

sind die für 1,2-Azaphosphole charakteristische Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanzen und die ungewöhnlich tiefe Lage des 4-H-Signals hervorzuheben.

Eingegangen am 24. September 1984 [Z 1003]

- [1] Vgl. J. H. Weinmaier, J. Lubert, A. Schmidpeter, S. Pohl, *Angew. Chem.* 91 (1979) 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 412.
- [2] In dem mit CF_3 -Gruppen persubstituierten 1,4-Diphosphinin und 1,2,5-Thiadiphosphol sind zwei spezielle Beispiele dafür bereits beschrieben worden: Y. Kobayashi, S. Fujino, I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2465.
- [3] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938.
- [4] Im Gegensatz zum konjugierten 1,3-Diphospha-1,3-dien ist ein cumuliertes 1,3-Diphosphaalken seit kurzem bekannt: M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689; H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618; H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619.
- [5] Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 755; *J. Gen. Chem. USSR* 47 (1977) 707; I. F. Lutsenko, *Z. Chem.* 24 (1984) 345.
- [6] Bei der Umsetzung von 1 mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (A. A. Prishchenko, A. A. Borisenko, N. E. Nifantev, Z. S. Novikova, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 51 (1981) 482) bleibt die Bildung eines entsprechenden acyclischen Diphosphadiens $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{CH}-\text{P}=\text{NSiMe}_3$ dagegen aus, obwohl es als Phosphavinylloges von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{P}=\text{NSiMe}_3$ (E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395) besonders günstig erscheint.
- [7] Zu 5.00 mL (31.4 mmol) $\text{CH}_2(\text{PCl}_2)_2$ [5] in 120 mL wasserfreiem Ether werden bei 0°C 3.09 mL (31.4 mmol) PhN_2H_3 und 17.5 mL (125.5 mmol) Et_3N in 30 mL Ether unter Rühren getropft. Nach 20 min bei Raumtemperatur wird der farblose Niederschlag über eine Fritte abfiltriert und mit Ether gewaschen. Der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibende Rückstand wird bei $50-60^\circ\text{C}$ (Badtemperatur)/ 10^{-4} Torr destilliert und liefert 723 mg **4b** (13%).
- [8] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2278.

Phenylsilaisocyanid, die erste Organosiliciumverbindung mit formaler SiN-Dreifachbindung**

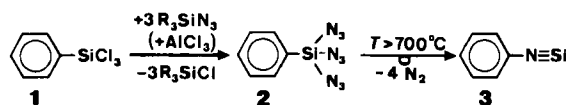
Von Hans Bock* und Ralph Dammel

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Die als Doppelbindungsregel bezeichnete Annahme, daß Hauptgruppenelemente höherer Perioden nur begrenzt $p_\pi-p_\pi$ -Mehrfachbindungen bilden, wird seit 1979 mehr und mehr auch für siliciumorganische Verbindungen widerlegt: Es konnten sowohl kurzlebige einfache Moleküle wie Silatoluol^[1a], Silabenzol^[1b] und Silaethen^[1c] spektroskopisch nachgewiesen als auch $\text{Si}=\text{C}$ -^[1d] und $\text{Si}=\text{Si}$ -Verbindungen^[1e] mit sperrigen Substituenten in Substanz isoliert werden. Schon vor nahezu 20 Jahren wurde über die Matrix-Photolyse des Azidosilans H_3SiN_3 zu HNSi ^[2a] berichtet; kürzlich wurden Rechnungen zum System $\text{RSi}=\text{SiR} \leftrightarrow \text{R}_2\text{Si}=\text{Si}^{[2]}$ veröffentlicht. Uns gelang jetzt der PE-spektroskopische Nachweis von Phenylsilaisocyanid $\text{H}_3\text{C}_6-\text{N}=\text{Si}$ 3, einer Organosiliciumverbindung mit vermutlich linearer^[4] Gruppierung $\text{C}-\text{N}=\text{Si}$ und endständigem Silicium der Koordinationszahl 1.

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. R. Dammel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Gasphasen-Reaktionen, 48. Mitteilung. Vorgetragen auf dem VII. Int. Symp. Organosilicon Chem. in Kyoto/Japan, September 1984. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Land Hessen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 47. Mitteilung: M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731.



Edukt ist Triazido(phenyl)silan 2, das aus Trichlor(phenyl)silan 1 durch AlCl_3 -katalysierte Umazidierung mit Azidotrimethylsilan hergestellt wird^[5]. Die „kontrollierte Explosion“ von 2 im Strömungssystem bei ca. 10^{-2} mbar erfordert Temperaturen von über 700°C (!); sie kann wie bei anderen Aziden^[6a-c] mit geringen Substanzmengen unter photoelektronen(PE)-spektroskopischer Echtzeit-Analytik^[6d,7] gefahrlos durchgeführt werden. Anhand der temperaturabhängig registrierten Ionisationsmuster lassen sich die N_2 -Abspaltungsbedingungen optimieren und – bei weitgehend einheitlichen Reaktionskanälen – die entstehenden N_2 -Eliminierungsprodukte identifizieren^[6] (Abb. 1).

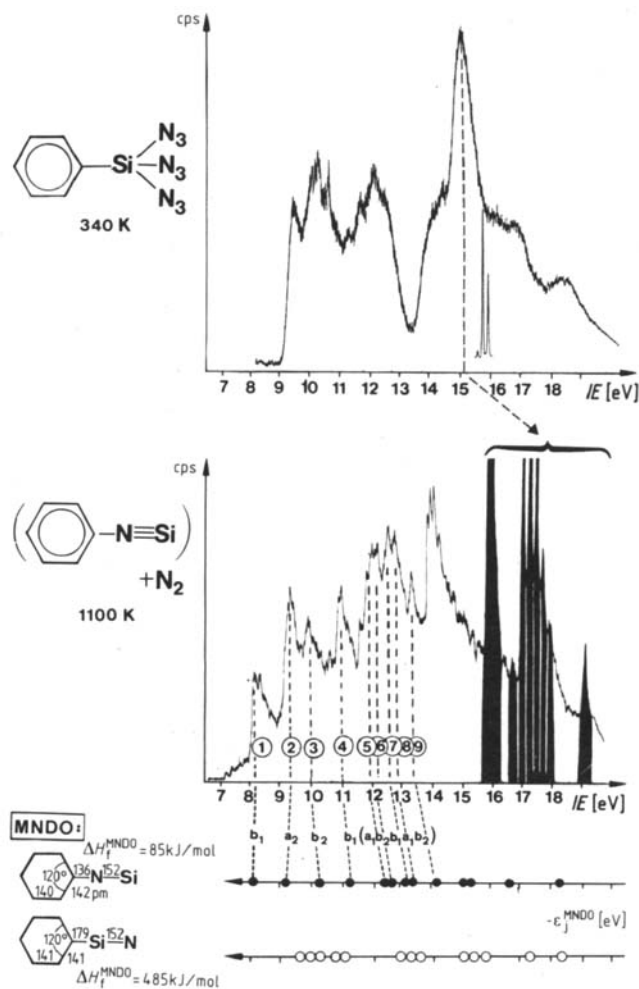


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von 2 bei 340 K (oben) und dessen Pyrolyseprodukt bei 1100 K (Mitte) [7] (schwarz: N_2 -Banden). Zur Zuordnung des 1100 K-Spektrums via Koopmans-Korrelation, $IE_x^* = -\epsilon_j^{\text{MND0}}$, sind für die Isomere $\text{H}_3\text{C}_6-\text{N}=\text{Si}$ 3 und $\text{H}_3\text{C}_6-\text{Si}=\text{N}$ die Eigenwerte $-\epsilon_j^{\text{MND0}}$ aus geometrieoptimierten MND0-Berechnungen angegeben (vgl. Text).

Bei 1100 K ist das Triazidosilan 2 nach den PE-Spektren vollständig zersetzt^[7]; seine mächtige Azid-Bande zwischen 15 und 16 eV ist den intensiven N_2 -Banden (schwarz in Abb. 1) gewichen. Das Pyrolysat zeigt im niederenergetischen Bereich zwischen 8 und 14 eV ein Ionisationsmuster aus neun weitgehend separierten Banden^[7], das mit folgenden Argumenten Phenylsilaisocyanid 3 zugeordnet wird:

- MNDO-Rechnungen unter vollständiger Geometrieoptimierung ($E_{\text{total}}^{\text{MNDO}} = -1140.13 \text{ eV}$) reproduzieren via Koopmans-Theorem, $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, das experimentelle Ionisierungsmuster.
- Die vier niedrigsten Zustände des Radikalkations $\text{H}_5\text{C}_6\text{NSi}^{\oplus}$ lassen sich anhand von MNDO-Orbitaldiagrammen mit einem „Molecules In Molecule“ (MIM)-Störungsmodell zuordnen (Abb. 2). Kupplung der Untereinheiten $\text{H}_5\text{C}_6(\text{H})$ mit $IE_{1,2}^v = 9.25 \text{ eV}$ und $(\text{H})\text{NSi}$ mit $\epsilon_1^{\text{SCF}} \approx 10.2 \text{ eV}^{[2b]}$ zu $\text{H}_5\text{C}_6\text{--NSi}$ führt zur π -Wechselwirkung $\pi_s \pm \pi_{\text{NSi}}$ zwischen den gleichsymmetrischen b_1 -Niveaus mit vergleichbaren Beträgen $\Delta E \approx \pm 1 \text{ eV}$ (Beimischungen $-\pi_{\text{NSi}}$ bzw. $+\pi_s$, jeweils etwa 20%). Erwartungsgemäß ist die zweite Ionisierungsenergie von **3** gleich der ersten von Benzol; der Substituent $-\text{N}\equiv\text{Si}$ wirkt als π -Elektronen-Donor^[8].

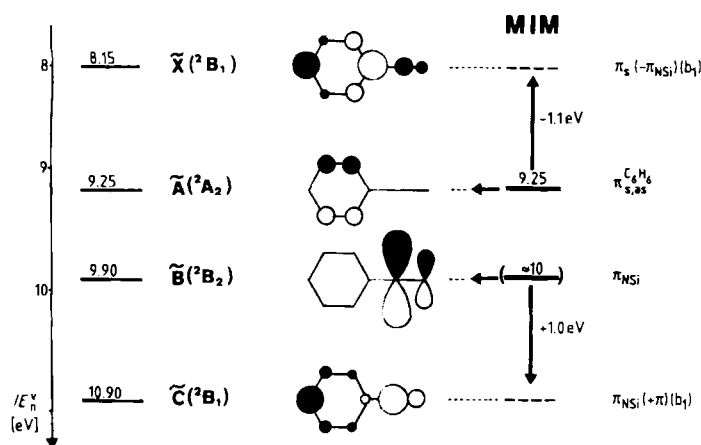


Abb. 2. MIM-Störungsmodell für die ersten vier Radikalkation-Zustände von Phenylsilaisocyanid (vgl. Text).

- Das PE-Spektrum des als Benzolderivat mit Elektronendonorsubstituent diskutierbaren Pyrolyseprodukts aus **2** läßt sich nicht dem isomeren Silacyanid $\text{H}_5\text{C}_6\text{--Si}\equiv\text{N}$ zuweisen, für das eine MNDO-Rechnung gleicher Qualität ($E_{\text{total}}^{\text{MNDO}} = -1135.98 \text{ eV}$) nur zwei Bandenhügel zwischen 9.5 und 11 eV sowie um 13 eV vorhersagt (Abb. 1 unten).
- $\text{H}_5\text{C}_6\text{--Si}\equiv\text{N}$ sollte nach MNDO-Bildungsenthalpien um etwa 400 kJ/mol instabiler sein als $\text{H}_5\text{C}_6\text{--N}\equiv\text{Si}$ **3**. Ergebnisse hochkorrelierter Berechnungen an den Stammverbindungen HNSi und HSiN^[2b,c] sind hiermit in Einklang.
- Die geometrieoptimierten MNDO-Rechnungen liefern weitere Molekülparameter für $\text{H}_5\text{C}_6\text{--N}\equiv\text{Si}$ **3**: Die Bindungslänge $d_{\text{N--Si}}^{\text{MNDO}} = 152 \text{ pm}$ stimmt mit dem spektroskopisch^[2a] und durch CI-Rechnungen^[2b,c] für HNSi ermittelten Abstand $d_{\text{N--Si}} = 154 \text{ pm}$ gut überein. Ein Vergleich mit bekannten SiN-Einfach- und -Dreifachbindungslängen ($d_{\text{Si--N}} \approx 175 \text{ pm}$, $d_{\text{Si}\equiv\text{N}} = 157 \text{ pm}^{[2c]}$) belegt für die nach den Berechnungen lineare Gruppe $-\text{N}\equiv\text{Si}$ des Phenylsilaisocyanids ebenfalls Dreifachbindungsanteile.

Bei der Pyrolyse von Triazido(phenyl)silan **2** wird nach den hier vorgebrachten PE-spektroskopischen und quantenchemischen Argumenten durch die energetisch günstige Abspaltung von vier Molekülen N_2 die Bildung einer polaren $\text{N}\equiv\text{Si}$ -Dreifachbindung erzwungen. Die optimierten Bedingungen für die Zersetzung von **2** sollten es ermöglichen, **3** auch durch andere physikalische Messungen und chemische Abfangreaktionen zu charakterisieren^[9].

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Fassung am 3. Dezember 1984 [Z 980]

- [1] a) H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 429; b) B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 51; G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *ibid.* **92** (1980) 58 bzw. **19** (1980) 52; c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *ibid.* **93** (1981) 615 bzw. **20** (1981) 597; P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *ibid.* **93** (1981) 616 bzw. **20** (1981) 598; d) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. Chang, W. Wong-Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5667; e) R. West, M. Fink, J. Michl, *Science* **214** (1981) 1343; S. Masamune, Y. Hanazawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150.
- [2] a) J. F. Ogilvie und S. Craddock (*Chem. Commun.* 1966, 364) leiteten IR-spektroskopisch als Strukturdaten $d_{\text{NSi}} = 154 \text{ pm}$, $d_{\text{HN}} = 100 \text{ pm}$ und $\angle \text{HNSi} = 180^\circ$ ab; b) J. N. Murrell, H. W. Kroto und M. F. Guest (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 619; vgl. auch H. W. Kroto, J. N. Murrell, A. Al-Derzi, M. F. Guest, *Astrophys. J.* **219** (1978) 886) berechneten, daß HNSi um 372 kJ/mol stabiler ist als das isomere HSiN; c) R. Preuss, R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff (*J. Mol. Struct.* **49** (1978) 171) sagen anhand von CI-Rechnungen als Barriere für die Umlagerung $\text{HSiN} \rightarrow \text{HNSi}$ nur 55 kJ/mol voraus.
- [3] H. Lischka, H. J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6646.
- [4] Das isovalenzelektronische Phenylisocyanid ist nach mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen linear (B. Bak, B. P. van Eijck, C. Kierkegaard, *J. Mol. Struct.* **18** (1973) 429); die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge beträgt nur 114.2 pm.
- [5] Vgl. hierzu W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1293 sowie W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 402. Chloridfreies Triazido(phenyl)silan **2** wird nur bei Umsetzung von Trichlor(phenyl)silan **1** mit Azidotrimethylsilan im Molverhältnis 1:5 erhalten. Nach Abdestillieren von R_3SiCl muß sofort von den an der Kolbenwand abgeschiedenen $\text{Al}(\text{N}_3)_3$, $\text{Cl}_3\text{--Al--N}_3$ -Floccen unter trockenem Inertgas abdekantiert werden. Die Reinheit von **2** wird NMR- und massenspektroskopisch ($m/z = 231$ (M^+), 189 ($-\text{N}_3$, 100%), 119 ($-\text{SiN}_3$), 119 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NSi}$), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 70 (SiN_3)) sichergestellt.
- [6] a) $\text{H}_5\text{C}_6\text{--N}_3$: H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 220; b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH--N}_3$: H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; c) für weitere Azide X--N_3 mit $\text{X}=\text{CR}_3$, SiR_3 , CF_3 , $\text{H}_3\text{--}$, CN , NR_2 vgl. R. Dammel, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1984; d) Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der PES-Echtzeit-Gasanalytik: H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **93** (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 427.
- [7] Die Kurzweg-Pyrolyseapparatur ist beschrieben: B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3747. Die thermische Zersetzung von **3** bei 1100 K wurde fünfmal durchgeführt; für die einzelnen Banden wurden folgende Ionisierungsbereiche registriert: ① 8.14–8.19, ② 9.24–9.29, ③ 9.86–10.06, ④ 10.83–10.97, ⑤ 11.76–12.0, ⑥ 12.5–12.7, ⑦ 13.05–13.2 eV.
- [8] Das PE-Spektrum von reinem Phenylisocyanid (V. Y. Young, K. L. Cheng, *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **9** (1976) 317) wurde zum Vergleich erneut aufgenommen und anhand geometrieoptimierter MNDO-Rechnungen im Bereich bis 13 eV wie folgt zugeordnet: 9.43 eV ($3b_1$), 10.01 eV ($1a_2$), 10.96 (scharfe Nadel hoher Intensität: n_c , $13a_1$), 11.92 eV (b_2), 12.34 eV ($2b_1$). Eine Störungsbetrachtung wie in Abbildung 2 ist nicht möglich. Aufgrund der durch das Isocyanid-Kohlenstoffatom nicht kompensierten effektiven Kernladung am Stickstoffatom wirkt die Gruppe $-\text{N}\equiv\text{C}$ als starker $-\text{I}$ -Substituent.
- [9] Matrix-Untersuchungen zur Photolyse von $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}(\text{N}_3)_3$ **2** werden zur Zeit von G. Groß, J. Michl und R. West (Salt Lake City, UT bzw. Madison, WI, USA) durchgeführt (persönliche Mitteilung R. West); die Pyrolyseprodukte untersuchen H. P. Reisenauer und G. Maier (Gießen).

Stereospezifische Synthese 3-substituierter Hexahydroindanderivate

Von Hans-Eckart Radunz* und Günter Schneider

Ziel unserer Untersuchungen ist es, in Position 3 der gut zugänglichen Carbonsäure **1**^[1] stereospezifisch eine Sauerstofffunktion einzuführen. Verbindungen dieses Typs sind geeignete Synthone für versteifte Prostaglandin-Analoga. **1** lieferte bei der Halogenierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 68% Ausbeute das sehr gut kristallisierende Bromid **2**. Das isomere Bromid **3** ist durch rasche Chromato-

* Dr. H.-E. Radunz, G. Schneider
E. Merck, Pharmaforschung, Oberleitung Pharmazeutische Chemie
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt