

Die Protonenkopplungen (Tabelle 1) haben wir in Analogie zu früheren Untersuchungen<sup>[1]</sup> zugeordnet. Die Tatsache, daß die größte Kopplung durch die Thalliumkerne hervorgerufen wird, ergibt sich zum einen aus ihrer ungewöhnlich großen Temperaturabhängigkeit und zum anderen aus dem starken Substituenteneinfluß (Tabelle 1).

Tabelle 1. ESR-Daten paramagnetischer Ascorbinsäure-Diarylthallium-Komplexe.

$R_2Tl^{\oplus}$ $R =$	$a_{H_2}^{H_2}$ [G]	$a_{H_4}^{H_1}$ [G]	$a_{Tl}$ [G]	$g$	$\Delta H$ [G]
(1) $C_6H_5$	0.245	2.10	9.95	2.0051	0.15
(2) $C_6H_5Me_2-2,5$	0.250	2.06	5.19	—	0.13
(3) $C_6H_2Me_2-2,4,6$	0.270	2.4	6.5	2.0050	0.2
(4) $C_6F_5$	—	2.0	61.75	—	1.0

Die komplexierten Radikal anionen sind sehr stabil. So liegt die Halbwertszeit für (1) in der Größenordnung von Tagen. Zur Prüfung eines quantitativen Zusammenhangs zwischen Ascorbinsäurekonzentration und „peak to peak“-Signalintensität haben wir orientierende Messungen an (1) unter Verwendung einer Modulationsamplitude von 800 mG und 2 mW Mikrowellenleistung durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnte im Bereich von  $10^{-2}$  M Lösungen eine lineare Abhängigkeit der Signalintensität von der Konzentration nachgewiesen werden, wenn vergleichbare Oxidationsbedingungen eingehalten wurden. Die experimentellen Werte waren innerhalb von 10 % reproduzierbar. Diese Genauigkeit sowie die Nachweisempfindlichkeit lassen sich, insbesondere durch die Kationenvariation, wesentlich steigern, so daß auf diese Weise eine quantitative L(+)-Ascorbinsäure-Bestimmung möglich wird.

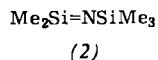
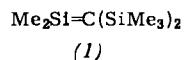
Eingegangen am 3. März 1978 [Z 947]

- [1] Zusammenfassung: G. P. Laroff, R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Am. Chem. Soc. 94, 9062 (1972).  
 [2] H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Scheffler, J. Organomet. Chem. 101, 145 (1975); H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke, K. Scheffler, ibid. 118, 259 (1976); H. B. Stegmann, W. Uber, K. Scheffler, Tetrahedron Lett. 1977, 2697.

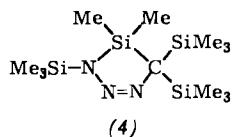
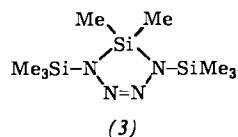
## Darstellung und einige Reaktionen von Dimethyl(trimethylsilylimino)silan, $Me_2Si=NSiMe_3$ <sup>[1]</sup>

Von Nils Wiberg und Gerhard Preiner<sup>[\*]</sup>

Nach der Synthese des Silaethens (1)<sup>[2]</sup> haben wir nun einen einfachen Zugang zum Iminosilan (2) gefunden – einem Beispiel der noch wenig untersuchten, sehr reaktiven und deshalb in Substanz bisher nicht isolierbaren Verbindungen mit  $Si=N$ -Doppelbindung<sup>[3]</sup>.

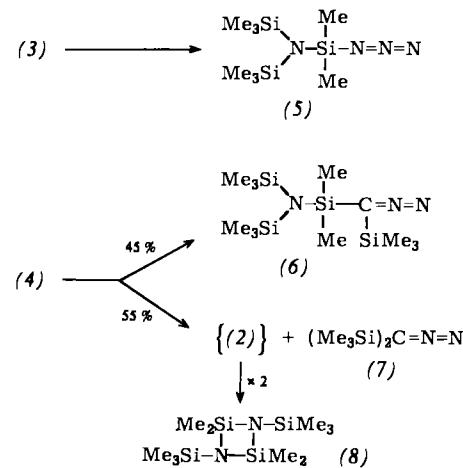


Ausgangspunkt war die Beobachtung unterschiedlichen Thermolyseverhaltens der „isosteren“ Heterocyclen (3) und (4):

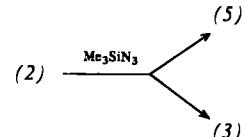


[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Preiner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Während die Thermolyse von (3) bei 180 °C unter Isomerisierung quantitativ zum Aminosilylazid (5) führt<sup>[4]</sup>, wandelt sich die aus (1) und  $Me_3SiN_3$  leicht zugängliche, unterhalb –5 °C metastabile Verbindung (4)<sup>[2, 5]</sup> nicht ausschließlich zum (5)-analogen Produkt (6) um; es entstehen darüber hinaus durch Fragmentierung das in Abwesenheit eines Fängers zu (8) dimerisierende Iminosilan (2) sowie das Diazomethan-derivat (7)<sup>[5]</sup>.



Für die intermediäre Bildung von (2) spricht, daß einerseits die Ausbeuten an (6) und (7) vom Zusatz eines (2)-Fängers nicht beeinflußt werden<sup>[6]</sup> und andererseits die Ausbeuten der nach



gebildeten Produkten unabhängig von der (2)-Quelle sind<sup>[7]</sup>.

Ähnlich wie (1)<sup>[2]</sup> zeigt (2) eine – wenn auch deutlich geringere – Neigung zur Cycloaddition an Mehrfachbindungs-systeme. So reagiert (2) in einer [2+2]-Cycloaddition mit sich selbst oder mit Benzophenon. Zum Unterschied von (1) setzt sich (2) jedoch nicht mit Bis(trimethylsilyl)diazin unter Vierringbildung um. Auch läuft die [2+3]-Cycloaddition von (2) mit Trimethylsilylazid zu (3) insbesondere bei niedriger Temperatur (0 °C) nur untergeordnet ab<sup>[8]</sup>, wogegen (1) mit  $Me_3SiN_3$  quantitativ zu (4) reagiert. Diene, die mit (1) Diels-Alder-Addukte bilden, konnten bisher nicht unter [2+4]-Cycloaddition mit (2) umgesetzt werden.

Die Neigung zur Einschiebung in Einfachbindungen des Typs  $\text{Si}=\text{X}$  nach



scheint hingegen bei (2) größer als bei (1) zu sein. So erhält man aus (2) und Trimethylsilylazid (5) in hohen Ausbeuten, während sich das Silaether (1) überhaupt nicht in die  $Si=N$ -Bindung von  $Me_3SiN_3$  einschiebt. Auch Trimethylsilylchlorid reagiert mit (2) hauptsächlich gemäß der obigen Gleichung (zu einem geringen Teil dimerisiert (2)), mit (1) aber nur untergeordnet. Hexamethylcyclotrisiloxan setzt sich mit (2) noch unter Achtringbildung um (Hauptreaktion ist (2)-Dimerisierung), jedoch nicht mehr mit (1)<sup>[9]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Zu 370 mg (0.79 mmol)  $TosOSiMe_2-CBr(SiMe_3)_2$ <sup>[2]</sup>, gelöst in einem auf –110 °C gekühlten Gemisch von 5 ml Diethyl-

ether und 5 ml Tetrahydrofuran, werden erst 0.79 mmol BuLi in 2 ml Diethylether, dann 91 mg (0.79 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in 1 ml Diethylether getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch zunächst auf  $-55^\circ\text{C}$ , wobei sich (4) und unlösliches  $\text{TosOLi}$  bilden, und hierauf – nach Zugabe des gewünschten Reaktionspartners von (2) – auf Raumtemperatur.

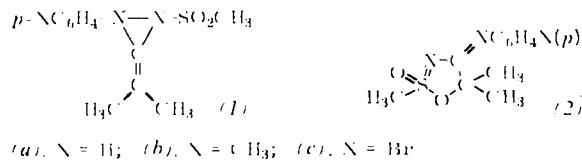
Eingegangen am 20. Februar 1978 [Z 943]

- [1] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [2]. Zugleich 43. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. – 42. Mitteilung: [4].
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 328 (1977).
- [3] C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 96, 614 (1974); L. H. Sommer, D. R. Parker, J. Organomet. Chem. 110, C1 (1976); A. Meller, U. Klingebiel, Angew. Chem. 88, 307 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 312 (1976); Chem. Ber. 109, 2430 (1976).
- [4] N. Wiberg, G. Ziegleder, Chem. Ber. 111, Heft 6 (1978).
- [5] Entsprechende, bis etwa  $35^\circ\text{C}$  metastabile Heterocyclen erhält man aus (1) und Organylaziden (z. B. R = Ph, Tolyl); sie zerfallen wie (4) unter Isomerisierung und Fragmentierung.
- [6] Der Fänger reagiert also nicht direkt mit (4).
- [7] (2) entsteht nach unseren Befunden auch durch Thermolyse des aus (1) und  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$  zugänglichen [2+2]-Cycloaddukts [2] bei ca.  $90^\circ\text{C}$ .
- [8] Bei höherer Temperatur ( $90^\circ\text{C}$ ) bildet sich (3) in etwa 20 % Ausbeute neben (5).
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (15. 4. 1978): Verbindungen  $\text{>SiX}$  sind in der Reihenfolge  $(\text{Me}_2\text{SiO})_3 \ll \text{Me}_3\text{SiMe}_2 < \text{Me}_3\text{SiOMe} < \text{Me}_3\text{SiCl} < \text{Me}_3\text{SiN}_3$  zunehmend als (2)-Fänger wirksam.

## Reaktion von Methansulfonylazid mit Keteniminen (Richtigstellung)<sup>\*\*</sup>

Von Gerrit L'abbé, Chih-Chou Yu, Jean-Paul Declercq, Gabriel Germain und Maurice Van Meerssche<sup>†</sup>

In einer früheren Veröffentlichung<sup>[1]</sup> hatten zwei von uns mitgeteilt, daß *N*-Aryl-dimethylketenimine (3) mit Methansulfonylazid bei Raumtemperatur zu Alkylidendiaziridinen (1) reagieren.



Wie die Röntgen-Strukturanalyse des Produktes mit  $\text{X}=\text{CH}_3$  jetzt ergab, handelt es sich jedoch nicht um (1), sondern um 4-Arylimino-2,5,5-trimethyl-4,5-dihydro-1,2λ⁶,3-oxathiazol-2-one (2) (Abb. 1).

Die spektroskopischen Eigenschaften des ungewöhnlichen Ringsystems<sup>[3]</sup> sind mit der Struktur (2) in Einklang [IR (KBr): ca. 1640 ( $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ ), 1290, 1160, 1050  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$

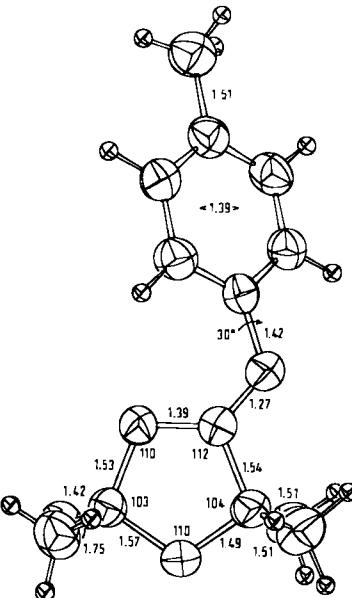
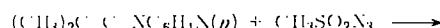
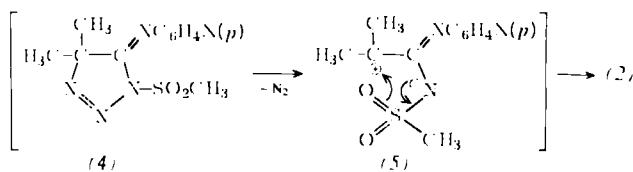


Abb. 1. Molekülstruktur von (2b) mit den wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]. Der Oxathiazolring ist planar. (2b) kristallisiert monoklin,  $a = 32.057$ ,  $b = 5.764$ ,  $c = 7.039$  Å;  $\beta = 96.49^\circ$ , Raumgruppe  $\text{P}2_1/a$ ;  $Z = 4$ . Die Struktur wurde mit dem MULTAN-77-Programm [2a] gelöst und mit dem X-RAY-72-System [2b] bis  $R = 0.043$  für 1361 Reflexe verfeinert (Syntex-2P<sub>1</sub>-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$ ).

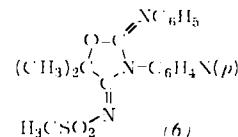
( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.7$  und 1.8 (2 $\text{CH}_3$  an C-5);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) von (2a):  $\delta = 98$  und 162 (C-5 bzw. C-4 im Heteroring), 149, 123 und 124 (C-1, C-2 bzw. C-4 im Phenylring)<sup>[4]</sup>; MS:  $[\text{M} - \text{CH}_3\text{SO}_2]^{+}$  und  $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^{+}$  als intensive Signale].



(3)



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über das Triazolin (4)<sup>[5, 6]</sup> und das Zwitterion (5). Diese Art der Zersetzung ist bei Acylaziden<sup>[7]</sup> bekannt, nicht jedoch bei Sulfonylaziden<sup>[5]</sup>. Wegen der milden Bedingungen (Raumtemperatur) ist die Bildung eines Nitrens ausgeschlossen.



In unserer früheren Veröffentlichung hatten wir ebenfalls über die Reaktion der jetzt als (2) erkannten Produkte mit Phenylisocyanat berichtet. Eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> des Cycloaddukts (6b) bestätigte die damals vorgeschlagene Struktur.

Eingegangen am 3. Februar 1978 [Z 937]

[\*] Prof. Dr. G. L'abbé, Dr. C.-C. Yu

Department of Chemistry, University of Leuven  
Celestijnlaan 200F, B-3030 Heverlee (Belgien)

Dr. J.-P. Declercq, Dr. G. Germain, Prof. Dr. M. Van Meerssche  
Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université  
de Louvain  
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve  
(Belgien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für nationale Erziehung und vom F.R.F.C. unterstützt. J.-P. Declercq dank dem F.N.R.S. (Belgien) für ein Stipendium.

[1] G. L'abbé, C.-C. Yu, S. Toppet, Angew. Chem. 89, 492 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 475 (1977).

[2] a) P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J.-P. Declercq: MULTAN 77, A System of Computer Programmes for the Automatic