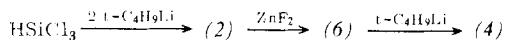


Trotz guter Ausbeuten an (4) und (5a) ist die angegebene Reaktionsfolge unwirtschaftlich in bezug auf die Organolithium-Komponente und erfordert aufwendige Trennoperationen. Als Alternative, die diese Schwierigkeiten vermeidet und zugleich die erhöhte Reaktivität von Hydrogensilanen nutzt, bietet sich ein von Trichlorsilan ausgehender Syntheseweg an. Während zur Bildung von (1) aus  $\text{SiCl}_4$  zwei Reaktionsschritte und Temperaturen um  $70^\circ\text{C}$  erforderlich sind<sup>[5]</sup>, ergibt  $\text{HSiCl}_3$  mit tert.-Butyllithium ohne Erhitzen sofort das Disubstitutionsprodukt (2). Dieses lässt sich mit Zinkfluorid glatt zu (6) fluorieren, das sich mit weiterem tert.-Butyllithium schneller als (3) zu reinem (4) umsetzt.



Der Elektronendruck der neun  $\beta$ -ständigen Methylgruppen auf die Si—H-Bindung in (4) äußert sich nicht nur in  $\nu(\text{SiH})$ , das mit  $2078 \text{ cm}^{-1}$  den bisher niedrigsten Wert aller Organomonosilane aufweist, sondern auch im Verhalten gegenüber Elektrophilen. Mit Halogenen bilden sich trotz der sterischen Erschwerung teilweise schon bei tiefer Temperatur die entsprechenden Tri-tert.-butylhalogensilane (5b) bis (5d).

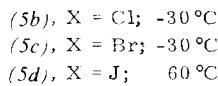
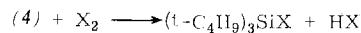


Tabelle 1. Dargestellte Di- und Tri-tert.-butylsilane.

Verbindung	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) $\delta$ [ppm]
$\text{tBu}_2\text{SiHCl}$ (2)		168	1.08 (s, $\text{CH}_3$ ) 4.23 (s, $\text{SiH}$ )
$\text{tBu}_2\text{SiHF}$ (6)		129.5	1.05 (s, $\text{CH}_3$ ) 4.17 (d, $\text{SiH}$ ) [a]
$\text{tBu}_2\text{SiF}_2$ (3)		129	1.06
$\text{tBu}_3\text{SiH}$ (4)	33–34	145/100	1.11 (s, $\text{CH}_3$ ) 3.37 (s, $\text{SiH}$ )
$\text{tBu}_3\text{SiCl}$ (5b)	116–118		1.19
$\text{tBu}_3\text{SiBr}$ (5c)	165–168		1.20
$\text{tBu}_3\text{SiJ}$ (5d)	221		1.24

[a]  $J_{\text{HF}} = 48 \text{ Hz}$ .

Die Konstitution der Tri-tert.-butylsilane ist durch Elementaranalyse, Massen- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert.

#### Tri-tert.-butylsilan (4):

Zu 21 g (0.13 mol) (6) gibt man unter Argon 120 ml einer Lösung von 0.15 mol tert.-Butyllithium in Pentan, das langsam bei Zugabe von 120 ml Heptan abdestilliert wird. Das Reaktionsgemisch wird 100 h unter Röhren und Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Heptans werden alle bis  $70^\circ\text{C}/0.5$  Torr flüchtigen Produkte vom ausgefallenen  $\text{LiF}$  abgezogen. Fraktionierende Destillation (Spaltrohrkolonne) ergibt 18 g (70 %) (4),  $K_p = 145^\circ\text{C}/100$  Torr, das zu farblosen Kristallen,  $\text{Fp} = 33\text{--}34^\circ\text{C}$ , erstarrt.

Analog werden aus 20 g (0.11 mol) (3) und 0.22 mol tert.-Butyllithium 17 g eines 4:1-Gemisches von (4) und (5a) erhalten, aus dem sich 12 g reines (4) isolieren lassen.

Eingegangen am 27. Mai 1975 [Z 264]

#### CAS-Registry-Nummern:

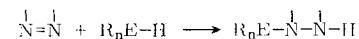
(1): 18395-90-9 / (2): 56310-18-0 / (3): 558-63-4 / (4): 18159-55-2 / (5a): 56348-27-7 / (5b): 56348-24-4 / (5c): 56348-25-5 / (5d): 56348-26-6 / (6): 56348-23-3.

- [1] Silicium-Verbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen. 3. Mitteilung. Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Düsseldorf, 8. April 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 2. Mitteilung: M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Hägele u. W. Peters, J. Organometal. Chem. 90, 145 (1975).
- [2] G. D. Mendenhall, D. Griller u. K. U. Ingold, Chem. Br. 10, 248 (1974).
- [3] Übersicht: R. J. P. Corru u. M. Henner, J. Organometal. Chem. 74, 1 (1974).
- [4] L. J. Tyler, L. H. Sommer u. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 69, 981 (1947).
- [5] L. J. Tyler, L. H. Sommer u. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2876 (1948).
- [6] Anmerkung bei der Korrektur (8. 8. 1975): Tri-tert.-butylsilan (4) wurde inzwischen auch aus der Reaktion von  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$  mit  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 10% Ausbeute isoliert, als unbeabsichtigt das Lösungsmittel Cyclohexan verdampfte: E. M. Dexheimer u. L. Spialter, Tetrahedron Lett. 1975, 1771.

#### Addition von P—H-, As—H- und Sb—H-Funktionen an eine N=N-Doppelbindung<sup>[1]</sup>

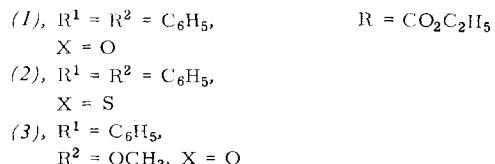
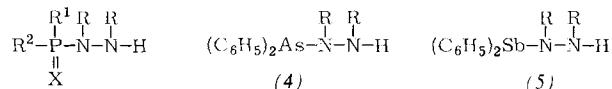
Von Karl-Heinz Linke und Wilfried Brandt<sup>[\*]</sup>

Die Addition von Element-Wasserstoff-Funktionen an Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen ermöglicht die Synthese elementsubstituierter Hydrazine<sup>[2]</sup>:



Mit E = Element der V. Hauptgruppe waren derartige Reaktionen bisher nur vom Stickstoff<sup>[3]</sup> und in einem Fall vom Phosphor (Addition von Phosphorigsäurediäthylester an Azo-dicarbonsäurediäthylester) bekannt<sup>[4]</sup>.

Es ist uns jetzt gelungen, auch die P—H-Funktion von Diphenylphosphinigsäure, Diphenylthiophosphinigsäure sowie Phenylphosphonigsäuremonomethylester, die As—H-Funktion von Diphenylarsan und die Sb—H-Funktion von Diphenylstibian an die N=N-Doppelbindung des Azoesters unter Bildung der substituierten Hydrazine (1) bis (5) zu addieren:



Die Reaktionspartner (Molverhältnis 1:1) werden in Benzol, Methylenchlorid oder Diäthyläther bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei man zur Vermeidung von Redoxreaktionen die Lösung des Azoesters, der auch als Oxidationsmittel fungieren kann, zur Lösung der Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindung tropft. Die Empfindlichkeit des Arsans und Stibans sowie der As- und Sb-substituierten Hydrazine gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit erfordert inerte Bedingungen in einer geschlossenen Apparatur. Die Umsetzung des Stibans

[\*] Prof. Dr. K.-H. Linke und Dipl.-Chem. W. Brandt  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln 41, Greinstraße 6

muß wegen seiner Lichtempfindlichkeit zusätzlich im Dunkeln vorgenommen werden. Die Addition des Phenylphosphonigsäuremonomethylesters gelang nur bei basischer Katalyse durch sein Natriumsalz, wobei Erhitzen der Reaktionslösung die Umsetzung erheblich beschleunigte. Der Reaktionsverlauf legt in allen Fällen einen polaren Mechanismus nahe.

