

Walter Fink

Beiträge zur Chemie der Si—N-Bindung, VIII¹⁾

Silylierungen an 1.2- und 1.3-Diaminen

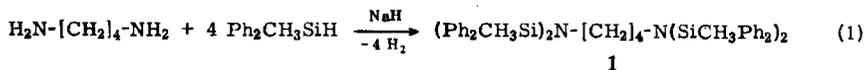
Aus der Monsanto Research SA, Zürich *)

(Eingegangen am 3. Juni 1965)

Die Persilylierung von aliphatischen 1.2- und 1.3-Diaminen mit Triorganosilanen bei Gegenwart von NaH als Katalysator führt nicht zu den vierfach silylierten Diaminen, sondern über eine neuartige Cyclisierungsreaktion unter Abspaltung von Alkanen oder Benzol zu 1,3-Bis-silyl-1,3-diaza-2-sila-cyclopentanen- und -hexanen (**2** und **3**). Der Reaktionsverlauf wird diskutiert.

Die Silylierung von Diaminen mit Triorganochlorsilan bleibt auf der Stufe der *N,N'*-Bis-silyl-diamine²⁾, spätestens bei den *N,N'*-Tris-silyl-diaminen stehen³⁾. Vierfache Silylierung der Diamine ist auf diesem Wege nicht möglich, wohl aber durch Umsetzung der Dilithium-*N,N'*-bis-silyl-diamine mit Triorganochlorsilan wie am System Äthylendiamin/Trimethylchlorsilan gezeigt werden konnte³⁾.

In der Reaktion von Triorganosilanen (bevorzugt per- oder partiell phenylierten) mit Diaminen bei Gegenwart von Natrium, Kalium oder deren Hydriden — eine Methode, die wir bereits erfolgreich zur Persilylierung von Aminen, Silylaminen und Silazanen herangezogen hatten⁴⁾ — sahen wir einen einfachen und gangbaren Weg, um direkt und unter Umgehung der Dilithiumverbindungen der *N,N'*-Bis-silyl-diamine zu vierfach silylierten 1.2- und 1.3-Diaminen zu gelangen. Die Methode versprach Erfolg, umsomehr, als die Silylierung von 1.4-Diamino-butan mit Diphenylmethylsilan im Molverhältnis 1:4 eindeutig und in hoher Ausbeute zum vierfach silylierten Butylendiamin **1** geführt hatte⁵⁾.



Es war daher überraschend, bei den Silylierungen an 1.2- und 1.3-Diaminen mit Triorganosilanen einen von Reaktion Gl. (1) gänzlich verschiedenen Reaktionsverlauf zu finden.

*) Monsanto Research SA, 8045 Zürich, Binzstr. 39.

1) VII. Mitteil.: *W. Fink*, *Helv. chim. Acta* **47**, 498 (1964).

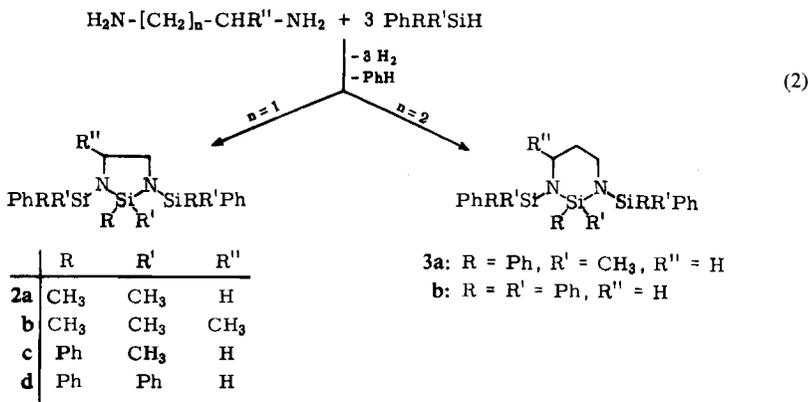
2) *F. A. Henglein* und *K. Lienhard*, *Makromolekulare Chem.* **32**, 218 (1959).

3) *D. Kummer* und *E. G. Rochow*, *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 21 (1963).

4) *W. Fink*, *Helv. chim. Acta*, im Druck.

5) *W. Fink*, unveröffentlichte Ergebnisse.

