

**200. Beiträge zur Chemie der Si-N- Bindung, XVI [1]
Umsilylierungen an 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-
-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan**

von **Walter Fink**

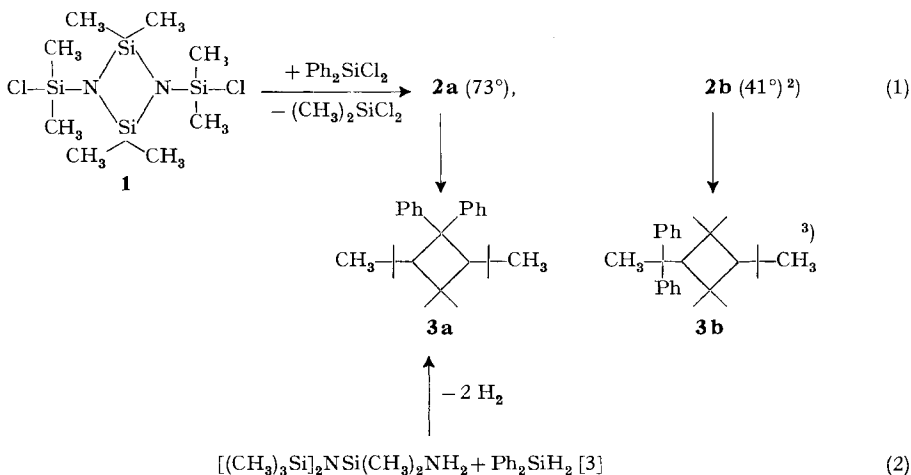
MONSANTO RESEARCH S.A., Eggbühlstrasse 36, 8050 Zürich

(4. VII. 67)

Zusammenfassung. Die Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan in den molaren Verhältnissen 1:1 bis 4:1 führt zu isomeren partiell und per-phenylierten 1,3-diorganochlor-funktionellen Cyclodisilazanen, die isoliert und identifiziert werden.

Während 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan (**1**) durch mancherlei Reaktionen leicht zu erhalten ist [1], sind phenylierte, an den 1,3-Silylgruppen chlorfunktionelle Cyclodisilazane (mit einer Ausnahme [2]¹⁾) unbekannt geblieben. Diese Verbindungen können – wie nachfolgend berichtet wird – direkt und in recht guten Ausbeuten aus **1** durch Umsilylieren mit Diphenyldichlorsilan gewonnen werden.

Je nach molarem Umsetzungsverhältnis von **1** zu Phenylchlorsilan (1:1 bis 1:4) werden in **1** eine, zwei, drei oder auch alle (CH₃)₂Si-Einheiten gegen (C₆H₅)₂Si-



¹⁾ In dieser XII. Mitt. dieser Reihe wurde u. a. über 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan berichtet, ohne auf dessen Darstellung einzugehen.

²⁾ Zahlenwerte in Klammern sind Schmelz- bzw. Siedepunkte.

³⁾ bedeutet das Cyclodisilazangerüst , ein freier Valenzstrich = CH₃; Ph = C₆H₅.

Gruppen ausgetauscht. Da Dimethylchlorsilyl- und Dimethylsila(ring)-Einheiten etwa gleich leicht ersetzt werden, treten in den Reaktionen von **1** mit einem bis drei Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan Stellungsisomere auf.

In der Reaktion von **1** mit einem Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan lassen sich zwei isomere Cyclodisilazane **2a** und **2b** (mit exocyclischer Diphenylchlorsilyl-Gruppe und mit Diphenylsila-Ringseinheit) voraussagen. Beide Isomere werden im Verhältnis 1:1 mit Ausbeuten über 80% gebildet. Durch Destillation können sie nicht getrennt, jedoch die einzelnen Verbindungen bis zu etwa 80% angereichert (**2b** siedet bei 0,005 Torr 10° höher als **2a**) und anschliessend durch mehrmalige Kristallisation gereinigt werden.

