

# Zur Darstellung von 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-2,4,7-trioxa-cycloheptan (1) und 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disila-2,4,8-trioxa-cyclooctan (2)

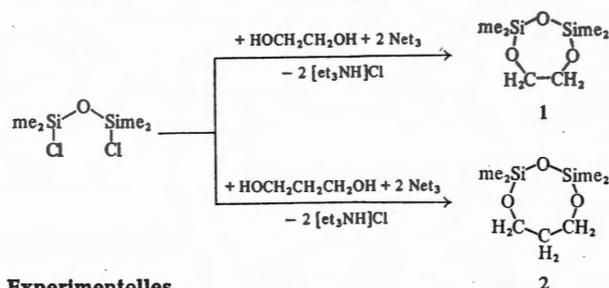
Von S. M. Saad und Reinhold Tacke\*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

Während die Silylierung von Polyalkoholen mit Trimethylchlorosilan bzw. Hexamethyldisilazan gut bekannt und bereits zu einem wichtigen Verfahren zur gaschromatographischen Analytik solcher Verbindungen geworden ist, sind bis jetzt nur wenige Silylierungs-Reaktionen mit ditunktionellen Reagentien beschrieben worden. Derartige Umsetzungen können sowohl zu cyclischen als auch polymeren Produkten führen.

Durch die Reaktion von Glykolen mit  $\text{me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{me}_2\text{Si}(\text{Oet})_2$  bzw.  $[(\text{etO})\text{me}_2\text{Si}]_2\text{O}$  wurde bereits eine ganze Reihe von Ring-Verbindungen zugänglich gemacht [1]. Auch durch gezielte Umsetzung von  $(\text{Clme}_2\text{Si})_2\text{NR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) mit  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  in Gegenwart von  $\text{Net}_3$  wurden cyclische Produkte erhalten [2].

Im folgenden wird über zwei neuartige Ring-Verbindungen (1 und 2) berichtet, die durch Umsetzung von  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n = 2, 3$ ) mit  $(\text{Clme}_2\text{Si})_2\text{O}$  in Gegenwart von  $\text{Net}_3$  dargestellt wurden. Diese Arbeit steht in Zusammenhang mit Untersuchungen [3], deren Gegenstand die Silylierung von Cellulose mit  $(\text{Clme}_2\text{Si})_2\text{O}$  ist.



## Experimentelles

**Darstellung von 1:** Zu einer Lösung von 40,6 g (0,2 mol)  $(\text{Clme}_2\text{Si})_2\text{O}$  und 40,5 g (0,4 mol)  $\text{Net}_3$  in 1200 ml THF tropft man bei  $-20^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren langsam (ca. 60 min) eine Lösung von 12,4 g (0,2 mol) Äthylenglykol in 200 ml THF, läßt auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmen, rührt 12 h bei dieser Temp. weiter, filtriert vom ausgefallenen  $[\text{et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ , zieht das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$  im Vakuum (ca. 15 Torr) ab, nimmt den Rückstand in 200 ml Petroläther ( $40/65^\circ\text{C}$ ) auf und filtriert vom erneut ausgefallenen  $[\text{et}_3\text{NH}]\text{Cl}$  über eine Schicht von wasserfr.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Anschließend zieht man das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$  und ca. 15 Torr ab und destilliert bei 1–2 Torr (Olbad:  $30\text{--}40^\circ\text{C}$ ; Kühlflüssigkeit und Vorlage:  $-15^\circ\text{C}$ ). In die Vorlage kondensieren 13,5 g (36,2%) von fast reinem 1. Durch eine weitere Vakuumdestillation bei etwas höherem Druck erhält man analysenreines 1 (Sdp.  $42^\circ\text{C}/11$  Torr).

**Darstellung von 2:** Analog wie bei 1 mit 40,6 g  $(\text{Clme}_2\text{Si})_2\text{O}$ , 15,2 g 1,3-Propanediol und 40,5 g  $\text{Net}_3$ . Bei 0,1 Torr (Olbad  $55\text{--}60^\circ\text{C}$ ) werden aus dem Rohprodukt 10 g (24,2%) von fast reinem 2 herausdestilliert. Durch eine weitere Destillation bei 0,1 Torr erhält man analysenreines 2 (Sdp.  $27^\circ\text{C}/0,1$  Torr).