Partiell- und perphenylierte Triorganosilane reagieren mit 1.2- und 1.3-Diaminen *) ohne Verwendung eines Lösungsmittels nach Zugabe des Katalysators (NaH wurde bevorzugt verwendet) zwischen 25 und 190° stürmisch unter Wasserstoffentwicklung. Der Gang der Reaktion läßt sich bequem durch Bestimmung des Gasvolumens verfolgen. Es werden jedoch nicht vier — wie nach Gl. (1) zu erwarten — sondern nur drei Mol Wasserstoff entwickelt. Man isoliert — neben einem Mol nicht umgesetztem Triorganosilan — in 1.3-Stellung silylierte 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentane (aus 1.2-Diaminen) (2a—d) und -hexane (aus 1.3-Diaminen) (3a, b)⁸⁾. Die Cyclisierung zu 2 und 3 erfolgt sehr leicht, meist schon zwischen 40 und 80°, unter Sprengung einer Si-Phenylbindung und Eliminierung von Benzol, das quantitativ erfaßt werden kann.



Die Ausbeuten an bereits sehr rein anfallenden 1.3-Bis-silyl-1.3-diaza-2-sila-cycloalkanen 2 und 3 bewegen sich in der Regel zwischen 73—98%. Die Strukturzuordnungen erfolgten anhand von IR- (die Verbindungen 2 haben bei 1340/cm eine Bande mittlerer Intensität, die der Fünfringstruktur zugeordnet wird^{2,3)}) und Protonenresonanzspektren **) (chemische Verschiebungen für 2c: CH_3PhSi —0.20, $\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{Si}$ —0.38, CH_2CH_2 —3.20, C_6H_5 —7.30 (Multipllett) ppm; Protonenverhältnis 3:6:3.87:25.6. 3a: CH_3PhSi —0.18, $\text{CH}_3\text{Ph}_2\text{Si}$ —0.38, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —1.68 (Quintett), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —3.15 (Tripllett), C_6H_5 —7.3 (Multipllett) ppm; Protonenverhältnis 3:5.75:2.06:4.0:28.0), Molekulargewicht und Analyse.

Bei der Silylierung von Äthylendiamin und 1.2-Diamino-propan mit Dimethylphenylsilan wird neben 2a und b das aus zwei 5-gliedrigen Ringen bestehende Bis-[2.2-dimethyl-3-(dimethyl-phenyl-silyl)-1.3-diaza-2-sila-cyclopentyl]-dimethylsilan (R = H) (Sdp._{0.03} 235 bis 245°, Schmp. 75—76°) bzw. die in 4-(oder 5-)Stellung methylysubstituierte Verbindung (R = CH₃) (Isomergemisch vom Sdp._{0.05} 228—240°) gebildet.

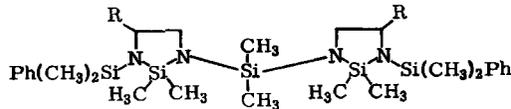
*) *o*-Phenylendiamin als „aromatisches 1.2-Diamin“ reagiert mit Phenylsilanen analog Gl. (2), benötigt jedoch etwas höhere Reaktionstemperaturen. Es werden die bisher nicht zugänglichen⁶⁾ 1.3-Phenylsilyl-2-sila-benzimidazoline isoliert⁷⁾.

***) 60 MHz, Si(CH₃)₄ als innerer Standard.

6) D. Kummer und E. G. Rochow, *Angew. Chem.* **75**, 207 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 152 (1963).

7) Monsanto Company, St. Louis (Erf. W. Fink), Schweizer Pat. Anmeldg. 1159/65.

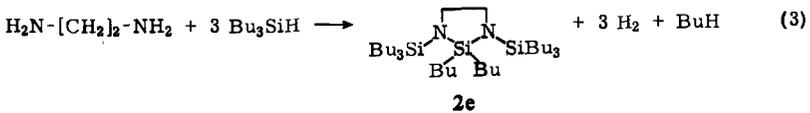
8) Monsanto Company, St. Louis (Erf. W. Fink), Schweizer Pat. Anmeldg. 1159/65 und 4784/65.



Der Unterschied zwischen der Reaktionsweise der 1,4-Diamine und der der 1,2- und 1,3-Diamine bei der Silylierung mit Silanen ist in der Abnahme der Ringbildungstendenz mit steigender Ringgröße zu suchen.