Die ¹H-Kernresonanzspektren der analytisch identischen Verbindungen zeigen, ausser den Multipletten der Phenylprotonen, in beiden Fällen die zwei Signale der verschiedenen Methylprotonen im erwarteten Flächenverhältnis 1:2. Da der Einfluss des Phenylrestes auf die chemische Verschiebung der Methylprotonen nicht abzuschätzen ist, lässt sich aus den spektroskopischen Ergebnissen keine eindeutige Zuordnung der Struktur für **2a** und **2b** durchführen.

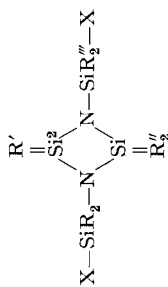
Die Methylierung der Isomeren führt zu **3a** und **3b**⁴⁾; diese unterscheiden sich durch die verschiedenen Intensitäten ihrer Methylprotonen charakteristisch voneinander (**3a**: 1:3; **3b**: 1:3:4) und erlauben somit eine eindeutige Aussage über die Struktur der Isomeren **2** (**2a**: 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-4,4-diphenyl-cyclodisilazan; **2b**: 1-Dimethylchlorsilyl-3-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan). **3a** ist ausserdem identisch mit einer nach Reaktion Gl. (2) dargestellten authentischen Probe.

Die physikalischen Daten und Analysen der Verbindungen finden sich in Tabelle 1, die Ergebnisse der ¹H-Kernresonanzspektren in Tabelle 2.

Von den drei Stellungsisomeren (**4a**, **4b** und **4c**), die aus der Reaktion von **1** mit zwei Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan erwartet werden, wurden zwei isoliert. Die hohe Ausbeute (86%) an beiden Isomeren lässt vermuten, dass das dritte nicht, oder in nur sehr geringen Mengen gebildet wird. Eines der Isomeren (44,7%) ist flüssig, das andere fällt (aus Hexan) in wunderschönen, gut ausgebildeten Kristallen an. Das flüssige Isomere besitzt im Protonenresonanzspektrum neben den Linien der Phenylprotonen zwei scharfe Signale verschiedener Methylprotonen mit Intensitäten von 1:1. Wir ordnen dieser Verbindung daher die Struktur des asym. 1-Dimethylchlorsilyl-3-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-4,4-diphenyl-cyclodisilazans (**4a**) zu. Wie erwartet ergibt die Methylierung von **4a** das Cyclodisilazan **5a** (Flächenverhältnis der Methylprotonen = 1:2:3). Das zweite, kristalline Isomere (40,7%), das sowohl in der Konstitution **4b** als auch **4c** vorliegen kann, wird zu **5** methyliert. Die Intensität von 1:2 der beiden gut aufgelösten Signale der Methylprotonen weist es als **5b** aus. Das kristalline, chlorfunktionelle Isomere vom Schmelzpunkt 139° ist demnach 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan (**4b**). Schmelzpunkt und spektroskopische Daten von **5b** sind ausserdem nicht identisch mit (von aus **4c** sich ableitendem) **5c**, das nach Reaktion Gl. (4) dargestellt wurde und im

⁴⁾ Das Chlor der Dimethylchlorsilylreste in Cyclodisilazanen, in denen ein oder auch zwei Ring-Siliciumatome phenylsubstituiert sind (Verbindungen **2a**, **4a** und **7b**), ist eigenartigerweise sehr viel schwerer mit Methylmagnesiumhalogenid zur Reaktion zu bringen als das von Diphenylchlorsilylresten in Verbindungen mit methylsubstituierten Ringen.

