CDCl_3
					6.35	
III a	0.18	0.94^{++)}			CO_2H	CHCl_3
					11.83	
	0.15	0.76^{++)}			CO_2K	D_2O
III i	0.11	0.50^{++)}			CH_2-NH_2	ohne
					2.45 1.20	
VII	0.12	0.50^{++)}			$-\text{CH}_2-\text{N}=\text{BH}-$	C_6H_6
					3.3	

<sup>+) Wie bei C-3 bzw. C-2.
^{++) Multiplett-Schwerpunkt.}</sup>

Die $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben; zur Konformationsanalyse werden folgende Einzelheiten herangezogen:

In der Konformationsgruppe 1 (s. Tab. 1) sind die Si—CH₃-Signale deutlich verschieden. Diese Unterschiede lassen sich bei Annahme einer Sesselform verstehen, weil sich dabei die beiden axialen Methylene in Nähe der offenbar induktiv wirkenden Carbonylgruppe befinden. Die beiden äquatorialen Methylene sind in inerten Lösungsmitteln dagegen frei von diesem Effekt. Ein geringer Einfluß des Solvens wird erwartungsgemäß im Falle des Kaliumsalzes IIIb beobachtet. Beim 4-Cyan-Derivat IIIf entfällt die vorgenannte räumlich induktive Beeinflussung der axialen Si—CH₃-Gruppen. Trotzdem sind zwei, allerdings nur wenig verschiedene Methylresonanzen zu erkennen, wobei wir jetzt die axiale Resonanz dem kleineren δ -Wert (größere Abschirmung) zuordnen. Der Unterschied der Methylgruppen kann auf eine magnetische Anisotropie des Ringsystems zurückgeführt werden, da äquatoriale Gruppierungen bekanntermaßen schwächer abgeschirmt sind. Während bei sämtlichen Derivaten dieser Konformationsgruppe die Ringmethylene (3.5-Stellung) eine einfache, geringfügig verbreiterte Resonanz zeigen (Ringstromeffekt), findet man beim 4-Cyan-Derivat IIIf das Aufspaltungsbild einer AB₂C₂-Gruppierung. Stünde bei diesem Derivat die Cyan-Gruppe axial, so müßten bei der Berechnung des Spektrums die Kopplungsparameter mit ax./eq. 3—5 und eq./eq. 1—3 Hz auftreten. Im vorliegenden Fall beobachten wir jedoch eine Kombination der Kopplungsparameter mit ax./ax. 8—10 und ax./eq. 3—5 Hz²⁷⁾.

Durch Protonenspinentkopplung CH—CH₂ läßt sich überdies zeigen, daß auch im Falle des 4-Cyan-Derivates IIIf der Shiftunterschied der Methylprotonen durch Ringstromeffekt in der Größenordnung von 1—2 Hz liegen wird. Denn im entkoppelten Spektrum zeigen die Methylene ebenfalls wie die anderen Glieder dieser Gruppe nur eine etwas verbreiterte einfache Resonanz.

In der Konformationsgruppe 2 schließen wir, wie bereits oben ausgeführt, aus dem Aufspaltungsbild des AB₂C₂-Spektrentyps auf eine durchweg axiale Lage des Protons in 4-Stellung. In Übereinstimmung damit ist ferner bei allen diesen Präparaten eine einfache, z. T. geringfügig verbreiterte Si—CH₃-Resonanz zu erkennen.

Eine Konformationsänderung, etwa zur Wannenform, begünstigt durch Wasserstoffbrücken von der Carboxy- bzw. Aminogruppe in IIIa bzw. IIIi zum Siloxansauerstoff, möchten wir aufgrund der vorliegenden Spektren ausschließen, da dann eine Kombination der Kopplungsparameter (CH₂—CH) zu beobachten wäre.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden nach der früher beschriebenen Methode aufgenommen⁶⁾. Die Konzentrationen liegen zwischen 10—20 Gew.-%. Die Resonanzen zeigen eine sehr geringe Lösungsmittel- (s. Tab. 1 und 2) und Konzentrationsabhängigkeit²⁸⁾. Die Spinentkopplung erfolgte mit dem HR-60-Gerät der Fa. Varian in bekannter Weise durch Ausnutzung der 2-KHz-Modulation des Integrators.

²⁷⁾ Eine exakte quantenmechanische Berechnung ist im Gange.