Reaktion (2) ist nicht beschränkt auf die Verwendung phenylierter Silane. Trialkylsilane reagieren — wenn auch bei etwas höheren Temperaturen — ganz ähnlich.

Tri-*n*-butylsilan setzt sich mit Äthylendiamin (bei Gegenwart von NaH) zwischen 60 und 240° unter Abspaltung von Wasserstoff und *n*-Butan (Mol.-Verh. 3:1) zu Per-*n*-butyl-1.3-silyl-1.3-diaza-2-sila-cyclopentan (**2e**) um.

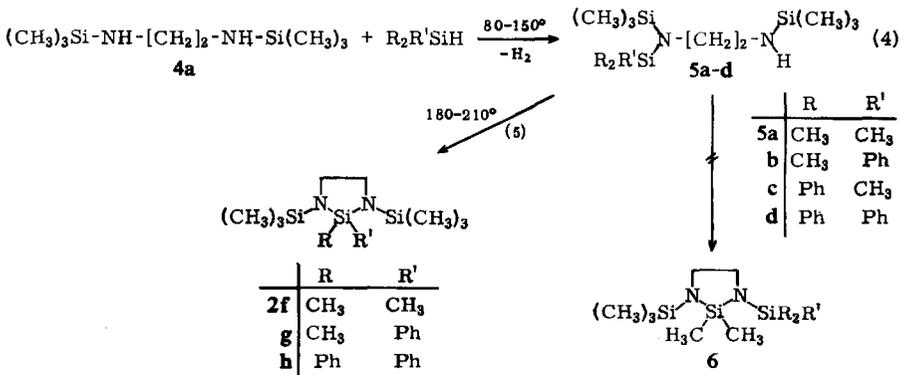


Auch *N,N'*-substituierte Äthylendiamine lassen sich mit Phenyl- oder Alkylsilanen in 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentane überführen.

So reagieren *N,N'*-Dialkyl- und -Diaryl-äthylendiamine mit Triorganosilanen nahezu quantitativ zu 1.3-diaryl- oder -alkylsubstituierten 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentanen⁸⁾.

N,N'-Bis-trimethylsilyl-äthylendiamin (**4a**) kann bei 80–150° mit einem Mol Trialkyl-, -alkyl/aryl- oder -arylsilan bei Gegenwart von NaH in die verschiedenen *N,N'*-Tris-silyl-äthylendiamine (**5a–d**) übergeführt werden (Gl. (4)). Diese lassen sich in recht guten Ausbeuten isolieren. Etwa im Temperaturbereich von 180–210° erfolgt (mit Ausnahme von **5d**, das erst über 300° und dann uneinheitlich reagiert) unter dem Einfluß des Katalysators deren Cyclisierung zu **2** (Gl. (5)).

Dabei überrascht, daß bei alkyl-arylsubstituierter dritter Silylgruppe in **5** nicht die Sprengung einer Si-Phenyl- sondern (unter Abspaltung von Methan) Si-Alkylbindung erfolgt, und zwar an der partiell phenylierten und nicht an der permethylierten Silylgruppe (in letzterem Falle sollte man die zu **2** isomeren **6** erhalten).



Zum Reaktionsverlauf

Es interessierte, welche Silylierungsstufe der Reaktion von Äthylendiamin (oder auch Propylendiamin) mit Triorganosilan zum 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentanring cyclisiert (bei den 1.3-Diaza-2-sila-cyclohexanen sollte man einen ähnlichen Reaktionsverlauf erwarten).

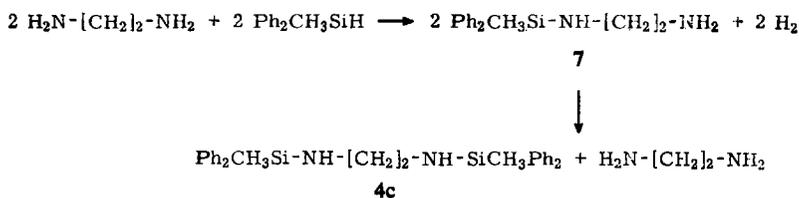
Ein Ringschluß ist im Prinzip bereits nach einfacher Silylierung, also aus den *N*-Silyl-äthylendiaminen (**7**) heraus, möglich. Die Reaktion würde dann über die bisher unbekannte, in 1.3-Stellung nicht silylierte Grundverbindung der 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentanreihe führen, die dann weiter zu **2** silyliert werden kann. Ebenfalls zu diskutieren ist ein Ringschluß aus der Stufe der zwei- oder dreifach silylierten Äthylendiamine heraus.

Die Frage nach dem Reaktionsverlauf bei den Silylierungen mit Alkylsilanen war relativ einfach zu beantworten, nachdem die gaschromatographische und quantitative Verfolgung der H₂/Butan-Abspaltung in Reaktion (3) eine der dreifachen Silylierung des Äthylendiamins nachgelagerte Butan-Eliminierung, d. h. Cyclisierung, ergeben hatte. Auch waren *N,N'*-trialkylsilylsubstituierte Äthylendiamine gegen NaH stabil, ließen sich aber durch weitere Silylierung in die dreifach silylierten Verbindungen überführen (Gl. (4)); diese erst cyclisierten bei Temperaturen um 200° (Gl. (5)).

Daraus auf einen ähnlichen Reaktionsablauf bei den unter Benzolabspaltung erfolgenden Ringschlüssen zu schließen, schien nicht korrekt, da die Cyclisierungen unter Trennung der Si-Phenylbindung bei etwa um 200° niedrigeren Temperaturen verlaufen als Cyclisierungen unter Spaltung von Si-Alkylbindungen.

Eine definitive Aussage über den Ablauf der Reaktion (2) erwarteten wir uns durch die Darstellung jeder der einzelnen möglichen Silylierungsstufen und der Prüfung ihres Verhaltens gegenüber NaH.

Silyliert man Äthylendiamin mit Methyl-diphenylsilan im Mol.-Verh. 1:1 bei 0–40°, so erhält man innerhalb weniger Minuten *N*-Methyl-diphenylsilyl-äthylendiamin (**7**), das bei schneller Destillation mit 53% Ausbeute isoliert werden kann. **7** tendiert zur



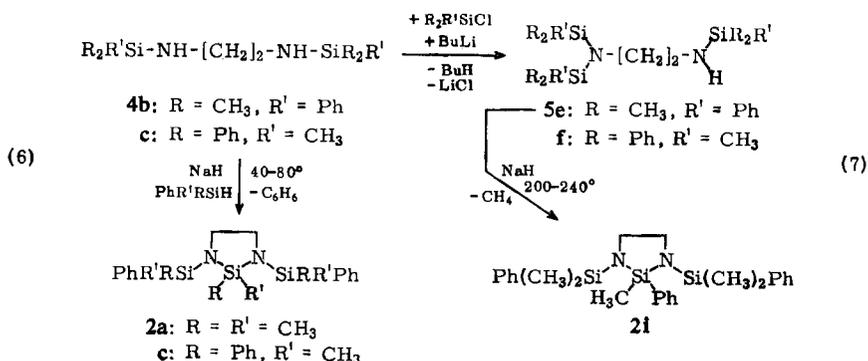
Disproportionierung in zweifach silyliertes **4c** und Äthylendiamin. Es zeigt jedoch keinerlei Neigung, unter Abspaltung von Benzol oder Methan in **2** überzugehen; auch nicht bei Gegenwart von NaH und bei höheren Temperaturen.

Damit kann der Ringschluß nicht über **7** verlaufen. Ebenfalls auszuschließen ist der Reaktionsweg über **4**, nachdem sich die zweifach silylierten Äthylendiamine (**4b**, **c**) als stabil erwiesen hatten (NaH/150–180°).

Die weitere Silylierung von **4b** und **c** über die Monolithium-*N,N'*-bis-silyl-äthylendiamine und Umsetzung mit den entsprechenden Triorganochlorsilanen liefert die *N,N,N'*-Tris-silyl-äthylendiamine **5e** und **f**, die — auch bei Gegenwart von NaH —

bis zu 180–200° beständig sind. Über 200° cyclisieren sie ähnlich wie die Verbindungen **5a–d** unter *Methanabspaltung* zu **2**; z. B. **5e** zu 1.3-Dimethylphenylsilyl-2-methyl-2-phenyl-1.3-diaza-2-sila-cyclopentan (**2i**) (Gl. (7)).