Tabelle 1. *Physikalische Daten und Analysen*^{a)} *der Verbindungen 2-8*



| Verb. Nr. | X | R | R' | R'' | R''' | Sdp./Torr | Smp. | Summenformel | Mol.-Gew. ^{b)} | C % | H % | Cl % | N % |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|--|-------------------------|-------|------|-------|------|
| 2a | Cl | CH ₃ | Ph | CH ₃ | CH ₃ | 134°/0,005 | 73° | C ₁₈ H ₈₈ Cl ₂ N ₂ Si ₄ | 455,7 | 47,44 | 6,19 | 15,56 | 6,15 |
| 2b | Cl | Ph | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 144°/0,005 | 41° | | 438 | 47,58 | 6,12 | 15,34 | 6,04 |
| 3a | CH ₃ | CH ₃ | Ph | CH ₃ | CH ₃ | 120°/0,03 | 51° | C ₂₀ H ₉₄ N ₂ Si ₄ | 447 | 47,04 | 6,27 | 15,42 | 6,09 |
| 3b | CH ₃ | Ph | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 124°/0,005 | - ^{c)} | | 414,8 | 57,90 | 8,26 | - | 6,75 |
| 4a | Cl | Ph | Ph | CH ₃ | CH ₃ | 218°/0,05 | - ^{d)} | C ₃₈ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ Si ₄ | 405 | 57,82 | 8,25 | - | 6,66 |
| 4b | Cl | Ph | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 218°/0,05 | 139° | | 411 | 57,75 | 8,22 | - | 6,71 |
| 5a | CH ₃ | Ph | Ph | CH ₃ | CH ₃ | - | 97° | C ₃₀ H ₃₈ N ₂ Si ₄ | 579,9 | 57,58 | 5,56 | 12,23 | 4,83 |
| 5b | CH ₃ | Ph | CH ₃ | CH ₃ | Ph | - | 144° | | 548 | 58,06 | 5,64 | 12,34 | 5,10 |
| 5c | CH ₃ | CH ₃ | Ph | Ph | CH ₃ | - | 260° | | 556 | 57,68 | 5,32 | 11,91 | 4,98 |
| 6a | Cl | Ph | Ph | CH ₃ | Ph | 282°/0,05 | 106° | C ₃₈ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ Si ₄ | 539,0 | 66,85 | 7,11 | - | 5,20 |
| 6b | Cl | Ph | Ph | Ph | CH ₃ | 282°/0,05 | 283° | | 525 | 66,71 | 7,13 | - | 5,20 |
| 7a | CH ₃ | Ph | Ph | CH ₃ | Ph | - | 150° | C ₄₀ H ₄₂ N ₂ Si ₄ | 527 | 66,82 | 7,05 | - | 5,17 |
| 7b | CH ₃ | Ph | Ph | Ph | CH ₃ | - | 215° | | 531 | 66,86 | 7,20 | - | 5,10 |
| 8 | Cl | Ph | Ph | Ph | Ph | - | 260° | C ₄₈ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ Si ₄ | 704,0 | 64,83 | 5,15 | 10,07 | 3,98 |
| | | | | | | | | | 698 | 64,64 | 5,04 | 10,07 | 3,78 |
| | | | | | | | | | 681 | 65,17 | 5,11 | 10,3 | 3,98 |
| | | | | | | | | | 663,2 | 72,45 | 6,38 | - | 4,22 |
| | | | | | | | | | 651 | 72,51 | 6,38 | - | 4,17 |
| | | | | | | | | | 648 | 72,55 | 6,45 | - | 4,24 |
| | | | | | | | | | 828,1 | 69,62 | 4,89 | 8,56 | 3,38 |
| | | | | | | | | | 798 | 69,54 | 4,85 | 8,53 | 3,55 |

a) ausgeführt vom mikroanalytischen Laboratorium ILSE BEERTZ, Kronach/Ofr., Deutschland

b) kryoskopisch in Benzol

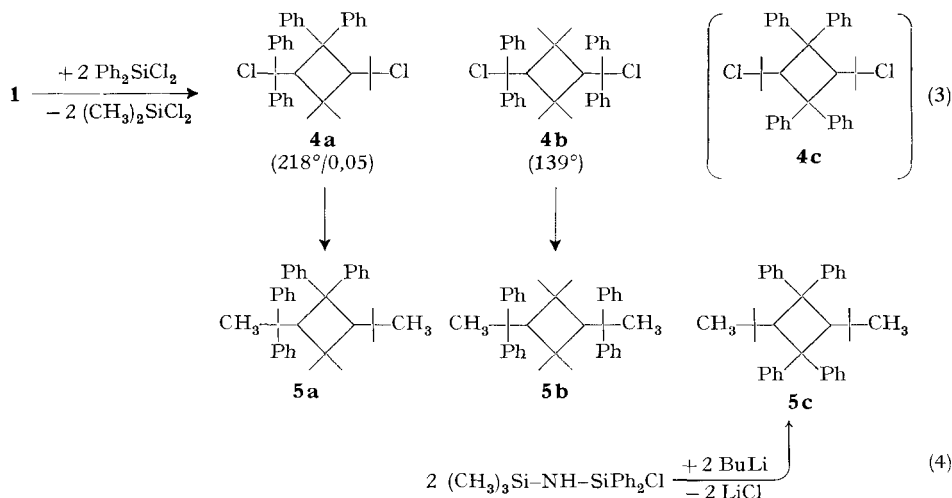
c) η^{20} 1,5210

d) η^{20} 1,5863

Tabelle 2. ^1H -Kernresonanzspektren (Si-CH_3) der Verbindungen 2–7^{a)}Chemische Verschiebung τ (ppm) und gefundene Intensitäten (eingeklammert)

| Zuordnung | 2a | 2b | 3a | 3b | 4a | 4b |
|-----------|----------|----------|-----------|----------|----------|------|
| 1-Si≡ | 9,81 (2) | – | 10,13 (3) | 9,43 (1) | – | – |
| 3-Si≡ | 9,81 (2) | 9,63 (1) | 10,13 (3) | 9,97 (3) | 9,61 (1) | – |
| 2-Si= | – | 9,77 (2) | – | 9,86 (4) | – | 9,92 |
| 4-Si= | 9,45 (1) | 9,77 (2) | 9,58 (1) | 9,86 (4) | 9,83 (1) | 9,92 |

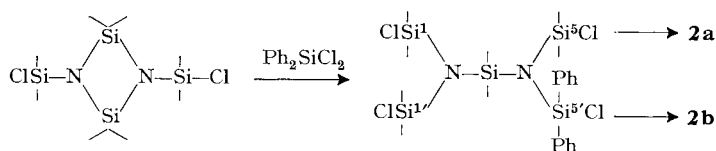
| Zuordnung | 5a | 5b | 5c | 6a | 6b | 7a | 7b |
|-----------|-----------|-----------|-------|------|------|-----------|----------|
| 1-Si≡ | 9,64 (1) | 9,45 (1) | 10,25 | – | 9,99 | 9,65 (1) | 9,83 (1) |
| 3-Si≡ | 10,12 (3) | 9,45 (1) | 10,25 | – | – | 9,65 (1) | 9,95 (3) |
| 2-Si= | – | 10,01 (2) | – | – | – | – | – |
| 4-Si= | 9,82 (2) | 10,01 (2) | – | 9,78 | – | 10,05 (2) | – |

a) Lösungsmittel: CDCl_3 ; Tetramethylsilan als innerer StandardSpektrum nur *ein* Signal der äquivalenten exocyclischen Trimethylsilylreste zeigt.