Die Produkte (1) bis (4) konnten als farblose kristalline Verbindungen isoliert und durch ihre IR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Sie sind in den üblichen polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die Verbindung (5) wurde lediglich durch ihr Massenspektrum identifiziert, da sie bisher nur im Gemisch mit den Nebenprodukten Tetraphenyldistibani und Hydrazin-1,2-dicarbonsäurediäthylester erhalten werden konnte.

(1): Ausbeute 92.2%; Stäbchen aus Methylenchlorid/Petroläther,  $F_p = 176\text{--}178^\circ\text{C}$ . (2): Ausbeute 97%; büschelförmige Kristalle aus Methylenchlorid/Petroläther,  $F_p = 107$  bis  $108^\circ\text{C}$ . (3): Ausbeute 77.5%; scherenförmige Kristalle aus Methylenchlorid/Petroläther,  $F_p = 108\text{--}110^\circ\text{C}$ . (4): Ausbeute 96.5%; feinkristallin,  $F_p = 73\text{--}76^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 28. Mai 1975 [Z 265]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55905-00-5 / (2): 55905-01-6 / (3): 55905-02-7 / (4): 55905-03-8 /

(5): 55905-04-9 / Azodicarbonsäurediäthylester: 1972-28-7 /

Diphenylphosphonigsäure: 24630-80-6 / Diphenylthiophosphonigsäure:

55905-05-0 / Phenylphosphonigsäuremonomethylester: 7162-15-4 /

Diphenylsarsan: 829-83-4 / Diphenylstibani: 5865-81-6.

- [1] 50. Mitteilung zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, 49. Mitteilung: K.-H. Linke u. H. G. Kalker, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, *Chem. Ber.* **106**, 3438 (1973); K.-H. Linke, W. Brandt u. H. J. Göhausen, *ibid.* **106**, 707 (1973).
- [3] O. Diels u. M. Paquin, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **46**, 2000 (1913); K.-H. Linke u. H. J. Göhausen, *Chem. Ber.* **104**, 301 (1971).
- [4] D. C. Morrison, *J. Org. Chem.* **23**, 1072 (1958).

## Aufbau des Naphtholgerüsts aus Pentacarbonyl-[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) und Tolan

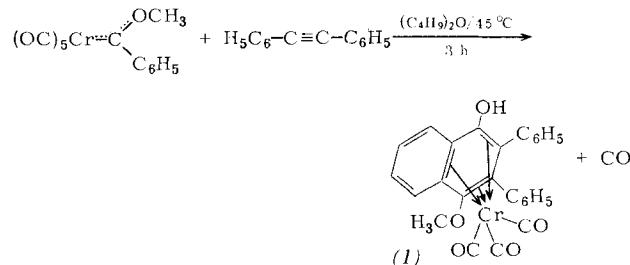
Von Karl Heinz Dötz<sup>[\*]</sup>

Die [2+1]-Cycloaddition von Carbenen an Alkene und Alkine ist als präparativ nutzbare Reaktion wohlbekannt<sup>[1]</sup>. Die Umsetzung mit Alkenen gelingt auch im Falle von Carbenen, die an ein Metallcarbonylfragment koordiniert sind<sup>[2]</sup>. Dieser Komplextyp,  $(\text{CO})_5\text{M}[\text{C}(\text{OR})\text{R}']$  (z. B.  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{R} = \text{Alkyl}$ ,  $\text{R}' = \text{Aryl}$ )<sup>[3]</sup>, zeigt jedoch gegenüber Alkinen ein überraschendes Verhalten.