Dagegen isoliert man bei der Silylierung von **4b** und **c** mit Dimethylphenyl- bzw. Methylphenylsilylan im Molverhältnis 1:1 mit NaH als Katalysator nicht die dreifach silylierten Äthylendiamine **5e** und **f**, sondern ausschließlich die 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentane **2a** und **c**. Die Reaktionen verlaufen unter *Abspaltung von Benzol* bei 40–80° (Gl. (6)).



Die Ergebnisse zeigen, daß bei der direkten Silylierung von 1.2-(und 1.3-)Diaminen (Gl. (2)) mit phenylierten Silanen die Reaktion nicht über die Stufe eines dreifach silylierten Äthylendiamins verlaufen kann. Die Ausbildung des 1.3-Diaza-2-sila-cyclopentan (und -hexan)-Gerüsts erfolgt aus einer dem zweifach silylierten Äthylendiamin nachgelagerten, unbekanntem Zwischenstufe heraus, die die gleichzeitige und bei niedrigeren Temperaturen erfolgende Abspaltung von H₂ und Benzol offenbar begünstigt.

Herrn A. Wenger danke ich für seine tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche, Herrn D. G. Bauer (St. Louis, Mo.) für Aufnahme und Auswertung von NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Diamine standen zur Verfügung und wurden vor ihrer Verwendung destillativ (über Natrium) gereinigt. Die Silane bezogen wir durch den Handel⁹⁾ oder gewannen sie nach bekannten Verfahren.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 1.3-Bis-silyl-1.3-diaza-2-sila-cyclopentane (2a–e) und -hexane (3a–b) nach Gl. (2) und (3): Die Diamine und Silane werden in einem 100-cm-Zweihals-Kolben mit Rückflußkühler und Thermometer eingewogen, bei Raumtemperatur über den Kühler 10–20 mg NaH zugegeben und die Apparatur über den Kühler mit einer 500-cm-Gasbürette verbunden. Die Reaktionen werden durch Erwärmen in Gang gebracht. Gegen Ende der Umsetzung erhöht man die Temperatur zweckmäßig auf den in der Tabelle angegebenen maximalen Wert. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wird das

⁹⁾ Peninsular Chemresearch, Inc., Gainesville, Florida, U.S.A.

gebildete *Benzol* i. Vak. abdestilliert und durch Auswiegen oder gaschromatographisch quantitativ bestimmt. **2** und **3** können direkt aus dem Reaktionskolben heraus durch Fraktionierung gereinigt oder nach Versetzen mit Hexan als Kristallbrei isoliert werden. Bei Verbindungen mit hohem Siedepunkt empfiehlt sich eine vorherige Abtrennung des NaH durch Versetzen mit Hexan und Filtrieren. Weitere Angaben finden sich in der Tab. 1, die Analysendaten der dargestellten Verbindungen in Tab. 2.

Tab. 1. Darstellung und physikalische Eigenschaften der Verbindungen **2a**–**e** und **3a**, **b**

Verbindung	2a	2b	2c	2d	2e	3a	3b
Amin	Äthylen-diamin	1,2-Diamino-propan	Äthylen-diamin	Äthylen-diamin	Äthylen-diamin	1,3-Diamino-propan	1,3-Diamino-propan
g (mMol)	4.2 (70)	2.7 (36)	3.0 (50)	0.9 (15)	1.8 (30)	3.7 (50)	1.1 (15)
Silan ^{a)}	DMPS	DMPS	MDPS	TPS	TBS	MDPS	TPS
g (mMol)	28.6 (210)	19.9 (146)	29.7 (150)	15.6 (60)	24.0 (120)	29.7 (150)	15.6 (60)
Reaktionstemp.	10–100°	60–110°	40–160°	40–120°	60–240°	80–180°	70–190°
Reaktionszeit (Stdn.)	1.5	2.5	2	0.7	6.5	1.3	1
Ausb. H ₂ (l)	4.53	2.35	3.32	0.97	2.51 ^{f)}	3.31	0.94
% H ₂ ^{b)}	96	96	99	96	94	98	94
Ausb. g (%)	12.8 (47)	8.8 (61)	26.8 (94)	9.7 (86)	11.5 (64)	28.6 (98)	8.5 (73)
Sdp./Torr	145–146°/0.03	155°/0.05	262°/0.05	—	179°/0.03	254°/0.004	—
Schmp. ^{d)}	—	—	96° ^{e)}	315–320° ^{e)}	—	—	321–323° ^{e)}
n _D ²⁰	1.5343	1.5316	—	—	1.4731	—	—