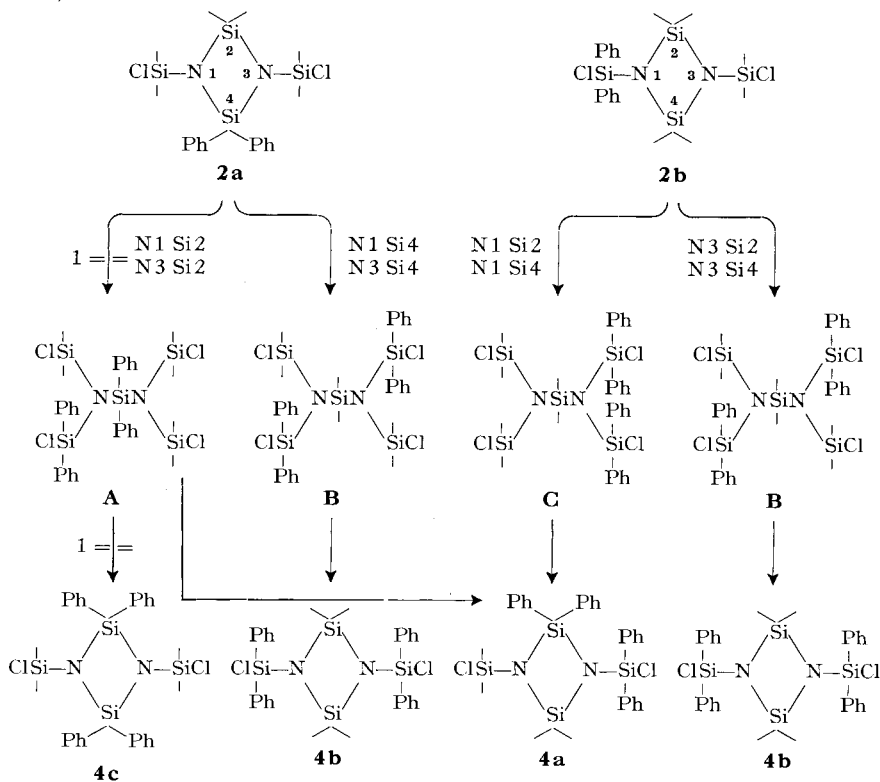
Die Bildung gleicher Mengen Isomerer **2a** und **2b** sowie das Fehlen des Isomeren **4c** in Reaktion Gl. (3) weist auf den möglichen Mechanismus der Umsilylierungsreaktionen hin.

Reaktion Gl. (1) fordert eine Reaktionszwischenstufe, aus der die Dimethylchlor-silyl- und Dimethylsila-Gruppen in **1** äquivalent, d. h. von Diphenyldichlorsilan gleich leicht zu verdrängen sein sollten. Dieses Intermediärprodukt dürfte das durch Ringsprengung gebildete 1,1',5-Tris-dimethylchlor-silyl-5'-diphenylchlor-silyl-3,3-dime-

thyl-trisilazan sein. Aus diesem bildet sich durch Abspaltung von Dimethyldichlorsilan zwischen den 1,5- oder 1',5-Dimethylchlorsilylresten das Isomere **2b**, zwischen den 1,1'-Dimethyl- und der 5'-Diphenyl-chlorsilyl-Gruppe das Isomere **2a**. Beide Reaktionen verlaufen offenbar gleich gut.

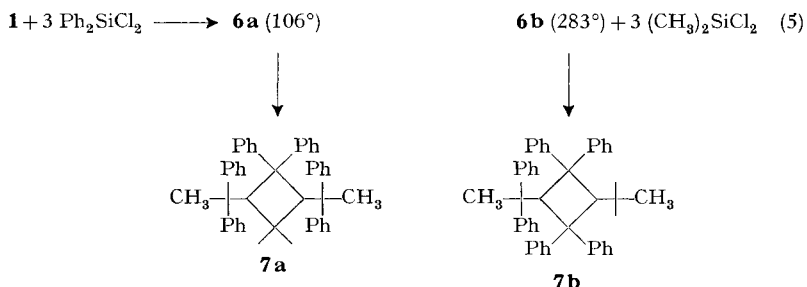


Bei Übertragung dieses Reaktionsschemas auf Reaktion Gl. (3) lässt sich voraussehen, dass ausgehend von **2a** und **2b** durch Ringspaltung mit dem zweiten Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan, die stellungsisomeren Trisilazane **A** und **B** (aus **2a**) und **B** und **C** (aus **2b**) auftreten. Welches Isomere gebildet wird, hängt davon ab, an welcher Si-N-Bindung in **2a** und **2b** der Angriff des Diphenyldichlorsilans erfolgt (vgl. Reaktionsschema).



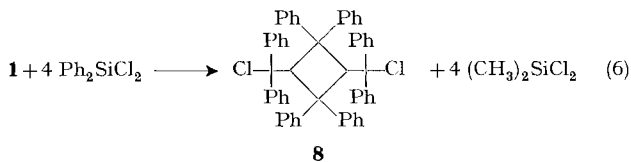
Der Ringschluss aus den Trisilazanen führt zu **4a** und **4b**. Das Nichtauftreten von **4c** deutet darauf hin, dass das Trisilazan **A** nicht gebildet wird, d. h. dass die Ringspaltung an **2a** offenbar leichter an der N-SiPh₂ als an der N-Si(CH₃)₂-Bindung erfolgt.