²⁸⁾ Die Ringester IIIc und d zeigen in Benzol konzentrationsabhängige Verschiebungen für die Si—CH₃-Protonen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.2.6.6-Tetramethyl-4-carbomethoxy-4-cyan-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (*IIIc*): 1600 g (5 Mol) 1.3-Bis-brommethyl-1.1.3.3-tetramethyl-disiloxan (*I*), 495 g (5 Mol) Cyanessigsäure-methylester und 1530 g (15 Mol) Triäthylamin wurden mit 2.5 l Toluol verdünnt und 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Hydrobromid wurde abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Eine Titration ergab einen Umsatz von 89%, bez. auf Bromid. Das Filtrat dampfte man ein und destillierte den Rückstand zwischen 70 und 150°/1–5 Torr über eine Brücke; hierbei trat eine erhebliche CO₂-Entwicklung auf. Es verblieb ein beträchtlicher viskoser Rückstand. Die Menge an Rohprodukt betrug 600 g mit einem gaschromatographisch*) bestimmten Reinheitsgrad von 79.4%. Durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne wurde *IIIc* rein erhalten, Sdp.₃ 115–117°, Schmp. 29–30°.

C₁₀H₁₉NO₃Si₂ (257.5) Ber. C 46.65 H 7.44 N 5.44 Gef. C 46.21 H 7.52 N 5.76
Mol.-Gew. 260 (kryoskop., in Benzol)

2.2.6.6-Tetramethyl-4-carbäthoxy-4-cyan-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (*III d*): Wie vorstehend beschrieben, wurden 5 Mol *I* mit 570 g (5 Mol) Cyanessigsäure-äthylester und 15 Mol Triäthylamin zu 980 g Rohprodukt mit einem Reinheitsgrad von 82% umgesetzt (Ausb. 59% d. Th.). Durch fraktionierte Destillation wurde reines *III d* erhalten, Sdp._{0.3} 90°, Schmp. 31–32°.

C₁₁H₂₁NO₃Si₂ (271.5) Ber. C 48.66 H 7.80 N 5.16 Gef. C 48.60 H 7.60 N 5.25
Mol.-Gew. 268 (kryoskop., in Benzol)

2.2.6.6-Tetramethyl-4-carboxy-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (*III a*): 27.2 g *III d* (0.1 Mol) wurden mit 60 g Essigsäure und 40 ccm konz. Salzsäure 8 Stdn. zum Sieden erhitzt und das gebildete Äthylacetat laufend abdestilliert. Dann wurden im Wasserstrahlvak. die überschüss. Säuren abgedampft und der feste Rückstand in 50 ccm Wasser und 50 ccm Äther gelöst. Nach Ausäthern der Wasserphase trocknete man die vereinigten Ätherlösungen mit Natriumsulfat und dampfte das Lösungsmittel ab. Aus n-Hexan Ausb. 18 g (83% d. Th.), Schmp. 142–143° (Lit.¹⁰): 143–144°.

2.2.6.6-Tetramethyl-4-carboxy-4-cyan-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (*III e*): 27.2 g *III d* (0.1 Mol) wurden mit 300 ccm Äthanol verdünnt und unter Rühren mit einer Lösung von 6.2 g KOH (0.1 Mol) in 20 ccm Wasser versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° wurde abfiltriert und im Exsikkator getrocknet. Man löste das Kaliumsalz in 1 l Wasser, versetzte mit 20 ccm konz. Salzsäure, saugte die ausgefallene Säure ab und wusch mit Wasser. Nach Trocknen an der Ölpumpe Ausb. 17.5 g *III e* (72% d. Th.), Schmp. 131–131.5° (Lit.¹⁰): 128.5–129.5°.

C₉H₁₇NO₃Si₂ (243.4) Ber. C 44.41 N 5.76 Gef. C 44.49 N 5.60
Mol.-Gew. 231 (osmometrisch, in Aceton)

2.2.6.6-Tetramethyl-4-cyan-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (*III f*): 499 g (2.05 Mol) *III e* wurden bis zur Beendigung der CO₂-Entwicklung auf 150–200° erhitzt. Das Produkt wurde im Wasserstrahlvak. fraktioniert destilliert und *III f* als Hauptfraktion bei 105°/12 Torr abgetrennt; Schmp. 55–56°; Ausb. 290 g (71% d. Th.).

C₈H₁₇NOSi₂ (199.4) Ber. C 48.19 H 8.59 N 7.02 Gef. C 47.97 H 8.54 N 6.80
Mol.-Gew. 204 (osmometrisch, in Chloroform)

*) Gerät: F & M-Gaschromatograph, Mod. 720. Trennsäule: 2 (bzw. 3) m lange Spirale (lichte Weite 4 mm), gefüllt mit Siliconkautschuk auf Chromosorb P 35/80 mesh (Fa. F & M). Temperaturen: (a) Säule: 150°.. 300° (bzw. 325°), Heizrate 10° (bzw. 15°) pro Min.; (b) Detektorblock: 300° (bzw. 320°); (c) Injektionsteil: 300°. Trägergas: Helium (60–100 ccm pro Min.). Probenmenge: 5–10 µl. — Herrn Dr. K. WRABETZ sind wir für die Gaschromatogramme der beschriebenen Verbindungen sehr zu Dank verbunden.

30 g einer weiteren Fraktion konnten bei Sdp.₁₂ 170–180° isoliert werden, die jedoch trotz mehrfacher Umkristallisation aus Benzol/Hexan kein völlig einheitliches Präparat gab. Der Schmp. lag schließlich bei 128–135°. Nach Analyse, IR- und ¹H-NMR-Spektrum erwies sich die Substanz als das *Säureamid IIIg*, zu 15–20% vermischt mit dem substituierten *Cyanacetamid IIIh*.

2.2.6.6-Tetramethyl-4-carbamoyl-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (IIIg): 20 g (0.1 Mol) *IIIg* wurden 60 Stdn. mit 40 ccm konz. Schwefelsäure behandelt. Die homogene Mischung wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat neutralisiert, das ausgefallene Produkt abgesaugt und im Exsikkator getrocknet. Ausb. 19.5 g (90% d. Th.), Schmp. 137–138.5°. Aus Benzol Schmp. 139–140°.

C₈H₁₉NO₂Si₂ (217.4) Ber. C 44.19 N 6.44 Gef. C 44.62 N 6.68
Mol.-Gew. 231 (osmometrisch, in Aceton)

2.2.6.6-Tetramethyl-4-carbamoyl-4-cyan-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (IIIh): 51.5 g (0.2 Mol) *IIIc*, gelöst in 50 ccm Äthanol, wurden zu 100 ccm konz. Ammoniak gegeben und unter Rühren 6 Stdn. auf etwa 30° erwärmt. Nach Abkühlen auf 0° wurde filtriert, mit wenig Äthanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 30 g *IIIh*, Schmp. 166–167.5°. Aus dem Filtrat konnten weitere 6 g Substanz durch Einengen gewonnen werden; Gesamtausb. 74% d. Th.

C₉H₁₈N₂O₂Si₂ (242.4) Ber. C 44.59 H 7.48 N 11.56 Gef. C 44.25 H 7.48 N 11.51
Mol.-Gew. 245 (osmometrisch, in Aceton)

N.N'.N''-Tris-[2.2.6.6-tetramethyl-1-oxa-2.6-disila-cyclohexyl-(4)-methyl]-borazol (VII): 32 g (0.40 Mol, 15% Überschuß) eines 47.3-proz. innigen Gemisches von *Natriumboranz* und Quarzsand, suspendiert in 100 ccm absol. Tetrahydropyran, wurden mit einer Lösung von 92 g (0.461 Mol) *IIIi* in 250 ccm THF versetzt. Anschließend wurden innerhalb von ca. 30 Min. 64.5 g (0.461 Mol) *Bortrifluorid*-Tetrahydrofuran-Addukt zutropft. Man erhitze unter Rühren 1 Stde. zum Sieden und filtrierte das ausgefallene NaBF₄ ab. Das Lösungsmittel wurde bis 80° Innentemperatur weitgehend abdestilliert und der Rückstand mit 400 ccm Benzol aufgenommen. Nach erneutem Filtrieren, Abdampfen des Lösungsmittels und Ausheizen bis 80°/100 Torr wurden 95 g (98% d. Th.) eines farblosen, wachsartigen, allmählich kristallisierenden Produktes isoliert, dessen IR-Spektrum die für Borazole typischen Banden bei 2470 (B–H), 1462, 1441 und 885/cm (4.05, 6.84, 6.94 und 11.3 μ) aufweist. Durch Umkristallisation eines kleinen Teiles aus Benzol/Hexan wurde *VII* rein gewonnen, Schmp. 122–124°.

