

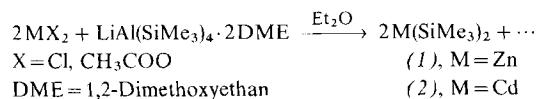
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Bis(trimethylsilyl)zink und -cadmium^[**]

Von Lutz Rösch und Gerald Altnau^[*]

Organozinkderivate gehören zu den ersten metallorganischen Verbindungen und haben sich als Synthesereagentien bewährt. Im Gegensatz dazu sind homologe Silylzinkderivate bisher nahezu unbekannt; als einziges Beispiel wurde 1963 Bis(triphenylsilyl)zink kurz beschrieben^[1].

Es gelang uns nun, die erste Alkylsilylzinkverbindung, Bis(trimethylsilyl)zink (1), durch Umsetzung von Zink-Chloridoder -acetat mit Lithiumtetrakis(trimethylsilyl)aluminat^[2] in Diethylether zu synthetisieren.



Das durch Vakuumsublimation kristallin isolierbare, schwach gelbe, selbstentzündliche Produkt (1) ist in Ethern, Benzol und Pentan gut löslich. Bei Einwirkung von verdünnter Salzsäure entsteht in stark exothermer Reaktion Trimethylsilan. Die Zusammensetzung von (1) wird durch Elementaranalyse und Massenspektrum (Molekülpeak mit der berechneten Isotopenverteilung) bestätigt. Das ¹H-NMR-Spektrum (Benzol) zeigt ein scharfes Signal bei δ = 0.20. Im Erwartungsbereich für die ZnSi-Valenzschwingung erscheint sowohl im IR-Spektrum (305 cm⁻¹) als auch im Raman-Spektrum (330 cm⁻¹) jeweils nur eine Bande. Dies weist das Molekül als linear aus – die Struktur entspricht also der des Bis(trimethylsilyl)-quecksilbers^[3]. Die thermische Beständigkeit von (1) ist gering; bereits bei Raumtemperatur findet langsamer Zerfall unter Metallabscheidung statt, bei -20°C ist die Verbindung jedoch ca. 3 Wochen haltbar.

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Rösch, Dipl.-Chem. G. Altnau
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Auf gleichem Wege ist das ebenfalls noch unbekannte Bis(trimethylsilyl)cadmium (2) zugänglich. Seine Eigenschaften sind denen der Zinkverbindung ähnlich. Die thermische Beständigkeit ist allerdings noch geringer, bei -20°C zersetzt sich (2) innerhalb von ca. 2 Tagen unter Metallabscheidung. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man nur ein einziges Signal in der Nähe des TMS-Standards, das bei -10°C noch nicht aufspaltet. Zu erwarten wäre, daß dieses Signal von zwei Satellitenbanden flankiert ist [Kopplung mit ¹¹¹Cd (13 %, I = 1/2) und ¹¹³Cd (12 %, I = 1/2)]. Das Fehlen der Satelliten deutet auf einen schnellen Austausch der Trimethylsilylgruppen hin, wie er analog bei Dimethylcadmium^[4] sowie Divinylcadmium^[5] beobachtet wird. Aufgrund des IR-Spektrums (CdSi-Valenzschwingung bei 320 cm⁻¹) sollte auch (2) ein lineares Molekül sein, ein Raman-Spektrum konnte wegen der großen Lichtempfindlichkeit der Substanz nicht aufgenommen werden.

Durch Umsetzung von Lithium-tetrakis(trimethylsilyl)-aluminat mit Quecksilber-acetat, läßt sich auch das präparativ wertvolle Bis(trimethylsilyl)quecksilber bequem herstellen. Inwieweit dieser Syntheseweg zu Trimethylsilylmetallverbindungen verallgemeinert werden kann, wird zur Zeit untersucht.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Ausschuß von Luft und Feuchtigkeit (Schutzgas Ar) auszuführen.

(1): Zur Lösung von 5 g LiAl(SiMe₃)₄ · 2DME in 50 ml Et₂O gibt man unter stetem Argonstrom portionsweise 0.9 g Zn(OOCCH₃)₂, röhrt 1 h bei Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel bei 0°C im Ölumpenvakuum ab. Durch Sublimation aus dem Reaktionskolben (Raumtemperatur/-20°C) werden dann sternförmige, schwach gelbe Kristalle erhalten, die an der Luft sofort aufflammen und sich zersetzen. Ausbeute: 0.23 g (25 %).

(2): Analog werden 1.8 g CdCl₂ umgesetzt. Man erhält 0.35 g (27 %) Cd(SiMe₃)₂ als gelbe Kristalle. Die Substanz ist lichtempfindlich und auch im Tiefkühlschrank nur kurze Zeit haltbar.

Eingegangen am 10. Oktober 1978 [Z 120]

- [1] E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andrascheck, L. Kreuzbichler, E. Staude, Angew. Chem. 75, 516 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 507 (1963).
- [2] L. Rösch, J. Organomet. Chem. 121, C15 (1976); L. Rösch, G. Altnau, noch unveröffentlicht.
- [3] H. Bürger, Organomet. Chem. Rev. A 3, 425 (1968); P. Bleckmann, M. Soliman, K. Reuter, W. P. Neumann, J. Organomet. Chem. 108, C18 (1976).
- [4] W. Bremser, M. Winokur, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 92, 1080 (1970).
- [5] H. D. Visser, L. P. Stodulski, J. P. Oliver, J. Organomet. Chem. 24, 563 (1969).

Vinylketenimine durch nucleophile Ringspaltung von Cyclopropenen mit tert-Butylisocyanid^[**]

Von Günter Ege und Karlheinz Gilbert^[*]

Professor Hans Plieninger zum 65. Geburtstag gewidmet

Isocyanide reagieren mit aktivierten Doppel^[12] und Dreifachbindungen^[3] zu Primärprodukten, die sich in fast allen

[*] Prof. Dr. G. Ege, Dipl.-Chem. K. Gilbert
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktionen mit Cyclopropenen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der BASF AG, der Bayer AG und der Haarmann + Reimer GmbH unterstützt. – 1. Mitteilung: [1].

Fällen an weiteres Isocyanid oder auch an die Mehrfachbindung unter Ringbildung addieren.

Wir setzten die durch Elektronenacceptorgruppen aktivierten Cyclopropene (1)^[14] mit *tert*-Butylisocyanid (2) in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur um. Dabei entstanden nach mehrtagigem Stehenlassen im Dunkeln die Vinylketenimine (1-Aza-1,2,4-pentatriene) (4) mit der charakteristischen Keteniminbande bei 2025 bis 2060 cm⁻¹. Rückfluskochen verkürzt die Reaktionszeit, vermindert aber die Ausbeute.

Die Vinylketenimine (4a)–(4d) (Tabelle 1) konnten wir auf chromatographischem Wege rein erhalten. Beim Versuch der Kristallisation addierte (4b) beim längeren Stehenlassen ein Äquivalent Methanol zum Vinylketen-*O,N*-acetal (6)^[5]. (4e) konnte zwar säulenchromatographisch abgetrennt, bisher jedoch nicht rein erhalten werden.

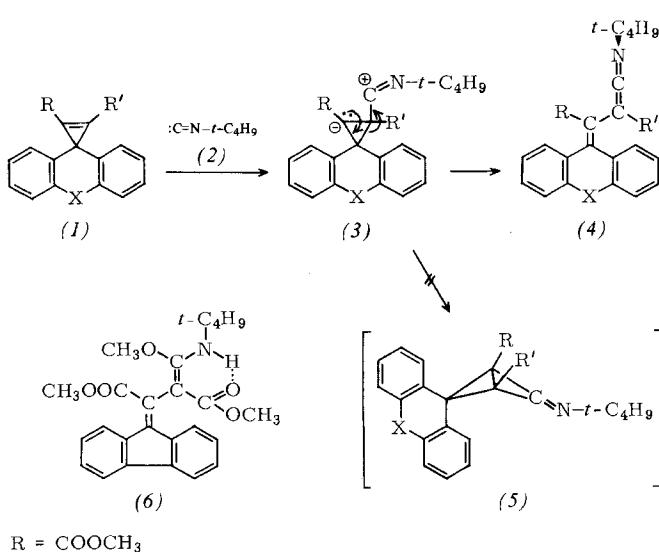


Tabelle 1. Daten der Vinylketenimine (4a)–(4e).

X	R'	Fp [°C]	Ausb.	UV (CH ₂ Cl ₂)		IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (60 MHz, δ-Werte, in CDCl ₃ /TMS)		HMS (m/e) ber. gef.
				[%]	λ _{max} [nm] (ε)				
a	H, H	COOCH ₃	146–148	82	326 (8000), 251 (21200)	2060	1.16 (s, 9 H, <i>t</i> -C ₄ H ₉), 3.50 (s, 3 H, OCH ₃), 3.71 (s, 3 H, OCH ₃), 6.4–8.1 (m, 10 H, aromat. H)	391.1783	
b	Nullbrücke	COOCH ₃	30–35 [a]	62	372 (8100), 319 (6500), 303 (7600), 264 (37300), 255 sh (30900), 244 (28400)	2060	1.32 (s, 9 H, <i>t</i> -C ₄ H ₉), 3.77 (s, 3 H, OCH ₃), 3.95 (s, 3 H, OCH ₃), 7.1–7.9 (m, 8 H, aromat. H)	389.1627	
c	C(CH ₃) ₂	COOCH ₃	130–131	63	321 (8600), 266 (8600)	2050	1.33 (s, 9 H, <i>t</i> -C ₄ H ₉), 1.67 (s, 6 H, C(CH ₃) ₂), 3.47 (s, 3 H, OCH ₃), 3.58 (s, 3 H, OCH ₃), 7.0–7.8 (m, 8 H, aromat. H)	431.2096	
d	CH ₂ —CH ₂	COOCH ₃	92–94	53	312 (5600), 260 (19100)	2060	1.27 (s, 9 H, <i>t</i> -C ₄ H ₉), 2.4–3.8 (m, 4 H, CH ₂ CH ₂), 3.46 (s, 3 H, OCH ₃), 3.56 (s, 3 H, OCH ₃), 6.9–7.5 (m, 8 H, aromat. H)	417.1940	
e	Nullbrücke	H	Öl [b]	43	—	2025	1.34 (s, 9 H, <i>t</i> -C ₄ H ₉), 3.90 (s, 3 H, OCH ₃), 6.9–7.9 (m, 8 H, aromat. H), 8.0 (s, 1 H, olefin. H)	—	

[a] Gelbe, glasartige Masse. [b] Nicht rein.

Die Reaktion wird durch nucleophilen Angriff des *tert*-Butyl-isocyanids (2) an die reaktive Doppelbindung des Cyclopropanes (1) eingeleitet. Dabei entsteht die dipolare Verbindung (3), bei der die negative Ladung am Cyclopropanring durch den Elektronenacceptor R stabilisiert wird. Die anschließende Öffnung des Cyclopropanrings in (3) führt zum konjugierten Ketenimin (4). Diese Ringspaltung eröffnet einen neuen Zu-

gang zu Vinylketeniminen (4), von denen bisher nur ein Beispiel bekannt war^[6].

Gegen das intermediäre Auftreten eines Bicyclobutanimins (5) spricht die konstitutionsspezifische Ringöffnung des Addukts (3): Aus dem unsymmetrisch substituierten (*3e*) entsteht ausschließlich (*4e*). Die Struktur von (*4e*) ergibt sich aus der langwelligen Lage der Keteniminbande bei 2025 cm^{-1} [(*4a*)–(*4d*): 2050 bis 2060 cm^{-1}] und der Tieffeldlage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals der COOCH_3 -Gruppe bei $\delta = 3.90$ [*(4b)*: $\delta = 3.95$ und 3.77].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (*4a*): Man löst 1.54 g (5 mmol) (*1a*)^[1] in 30 ml wasserfreiem Benzol, setzt 0.42 g (5 mmol) (*2*) zu und lässt bei Raumtemperatur drei Tage im Dunkeln stehen. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile am Rotationsverdampfer bei 30°C wird das Rohöl über eine Kieselgel-Drucksäule mit wasserfreiem Petrolether (60–70°C)/Ether (2 : 1) getrennt. Die Hauptfraktion (IR-Bande bei 2060 cm⁻¹) wird am Rotationsverdampfer eingedampft; das zurückbleibende farblose Öl kristallisiert. (*4a*), Ausbeute 1.6 g (82 %), schmilzt nach Umkristallisation aus wasserfreiem Petrolether (60–70°C)/Ether (1 : 1) bei 146–148°C.

Eingegangen am 4. September 1978 [Z 116]

- [1] G. Ege, B. Hahn, Justus Liebigs Ann. Chem. 763, 39 (1972); vgl. auch B. Schrader, Tetrahedron Lett. 1971, 2993.
 - [2] W. J. Middleton, J. Org. Chem. 30, 1402 (1965); N. Obata, T. Takizawa, Tetrahedron Lett. 1969, 3403.
 - [3] H. J. Dillinger, G. Fengler, D. Schumann, E. Winterfeldt, Tetrahedron 30, 2553 (1974); T. Takizawa, N. Obata, Y. Suzuki, T. Yanagida, Tetrahedron Lett. 1969, 3407; A. Krebs, H. Kimling, Angew. Chem. 83, 401, 540 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 409, 509 (1971).
 - [4] (1a) siehe [1]; (1b): G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667; (1c), (1d): K. Gilbert, geplante Dissertation, Universität Heidelberg 1979; (1e): H. Reimlinger, Chem. Ber. 100, 3097 (1967).