Aus dem Gemisch, bestehend aus wenig **4a**, **4b**, etwas **8** und 86% des Isomerenpaares **6a** und **6b**, das man aus der Reaktion von **1** mit drei Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan (Gl. 5) erhält, lassen sich die Isomeren **6**, die gleiche Siedepunkte besitzen, destillativ abtrennen. Durch Kristallisation werden beide Isomere rein isoliert. Während sich **6a** aus Petroläther innert weniger Tage in lichtbrechenden grossen und regulären Kristallen abscheidet, kristallisiert **6b** aus dem eingengten Filtrat von **6a** erst nach mehreren Monaten in Form mikrokristalliner, unscheinbarer Nadelchen.



Die konstitutionelle Sicherung erfolgte, wie schon bei den niederphenylierten Verbindungen, durch Überführung von **6a** und **6b** in die methylierten 4-gliedrigen Ringe **7a** und **7b**, die sich durch unterschiedliche Protonenintensitäten der Methylgruppen von 1:1 bei **7a** und 1:3 bei **7b** deutlich voneinander unterscheiden. **6a** besitzt demnach die Struktur eines 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2-dimethyl-4,4-diphenyl-cyclodisilazans; **6b** ist 1-Dimethylchlorsilyl-3-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan.

Die Umsilylierung von **1** mit vier Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan (Reaktion Gl. 6) führt in einer nach Bildung der Isomeren **6** sehr langsam werdenden Reaktion vor allem zu 1,3-Bis-diphenylchlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetraphenyl-cyclodisilazan (**8**). Die Verbindung kristallisiert aus *n*-Octan in gutausgebildeten langen Nadeln, aus Hexan/Benzol in Rhomben.



Wie **1** [**1**] lassen sich auch **8** und andere 1,3-Bis-diorganochlorsilylierte Cyclodisilazane aus 1,3-Dichlortetraorgano-disilazanen (soweit diese sym. substituiert sind) durch Eliminierung von HCl in ansprechenden Ausbeuten darstellen.

Die Umsilylierungsreaktionen beschränken sich nicht auf Diphenyldichlorsilan als Reaktionspartner. Andere Chlorsilane reagieren analog. Isoliert werden z. B. aus der Reaktion von **1** mit zwei Mol-Äqu. Phenyltrichlorsilan: 1,3-Bis-phenyldichlorsilyl-1,3-diaza-2,2,4,4-tetramethyl-cyclodisilazan [Sdp. 225°/12 Torr, Smp. 102° (aus Petroläther)], 1-Phenyldichlorsilyl-3-dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2-phenyl-2-chlor-4,4-dimethyl-cyclodisilazan [Sdp. 132°/0,005 Torr, n_D^{20} 1,5485] und 1,3-Bis-dimethylchlorsilyl-1,3-diaza-2-phenyl-2-chlor-4,4-dimethyl-cyclodisilazan [Sdp. 170°/12 Torr, n_D^{20} 1,5046]. Die beiden letzten Verbindungen zeigen im Kernresonanzspektrum für

die verschiedenen Methylgruppen je *zwei* Signale mit chemischen Verschiebungen von 9,4, 9,45, 9,62 und 9,70 (1:1:1:1), bzw. 9,41, 9,44, 9,63 und 9,73 τ (1:1:2:2) (in CDCl_3 gegen Tetramethylsilan).

Experimenteller Teil⁵⁾

Man bringt die Reaktionspartner auf die angegebene Temperatur und destilliert sich bildendes Dimethyldichlorsilan im Stickstoffstrom über eine auf 70° gehaltene Kolonne mit aufgesetzter kleiner Destillationsbrücke in die mit Eis gekühlte gradierte Vorlage. Nach Auffangen der berechneten Menge Dimethyldichlorsilan wird die Destillation abgebrochen und der Versuch aufgearbeitet.