C₂₄H₆₀B₃N₃O₃Si₆ (639.8) Ber. B 5.07 N 6.57 Si 26.34 Gef. B 5.2 N 6.6 Si 26.0
Mol.-Gew. 660 (osmometrisch, in Benzol)

2.2.6.6-Tetramethyl-4-aminomethyl-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan (IIIi): 32 g (0.05 Mol) *VII* wurden in 200 ccm Äther gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser tropfenweise mit 300 ccm 5-proz. Salzsäure versetzt, wobei unter Schäumen Wasserstoff frei wurde. Anschließend machte man mit 10-proz. Kalilauge stark alkalisch, trennte die Ätherphase ab, ätherte die Wasserphase aus und dampfte die äther. Lösungen ein. Durch fraktionierte Destillation konnten 23 g (etwa 75% d. Th.) *IIIi* isoliert werden, Sdp.₁₂ 87–88°, *n*_D²⁰ 1.4518.

C₈H₂₁NOSi₂ (203.4) Ber. C 47.23 H 10.41 N 6.89 Gef. C 47.44 H 10.11 N 6.9
Mol.-Gew. 214 (osmometrisch, in Aceton)

Kalium-2.2.6.6-tetramethyl-4-cyan-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan-carboxylat-(4) (IIIb): 25.7 g (0.1 Mol) *IIIc*, gelöst in 100 ccm Äthanol, wurden mit einer Lösung von 0.1 Mol KOH in 100 ccm Äthanol versetzt. Das augenblicklich ausfallende Salz wurde abfiltriert, mit wenig Äthanol gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet. Ausb. 27.5 g (98% d. Th.).

C₉H₁₆KNO₃Si₂ (281.5) Ber. K 13.89 N 4.97 Si 19.96 Gef. K 14.1 N 5.0 Si 19.7

Kalium-2.2.6.6-tetramethyl-1-oxa-2.6-disila-cyclohexan-carboxylat-(4): 10.9 g (0.05 Mol) *IIIa* wurden in 100 ccm Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0.05 Mol KOH in 100 ccm Äthanol versetzt. Die klare, praktisch neutrale Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Ausb. 13 g (quantitat.).

$C_8H_{17}KO_3Si_2$ (256.5) Ber. K 15.25 Si 21.90 Gef. K 15.4 Si 21.7

β -[Äthoxy-dimethyl-silyl]- α -cyan-propionsäure-äthylester (*V*): 985 g (5 Mol) Äthoxy-dimethyl-brommethyl-silan wurden mit 622 g (5.5 Mol) Cyanessigsäure-äthylester und 607 g (6 Mol) Triäthylamin in 1 l Toluol 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene Salz wurde abgesaugt und mit Benzol und Äther gewaschen. Aus dem Filtrat konnten durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne 380 g *V* (etwa 33% d. Th.) isoliert werden, Sdp._{1.5} 110–114°, n_D^{20} 1.4334.

$C_{10}H_{19}NO_3Si$ (229.4) Ber. C 52.37 N 6.11 Gef. C 52.38 N 6.00
Mol.-Gew. 216 (kryoskop., in Benzol)

1.3-Bis-[\beta-carbäthoxy-\beta-cyan-äthyl]-1.1.3.3-tetramethyl-disiloxan (VI): 167 g *V* (0.73 Mol) wurden in 400 ccm Äthanol gelöst und 10 ccm 10-proz. Salzsäure zugesetzt. Nach 8stdg. Stehenlassen wurde destilliert. Durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne konnten 105 g *VI* (etwa 75% d. Th.) isoliert werden, Sdp._{0.5} 190°, n_D^{20} 1.4499.

$C_{16}H_{28}N_2O_5$ (384.6) Ber. C 49.97 H 7.33 N 7.28 Gef. C 49.57 H 7.33 N 7.15
Mol.-Gew. 383 (osmometrisch, in Aceton)

VI ging durch saure Verseifung und Decarboxylierung ohne unkontrollierte Zersetzung über in *1.3-Bis-[\beta-carboxy-äthyl]-1.1.3.3-tetramethyl-disiloxan*, dessen Daten mit Literaturangaben¹⁴⁾ übereinstimmten.