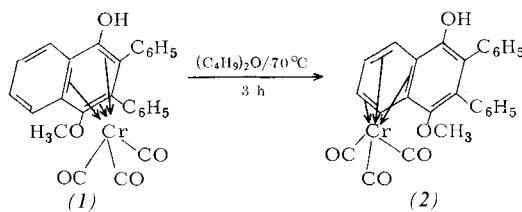
Bei der Reaktion von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) mit Tolan läßt sich ein rotes Produkt isolieren, dem aufgrund von Elementaranalyse und massenspektroskopisch bestimmtem Molekulargewicht die Summenformel  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$  zukommt. Spektroskopische Daten sowie der durch Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig zu 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon führende oxidative Abbau kennzeichnen diese Verbindung als Tricarbonyl(2,3-diphenyl-4-methoxy-1-naphthol)chrom(0) (1).

<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch läßt sich indirekt ermitteln, wie der neu aufgebaute Ligand an das Metall koordiniert ist. Von den vier zur  $\pi$ -Komplexbildung befähigten aromatischen Ringen trägt nur die persubstituierte Naphthalinhälfte keine Wasserstoffatome. Aus dem Fehlen einer für Protonen eines

an  $(\text{CO})_5\text{Cr}$  koordinierten Benzolrings charakteristischen Hochfeldverschiebung ist für das Reaktionsprodukt die Struktur (1) zu folgern. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, daß sich (1) in Lösung beim Erwärmen vollständig in das



Isomer (2) umlagert, das auch bei der Cyclisierungsreaktion unter entsprechenden Bedingungen als Hauptprodukt isoliert werden kann. (2) zeigt die Resonanzen für die ein Pseudo-AA'BB'-System bildenden Protonen der nun an das Metall gebundenen Naphthalinhälfte in dem zu erwartenden Bereich.



Das IR-Spektrum (in  $\text{CS}_2$ ) von (1) weist im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei Banden bei 1953 sst, 1887 sst und 1869 sst  $\text{cm}^{-1}$  auf, wie sie für Tricarbonylchrom(0)-Komplexe kondensierter Aromaten zu erwarten sind<sup>[4]</sup>. Die gleichen Banden des Isomers (2) erscheinen bei 1963 sst, 1896 sst und 1885 sst  $\text{cm}^{-1}$ . Daher ist dem Naphthol-Liganden in (1) ein größeres Donor-Acceptor-Verhältnis zuzuschreiben.

Für die überraschende Bildung des Komplexes (1) kommen zwei Wege in Frage:

1. Die Zersetzung des Carbenkomplexes liefert aus dem Carben- und einem Kohlenmonoxid-Liganden freies Methoxy(phenyl)keten<sup>[5]</sup>. Dieses reagiert, wie für Umsetzungen von Diphenylketen mit Arylalkinen bekannt<sup>[6]</sup>, mit Tolan zum Naphtholgerivat, das schließlich an das Metall gebunden wird.

2. Der Aufbau des Naphtholgerüsts vollzieht sich – möglicherweise nach der Substitution eines CO-Liganden durch das Alkin – in der Koordinationsphäre des Metalls.

Gegen die erste Möglichkeit spricht der Befund, daß sich 2,3-Diphenyl-4-methoxy-1-naphthol, das aus (1) durch Abspaltung unter CO-Druck in ätherischer Lösung erhalten werden kann, unter den Bedingungen der Cyclisierungsreaktion weder in Gegenwart von Hexacarbonylchrom(0) noch von Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) an das Metall koordinieren läßt.

Die zweite Alternative macht hingegen verständlich, daß unter kinetischer Kontrolle ausschließlich das Isomer (1) entsteht; denn in dieser Verbindung ist das Metall annähernd zentrisch über dem vollständig substituierten, aus Carben-, Carbonyl- und Alkinkomponenten aufgebauten Ring des Naphthalins angeordnet. Die Beteiligung des Metalls am Reaktionsgeschehen erscheint um so wahrscheinlicher, als unter gleichen Bedingungen aus dem homologen Wolfram-Carben-Komplex und Tolan kein den Verbindungen (1) oder (2) entsprechendes Produkt erhalten werden konnte.

[\*] Dr. K. H. Dötz  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21