Umsetzung von 1 mit einem Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan (Reaktion Gl. 1). 199 g (0,6 Mol) **1** werden mit 152 g (0,6 Mol) Diphenyldichlorsilan so lange gekocht, bis 77,5 g Dimethyldichlorsilan überdestilliert sind (3–5 Std.). Die Endtemperatur erreicht etwa 295°. Das Reaktionsprodukt wird mit Petroläther (45°) versetzt, durchgerührt und zwei Tage sich selbst überlassen. Die abgetrennten Kristalle werden abfiltriert (20,3 g Gemisch aus sehr wenig **8** sowie **4b** und **6a**). Zur Isolierung von **2a** und **2b** wird das Gemisch nach Entfernen des Lösungsmittels über eine geheizte VIGREUX-Kolonne (135 cm) mit automatischem Rücklaufteiler destilliert, wobei die einzelnen Isomeren bis zu 80% angereichert werden. Aus diesen angereicherten Fraktionen (Siedebereiche: 130–136° und 136–145°/0,005 Torr) lassen sich **2a** und **2b** durch sorgfältige Kristallisation (z. T. bei 0–10°) rein isolieren. Die Ausbeute an **2a** und **2b** beträgt 241 g (88,4%).

Umsetzung von 1 mit zwei Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan (Reaktion Gl. 3). 66,2 g (0,2 Mol) **1** kocht man 6–7 Std. mit 101 g (0,4 Mol) Diphenyldichlorsilan. Dabei destillieren 48,5 g (94,2%) Dimethyldichlorsilan in die Vorlage und es wird eine Endtemperatur von 355° erreicht. Das Reaktionsprodukt – aus dem sich beim Versetzen mit Hexan nur minime Mengen **8** abscheiden – wird destilliert. Neben geringen Mengen Diphenyldichlorsilan (als Vorlauf) werden erhalten: Im Siedebereich 140–150°/0,05 Torr 10,2 g der Isomeren **2a** und **2b** und zwischen 218 und 228°/0,05 Torr 99,5 g (86,5%) vom Isomerengemisch **4a** und **4b**. Zur Auftrennung der Isomeren wird die letztere Fraktion 4–5 Std. bei Raumtemperatur mit Hexan durchgerührt. Dabei kristallisieren 46,3 g **4b** aus. Es wird abfiltriert und aus Hexan (oder Cyclohexan) rekristallisiert.

Zur Isolierung von **4a** wird das Filtrat stark eingeeengt, nach mehrtägigem Stehen von geringen Mengen **4b** abgetrennt und nach Entfernen des Hexans **4a** destilliert: man erhält 51,3 g.

Umsetzung von 1 mit drei Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan (Reaktion Gl. 5). 66,2 g (0,2 Mol) **1** und 152 g (0,6 Mol) Diphenyldichlorsilan werden etwa 20 Std. gekocht. Die Temperatur steigt dabei auf 390–400°. 76,2 g (98,6%) Dimethyldichlorsilan werden abdestilliert. Das flüssige Reaktionsprodukt wird mit Hexan versetzt und kräftig durchgerührt. Nach eintägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Kristalle (7,8 g **8**) abgetrennt. Das Filtrat befreit man vom Hexan und destilliert den Rückstand. Neben einem unbedeutenden Vorlauf werden erhalten: 9,7 g der Verbindungen **4a** und **4b** (Sdp. \sim 223°/0,005 Torr) und 121,8 g (86,3%) der Isomeren **6a** und **6b**, die bei 280 bis 284°/0,005 Torr überdestillieren.

Das Gemisch von **6a** und **6b** wird in Petroläther (45°) gelöst. Nach 2–3 Tagen hat sich **6a** in grossen, regulären und glänzenden Kristallen ausgeschieden (64% des Isomerengemisches). **6a** wird abfiltriert und aus Petroläther umgelöst. Aus dem Filtrat scheidet sich nach 4–5 Tagen **6b** ab; es wird aus Hexan rekristallisiert.

Umsetzung von 1 mit vier Mol-Äqu. Diphenyldichlorsilan (Reaktion Gl. 6). 99,5 g (0,3 Mol) **1** und 304 g (1,2 Mol) Diphenyldichlorsilan werden im Laufe von 25–30 Std. bis auf 400° erhitzt. Dabei werden 146,5 g (94,8%) Dimethyldichlorsilan frei. Das Reaktionsgut löst man in Hexan, rührt zwei Std. kräftig durch und trennt **8** (191 g entspr. 76,9%) ab. Die Verbindung wird aus Octan oder Hexan/Benzol rekristallisiert. Im Filtrat von **8** finden sich 45,8 g der Isomeren **6a** und **6b**.

Die Methylierung der Isomeren 2a, b, 4a, b und 6a, b. Die Verbindungen (etwa 15 bis 20 g) werden mit der fünffachen Menge des zur völligen Methylierung nötigen Methylmagnesiumhalogenids sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt, der Überschuss an GRIGNARD-Reagens durch Zu-

⁵⁾ Herrn A. WENGER danke ich für seine Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche, Herrn F. BANGERTER für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

gabe von Trimethylchlorsilan inaktiviert und Lösungsmittel, Trimethylchlorsilan und Tetramethylsilan im Hochvakuum vollständig abdestilliert. Der Kolbenrückstand wird portionsweise in eine Mischung Wasser/Cyclohexan (1:1) eingetragen und die methylierten Verbindungen **3a, b**, **5a, b** und **7a, b** mit Cyclohexan ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels werden sie aus Cyclohexan (**7a** und **7b**), Hexan (**5b**) oder (tiefsiedendem) Petroläther (**3a** und **5a**) umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen in allen Fällen zwischen 85 und 93%.

Darstellung von 5c. 46,0 g (0,15 Mol) 1,1-Diphenyl-1-chlor-3,3,3-trimethyl-1,3-disilazan (Sdp. 133°/0,01 Torr, n_D^{20} 1,5488), gelöst in 100 ml Xylol, werden mit 0,15 Mol Butyllithium bei 0° zur Reaktion gebracht. Nach einer Std. Rühren bei dieser Temperatur wird eine Std. unter Rückfluss gekocht; LiCl wird abgetrennt und nach vollständigem Entfernen des Xylols das verbleibende Kristallinat aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 32 g (79%).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XV. Mitt.: W. FINK, Helv. 57, 1011 (1968).
 [2] XII. Mitt.: W. FINK, Helv. 57, 954 (1968).
 [3] W. FINK, Helv. 49, 1408 (1966).

201. Massenspektrometrie und ihre Anwendung auf strukturelle und stereochemische Probleme CLXVII¹⁾ Langkettige Wasserstoffverschiebung in der Massenspektrometrie²⁾

von R. Brandt³⁾ und Carl Djerassi

Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, California 94 305

(30. VII. 68)

Summary. The mass spectral fragmentation behavior of various α -substituted tetrahydrofuran derivatives and their deuterium labeled analogs has been examined. It was established that the ester and hydroxy derivatives undergo ring fragmentation associated with long range hydrogen transfer. The mass spectra of the deuterium labeled samples provided evidence that direct hydrogen transfer takes place from positions as far as thirteen or more carbon atoms away from the oxygen function in preference to the McLafferty rearrangement. Examination of the spectra of the deuterium labeled derivatives shed further light on the mechanism of the loss of water from the molecular ion and various fragment ions.

Im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von Nystatin, einer fungiziden Droge aus *Streptomyces noursei* [2], wurden eine Reihe Tetrahydrofurane und Tetrahydropyrane isoliert [3], deren Strukturen weitgehend mit Hilfe der Massenspektrometrie aufgeklärt werden konnten. Die charakteristische Fragmentierung von Tetra-



1a R = R' = CH₃(CH₂)₂

1b R = R' = CH₃(CH₂)₅

2 R = Alkyl

R' = (CH₂)₅COOCH₃

¹⁾ Mitt. CLXVI, s. [1].

²⁾ Wir danken den National Institutes of Health (Grant Nr. CA-07195-05), US Public Health Service, für finanzielle Unterstützung.

³⁾ Postdoctoral fellow, Stanford University 1967–1968.