^{a)} Methylphenylsilan = MDPS; Dimethylphenylsilan = DMPS; Triphenylsilan = TPS; Tri-*n*-butylsilan = TBS. ^{b)} Ber. nach Gl. (2), bez. auf 0°/760 Torr. ^{c)} Aus Hexan. ^{d)} Korrigiert. ^{e)} Aus Xylol. ^{f)} H₂/Butan-Gemisch.

Tab. 2. Analysen der Verbindungen **2a**–**i** und **3a**, **b**

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew. ^{*)}	C	H	N
2a	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ Si ₃	Ber. 384.7	62.43	8.38	7.28
		Gef. 385	62.83	8.20	7.49
2b	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ Si ₃	Ber. 398.7	63.25	8.59	7.03
		Gef. 386	63.18	8.57	7.15
2c	C ₃₅ H ₃₈ N ₂ Si ₃	Ber. 570.9	73.63	6.71	4.91 ^{**)}
		Gef. 546	73.66	6.17	5.16
2d	C ₅₀ H ₄₄ N ₂ Si ₃	Ber. 757.1	79.32	5.86	3.70
		Gef. —	79.64	5.90	3.80
2e	C ₃₄ H ₇₆ N ₂ Si ₃	Ber. 597.2	68.37	12.83	4.69
		Gef. 478	68.12	12.53	4.51
2f	C ₁₀ H ₂₈ N ₂ Si ₃	Ber. 260.5	46.10	10.83	10.75
		Gef. 255	46.31	10.75	10.68
2g	C ₁₅ H ₃₀ N ₂ Si ₃	Ber. 322.6	55.83	9.37	8.68
		Gef. 308	55.81	9.43	8.50
2h	C ₂₀ H ₃₂ N ₂ Si ₃	Ber. 384.7	62.43	8.38	7.28
		Gef. 379	62.37	8.05	7.13
2i	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ Si ₃	Ber. 446.8	67.20	7.67	6.27
		Gef. 420	67.38	7.21	6.10
3a	C ₃₆ H ₄₀ N ₂ Si ₃	Ber. 585.0	73.91	6.89	4.79 ^{***)}
		Gef. 573	73.85	6.66	4.93
3b	C ₅₁ H ₄₆ N ₂ Si ₃	Ber. 771.2	79.42	6.01	3.61
		Gef. —	79.54	5.73	3.88

^{*)} Kryoskop. in Benzol. ^{**)} Si ber. 14.79, gef. 14.12. ^{***)} Si ber. 14.41, gef. 14.68.

Darstellung der N.N'-Bis-silyl-äthylendiamine 4a—c^{*)}: Äthylendiamin wurde mit den entsprechenden Triorganochlorsilanen (**a**: Trimethyl-, **b**: Dimethylphenyl-, **c**: Methylidiphenylchlorosilan) im molaren Verhältnis 3:2 in Hexan umgesetzt.

4a: Sdp.₁₂ 74°, n_D^{20} 1.4270, Ausb. 82.5%²⁾,

4b: Sdp._{0.02} 141°, n_D^{20} 1.5328, Ausb. 91%,

4c: Sdp._{0.03} 234°, Schmp. 82—84° (aus Hexan), Ausb. 88%.

Darstellung der N.N.N'-Tris-silyl-äthylendiamine 5a—f^{*)}: Entweder wurden nach bekannter Methode³⁾ die *Monolithium-N.N'-bis-silyl-äthylendiamine* mit den entsprechenden *Triorganochlorsilanen* umgesetzt oder *N.N'-Bis-trimethylsilyl-äthylendiamin (4a)* direkt mit Triorganosilanen in Gegenwart von NaH silyliert (Gl. (4)).

5a: Aus *Monolithium-N.N'-bis-trimethylsilyl-äthylendiamin* und *Trimethylchlorosilan*. Sdp._{0.1} 54°, n_D^{20} 1.4437, Ausb. 89%.

5b: Aus *N.N'-Bis-trimethylsilyl-äthylendiamin (4a)* und *Dimethylphenylsilan*. Sdp._{0.3} 101°, n_D^{20} 1.4904, Ausb. 70%.

5c: Aus **4a** und *Methylidiphenylsilan*. Sdp._{0.05} 137°, n_D^{20} 1.5333, Ausb. 91%.

5d: Aus **4a** und *Triphenylsilan*. Sdp._{0.03} 186°, Schmp. 117—119°, n_D^{20} 1.5638, Ausb. 63%.

5e: Aus *Monolithium-N.N'-bis-dimethylphenylsilyl-äthylendiamin* und *Dimethylphenylchlorosilan*. Sdp._{0.03} 180°, n_D^{20} 1.5538, Ausb. 51%.

5f: Aus *Monolithium-N.N'-bis-methylidiphenylsilyl-äthylendiamin* und *Methylidiphenylsilan*. Sdp._{0.03} 265—267°, Ausb. 43%.

Tab. 3. Analysen der Verbindungen **4b** und **c**, **5a—f** und **7**

Verbindung	Summenformel	Mol.-Gew.*)	C	H	N
4b	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ Si ₂	Ber. 328.6	65.79	8.59	8.52
		Gef. 312	65.71	8.30	8.87
4c	C ₂₈ H ₃₂ N ₂ Si ₂	Ber. 452.7	74.28	7.12	6.19
		Gef. 425	74.10	7.11	6.43
5a	C ₁₁ H ₃₂ N ₂ Si ₃	Ber. 276.6	47.76	11.66	10.13
		Gef. 283	47.51	11.73	10.08
5b	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ Si ₃	Ber. 338.7	56.73	10.12	8.27
		Gef. 324	56.44	9.75	9.00
5c	C ₂₁ H ₃₆ N ₂ Si ₃	Ber. 400.8	62.93	9.05	6.99
		Gef. 385	62.99	9.10	6.93
5d	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ Si ₃	Ber. 462.8	67.47	8.27	6.05
		Gef. 450	67.53	8.41	5.94
5e	C ₂₆ H ₃₈ N ₂ Si ₃	Ber. 462.8	67.47	8.27	6.05
		Gef. 436	67.10	8.41	5.87
5f	C ₄₁ H ₄₄ N ₂ Si ₃	Ber. 649.1	75.87	6.83	4.32
		Gef. 621	75.73	6.98	4.00
7	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ Si	Ber. 256.4	70.26	7.86	10.93
		Gef. 254	70.63	7.80	10.78

*) Kryoskop. in Benzol.

*) Die Analysen finden sich in Tab. 3.

N-Methyldiphenylsilyl-äthylendiamin (**7**)^{*)}: 29.7 g (150 mMol) *Methyldiphenylsilan* und 9.0 g (150 mMol) *Äthylendiamin* wurden auf 40° gebracht. Nach Abklingen der stürmischen Wasserstoffentwicklung fraktioniert man. Sdp._{0.02} 148–150°, n_D^{20} 1.5746, Ausb. 53%.

Erneute langsame Destillation von **7** ergibt **4c** (aus der Disproportionierung von **7**) mit 51% Ausb.

*Darstellung der 1.3-Bis-silyl-1.3-diaza-2-sila-cyclopentane 2f–i aus N.N.N'-Tris-silyl-äthylendiaminen 5**)*: In einem kleinen Kolben mit Rückflußkühler und Thermometer wurden die Verbindungen **5a–e** mit etwas *NaH* (10–20 mg) auf 200–245° erhitzt. Das freiwerdende *Methan* wurde volumetrisch bestimmt. Nach Beendigung der stürmischen Reaktionen wurden die Verbindungen durch Destillation gereinigt.

2f aus **5a**: Sdp._{0.03} 36°, n_D^{20} 1.4467, Ausb. 92.5%.

2g aus **5b**: Sdp._{0.03} 88°, n_D^{20} 1.4947, Ausb. 98.5%.

2h aus **5d**: Sdp._{0.005} 135–136°, n_D^{20} 1.5357, Ausb. 75–83%.

2i aus **5e**: Sdp._{0.05} 168°, n_D^{20} 1.5600, Ausb. 73%.

^{*)} Die Analysendaten der Verbindungen finden sich in der Tab. 3.

^{**)} Die Analysendaten der Verbindungen finden sich in Tab. 2.