## Physikalische und chemische Eigenschaften sowie Strukturermittlung von 1 und 2

1 und 2 sind wasserklare, farblose Flüssigkeiten, die sich gut in den gängigen organischen Solventien lösen.

\* Dr. R. Tacke, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig.

Dr. S. M. Saad, zur Zeit: King Abdulaziz University, Faculty of Education, Chemistry Department, Mecca, Saudi-Arabia.

Tabelle 1. Physikalische Daten und Molrefraktionen.

	Sdp. ( $^\circ\text{C}$ )	(Torr)	$n_D^{20}$	$n_D^{25}$	MR <sub>L</sub>		MR <sub>E</sub>	
					ber.	gef.	ber.	gef.
1	42	11	1,4105	0,9927	48,53	48,06	272,2	271,3
2	27	0,1	1,4152	0,9811	53,17	52,70	292,8	292,1

Tabelle 2. Elementaranalytische Daten.

Summenformel	% C		% H		% Si	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}_2$	37,46	37,36	8,38	8,23	29,20	28,25
2 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Si}_2$	40,74	40,04	8,79	8,89	27,22	26,41

Tabelle 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Chemische Verschiebung in  $\delta$  (ppm), Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Lock extern:  $\text{H}_2\text{O}$ , Standard intern: TMS.

	$\delta^1\text{H}$	Multiplizität	relative Intensität	Zuordnung
1	0,10	S	12	$\text{SiCH}_3$
	3,82	S	4	$\text{OCH}_2\text{C}$
2	0,11	S	12	$\text{SiCH}_3$
	1,69	Q	2	$\text{CCH}_2\text{C}$
	3,84	T	4	$\text{OCH}_2\text{C}$

Sie sind beide hydrolyseempfindlich und neigen zur Ausbildung hochmolekularer Produkte (besonders 2), wenn man sie bei etwas höheren Drücken im Vakuum destilliert. Zur Isolierung von 1 und 2 ist es daher notwendig, die Verbindungen unter schonenden Bedingungen in eine gekühlte Vorlage zu kondensieren (s. Darstellung). Im Massenspektrometer konnten in größeren Mengen hochmolekulare Produkte nachgewiesen werden, wenn analysenreines 1 und 2 zur Messung gebracht wurde. Eine weitere Untersuchung dieses Phänomens erscheint sinnvoll und lohnenswert.

Zur Strukturermittlung von 1 und 2 wurden Elementaranalysen (Tabelle 2) und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 3) herangezogen. Die physikalischen Daten finden sich in Tabelle 1.

## Schrifttum

1. R. H. Krieble u. C. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 2689.
2. U. Wannagat, P. Geymayer u. E. Bogusch, Mh. Chem. 96 (1965) 585.
3. S. M. Saad, Indian Text. J. 86 (1976) 108.

Eingegangen am 25. März 1977

## Templat-Synthese von 6,14-Dialkyl-4,12-dihydro-dipyrzolo[b.1] 4,8,12,16-tetraaza[14]annulenen

Von Elmar Lorch und Eberhard Breitmaier\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn

Die katalytische Wirksamkeit synthetischer  $\text{N}_4$ -Chelate ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [1]. Auch die Synthese neuer makrocyclischer  $\text{N}_4$ -Liganden wurde beschrieben. Makroheterocyclen vom Typ der Tetraaza[14]-annulene entstehen z. B. sowohl als freie Liganden als auch in Form ihrer Chelate, letztere durch Templat-Reaktion [2a–e]. Allerdings gelang bisher nicht die Darstellung des unsubstituierten Tetraaza[14]annulens. Jedoch wurden benzo- und pyrido-kondensierte Derivate beschrieben [2].

\* Dipl.-Chem. E. Lorch und Prof. Dr. E. Breitmaier, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn.