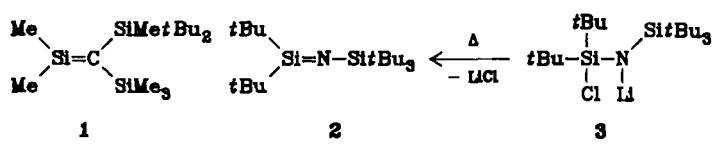


- [1] R. L. Greene, G. B. Street, *Science* 226 (1984) 651.
[2] G. Wegner, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 5 (1984) 281; *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.
[3] R. H. Baughman, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 5 (1984) 321.
[4] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 95 (1983) 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 950.
[5] Y. Okamoto, P. S. Wojciechowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 386.
[6] A. Kobayashi, N. Sasagawa, Y. Sasaki, K. Asakura, T. Yokoyama, H. Ishii, N. Kosugi, J. Kuroda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* 1985, 1.
[7] H. P. Fritz, M. Weis, unveröffentlicht.
[8] K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 17 (1963) 549.
[9] **Arbeitsvorschrift:** Alle Arbeiten werden unter N_2 ausgeführt. Zu 1 mL (15.77 mmol) CSe_2 in 30 mL Ether werden unter Röhren und 2-Propanol/ CO_2 -Kühlung 3.9 mL (15.77 mmol) nBu_3P in 30 mL Ether getropft. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterer Zugabe von Ether zum Sieden erhitzt; Polymeren werden abfiltriert, vom Filtrat wird Ether abgezogen, und der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert. Man erhält 1.62 g (80%) dunkelrote, flache Prismen, die sich bei 93.5°C zersetzen. Die Elementaranalyse (C, H, P) ergibt korrekte Werte. IR (KBr): $\nu = 2950$ (m), 2920 (m), 2860 (m), 1465 (m), 1385 (s), 1092 (m), 968 (s), 902 (vs), 750 (m), 510 (w), 378 (w) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.5 < \delta < 2.5$ (m, 27 H); $^{31}\text{P-NMR}$ (36.43 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.78$ (s, 1 P); MS: m/z 554 (0.20%, M^+), 478 (0.20), 396 (0.12), 282 (11.98), 226 (21.73), 172 (100), 92 (24.14), 80 (56.52).
[10] Kristallstrukturdaten: $C_{15}H_{27}PSe_4$, $M = 554.20$; monoklin, $C2/c$; $a = 39.17(1)$, $b = 13.414(3)$, $c = 15.842(4)$ Å, $\beta = 95.78(2)^\circ$, $V = 8281.5$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber}} = 1.778$ g/cm 3 für $Z = 16$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 70.85$ cm $^{-1}$, $F(000) = 4288$, $T = -35^\circ\text{C}$. 5713 gemessene, unabhängige Reflexe, von denen 2688 beobachtet mit $I \geq 3.0\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $((\sin\theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.55$, $+h$, $+k$, $\pm l$, MoK_α , $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex P21). Lösung durch direkte Methoden, $R = 0.048$, $R_w = 0.043$, $w = 1/[\sigma^2(F_0) + 0.00006 F_0]$ (anisotrop, H konstant, 361 Parameter, volle Matrix, SHELLX 76). $\Delta\rho(\text{final}) = +0.86/-0.63$ e/Å 3 . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51552, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[11] Vgl. $d(C-Se)$ 1.692(2) Å in CSe_2 (A. G. Maki, R. L. Sams, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 215) und 1.98(1) Å in $Se(CH_3)_2$ (E. Goldish, K. Hedberg, R. E. Marsh, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2948).
[12] T. N. Margulis, D. H. J. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 995.
[13] K. Lerstrup, M. Lee, F. M. Wiygul, T. J. Kistenmacher, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 294.
[14] F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7064.
[15] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960.
[16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.

Isolierung des stabilen Silaketimins $tBu_2Si=N-SiBu_3$ **

Von Nils Wiberg*, Klaus Schurz und Gerd Fischer
Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem konnten wir das bei Raumtemperatur stabile Silaethen **1** isolieren^[1]. Nun gelang uns die Herstellung des ersten stabilen Silaketimins **2**.



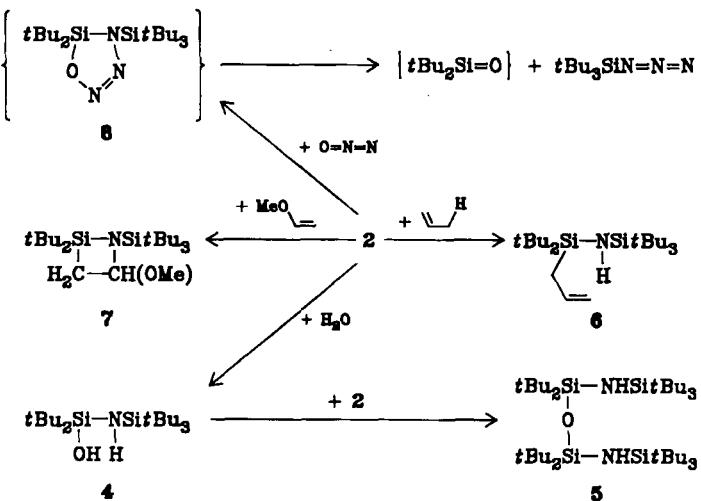
Wie **1** kann auch **2** durch „thermische Salzeliminierung“ erhalten werden. Als Vorstufe diente ein Tetrahydrofuran(THF)-Addukt der Verbindung **3**^[2], das bei erhöhter Temperatur langsam LiCl abspaltet^[3]. In Anwesen-

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, K. Schurz, Dr. G. Fischer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 10. Mitteilung; Verbindungen des Siliciums, 61. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. bzw. 60. Mitteilung: [1].

heit von $CF_3SO_3SiMe_3$ wandelt sich **3** schon bei Raumtemperatur rasch in das ungesättigte System **2** um, das sich aus Pentan bei -78°C kristallin gewinnen lässt^[5]. Das Silaketimin **2** liefert das erwartete Massen-, $^1\text{H-NMR}$ - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum (vgl. Arbeitsvorschrift).

Der ungesättigte Charakter zeigt sich in einer Reihe von Additionsreaktionen von **2** (vgl. Arbeitsvorschrift). Mit Wasser bildet **2** das Additionsprodukt **4** (Insertionsprodukt von **2** in eine OH-Bindung von H_2O), welches sich seinerseits an **2** unter Bildung von **5** addieren kann. Propen bildet das En-Reaktionsprodukt **6**, Methylvinylether das [2+2]-Cycloaddukt **7**. Auch Distickstoffoxid setzt sich mit **2** um; primäres Reaktionsprodukt ist wohl das [2+3]-Cycloaddukt **8**, das jedoch instabil ist und unter Bildung von Tri-*tert*-butyl-silylazid und bisher noch nicht aufgeklärten Folgeprodukten von tBu_2SiO zerfällt.



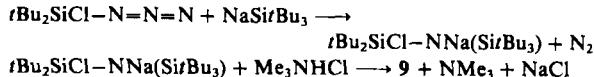
Arbeitsvorschriften

Herstellung von **2**: Zu 6.27 g (15.98 mmol) $tBu_2SiCl-NH(SiBu_3)$ **9**, gelöst in 50 mL THF bei -78°C , werden 15.99 mmol MeLi in 17 mL THF getropft. Man läßt das Gemisch bei -60°C 70 h reagieren (quantitativer Umsatz laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum). Nach Abkondensieren alles Flüchtigen im Hochvakuum bei Raumtemperatur wird der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen und die Lösung mit 2.9 mL (16 mmol) $CF_3SO_3SiMe_3$ versetzt. Nach 1 d filtriert man die Lösung von gebildetem Niederschlag (CF_3SO_3Li) ab und engt auf 50 mL ein. Bei -78°C kristallisiert THF-haltiges **2** aus (80%). MS (15 eV): m/z 355 (M^+ , 0.1%), 298 ($M^- - tBu$, 100%), 256, 214, 172, 130 (298 $^+ - n \times \text{Propen}$, 3, 14, 7, 25). $^1\text{H-NMR}$ (THF, 28°C): $\delta = 1.178$ (tBu_2Si), 1.107 ($SiBu_3$). $^{29}\text{Si-NMR}$ (THF, 28°C): $\delta = -2.555$ (tBu_2Si), -16.571 (tBu_2Si).

Umsetzungen von **2**: 0.427 g (1 mmol) **2**, gelöst in Benzol, werden bei Raumtemperatur mit 0.5 oder 1 mmol H_2O bzw. bei 60°C mit 10 mmol Propen oder 10 mmol Methylvinylether umgesetzt. Nach Abziehen des Flüchtigen im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man die analyseinreinen Produkte **4**–**7**. Für die durch Elementaranalysen und Massenspektren charakterisierten Proben wurden folgende Schmelzpunkte und $^1\text{H-NMR}$ -Signale (C_6D_6) gefunden: **4**: $F_p = 130^\circ\text{C}$; $\delta = 1.099$ (s, $SiBu_3$), 1.216 (s, $SiBu_3$), 1.443 (s, OH). **5**: $F_p = 344^\circ\text{C}$ (Zers.); $\delta = 1.279$ (s, $SiBu_3$), 1.380 (s, $SiBu_3$). **6**: $F_p = 121^\circ\text{C}$; $\delta = 1.176$ (s, $SiBu_3$), 1.192 (s, $SiBu_3$), 2.074 (m, $SiCH_2$), 5.129 (m, CH_2), 6.070 (m, CH). **7**: $F_p = 114^\circ\text{C}$ (Zers.); $\delta = 1.148$, 1.214 (s, $SiBu_3$), 1.290 (s, $SiBu_3$), 2.907 (s, CH₃), 4.934 (m, CH).

Eingegangen am 5. August,
ergänzte Fassung am 18. September 1985 [Z 1415]

- [1] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, *Angew. Chem.* 97 (1985) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 229.
[2] **3** wurde in Zusammenarbeit mit Dr. P. Karampates synthetisiert. Wichtiges Zwischenprodukt ist die Verbindung **9**, die mit MeLi in **3** übergeht (vgl. Arbeitsvorschrift). Synthese von **9**:



- (vgl. N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampates, *Angew. Chem.* 96 (1984) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 59).
- [3] LiX (X=elektronegativer Rest) wird aus Verbindungen des Typs R₂SiX-NLiR' nach unseren Ergebnissen in der Regel intermolekular eliminiert [4]. Im vorliegenden Falle erzwingen die sperrigen tBu-Gruppen eine intramolekulare LiX-Eliminierung.
- [4] N. Wiberg, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 141.
- [5] Die Kristalle (Fp = 139°C, Zers.) enthalten Tetrahydrofuran, das offensichtlich schwach mit dem Si-Atom der Si=N-Einheit von 2 verknüpft ist (vgl. [6]).
- [6] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381.

1,4-Photocycloaddition von α -Morpholinoacrylonitril an 1-Acynaphthaline**

Von Dietrich Döpp*, Carl Krüger, Hamid Reza Memarian und Yi-Hung Tsay

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Studien zur Cycloaddition capto-dativ^[1] substituierter Olefine fanden wir, daß α -Morpholinoacrylonitril 2^[2] glatt an elektronisch angeregte 1-Acynaphthaline 1 unter Bildung von 1-Acyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrilen 3 addiert wird (Tabelle 1).

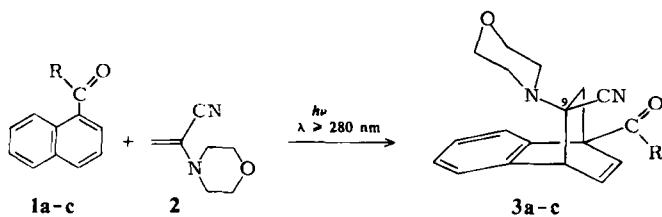


Tabelle 1. Photocycloaddition von 2 an 1 zu 3. t = Belichtungszeit. Bedingungen siehe [7]. Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes 1.

R	Lösungsmittel	t [h]	Umsatz von 1 [%]	3 Ausb. [%]	Fp [°C]
a H	Benzol	48	29	59	138
b CH ₃	Cyclohexan	2	26	68	159
	Benzol	2	25	72	
	Acetonitril	2	26	70	
	Methanol	2	28	55	
c C ₆ H ₅	Cyclohexan	5	4	66	154

Dies ist insofern bemerkenswert, als lichtinduzierte Cycloadditionen von Alkenen an das Naphthalingerüst bisher (mit einer Ausnahme^[3]) nicht von Acylnaphthalinen, sondern vor allem von Naphthalin^[4], von 1- und 2-Naphthonitril^[5] sowie von Naphthylmethylethern^[6] bekannt geworden sind. Sowohl 1,2- als auch 1,4-Addition werden beobachtet^[4], und bei den Additionen an Naphthonitrile sprechen alle Ergebnisse für einen Verlauf über intermediäre Singulett-Exciplexe^[5].

Äquimolare Mengen 1a-c und 2 wurden bis zu den angegebenen Umsätzen belichtet (Tabelle 1)^[7]; die Ausbeuten an thermolabilem, nicht verlustfrei umkristallisiertem Produkt 3 sind auf das umgesetztes (d. h. nicht zurückgewonnene) Ausgangsmaterial 1 bezogen. Die Photoaddi-

tion von 2 an 1-Acetonaphthon 1b in Cyclohexan gestaltet sich besonders einfach, da das Produkt 3b^[8] bereits bei kleinen Umsätzen während der Belichtung ziemlich rein ausfällt. Weder die Mutterlaugen noch die rohen Fällungen des Produkts zeigten im ¹H-NMR-Spektrum die Anwesenheit irgendwelcher Nebenprodukte.

Die beobachteten Lösungsmittelleffekte sind nicht erheblich. Die Verwendung von Methanol vermag den Umsatz nur geringfügig zu steigern. In diesem Lösungsmittel läßt sich maximal eine Quantenausbeute $\Phi = 0.02$ für den Verbrauch von 2 ab. Tetramethyl-3,4-dihydro-diazet-dioxid^[9] verhindert die Addition. Dies legt eine Beteiligung von triplattangeregtem 1b nahe. Die Auftragung von Φ^{-1} gegen $[2]^{-1}$ gibt eine Gerade und läßt somit auf eine bimolekulare Wechselwirkung zwischen elektronenangeregtem 1b und 2 schließen. Die Geschwindigkeitskonstante für die Lösung von triplattangeregtem 1b durch 2 wurde zu $k = 1.8 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt^[10].

Die endo-Stellung der Morphinoligruppe wurde für 3b durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[11] (Abb. 1). Auffallend sind die deutlich verlängerten Bindungen zwischen C1 und C10, C4 und C9 sowie zwischen C9 und C10. Für 3a und 3c wird die gleiche Konfiguration angenommen.

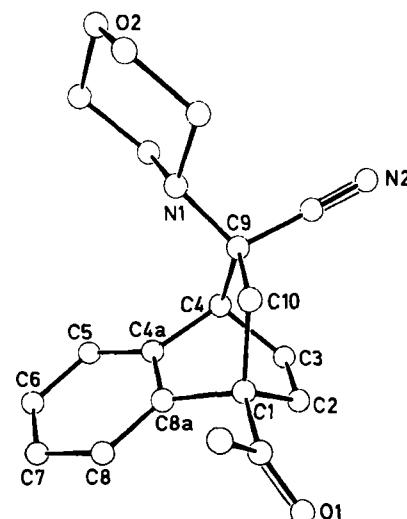


Abb. 1. Molekülstruktur von *rel*-(1S,4S,9S)-1-Acetyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrile 3b im Kristall. Wichtige Bindungs-längen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: C1-C10 1.572(3), C4-C9 1.575(3), C9-C10 1.567(3), C1-C2 1.520(3), C2-C3 1.320(3), C3-C4 1.515(3), C4-C4a 1.520(3), C4a-C8a 1.396(3), C1-C8a 1.531(3); C9-C4-C4a 107.0(1), C9-C4-C3 105.4(2), C3-C4-C4a 108.0(2), N1-C9-C4 113.3(1), N1-C9-C10 109.5(1), N1-C9-CN 110.9(1), C4-C9-C10 107.4(1), C4-C9-CN 106.5(1), C10-C9-CN 109.1(2), C1-C10-C9 110.6(1), C10-C1-C8a 105.1(2), C10-C1-C2 106.2(2), C10-C1-CO 112.5(2), C8a-C1-C2 106.7(2), C8a-C1-CO 112.6(2), C2-C1-CO 113.1(2), C1-C8a-C4a 112.8(2), C4-C4a-C8a 113.3(2), C4-C3-C2 114.7(2), C1-C2-C3 114.9(2).

Bei 50°C in Chloroform zerfällt 3b mit einer Halbwertszeit von 6 d in die Edukte 1b und 2.

Obwohl 1-Acynaphthaline die Paterno-Büchi-Reaktion eingehen können^[12a], wurde die Bildung von Oxetanen mit 2 nicht beobachtet. Dies und der Befund, daß 1a-c jeweils nur ein einziges Photoaddukt mit 2 bilden, sowie die bevorzugte endo-Orientierung der Morphinoligruppe, wie sie für 3b bewiesen wurde, machen das intermediäre Auftreten von (an einem Terminus capto-dativ stabilisierten^[11]) Diradikalen 4, 5 nicht wahrscheinlich, schließen es aber auch nicht rigoros aus.

Offenbar kommt es bei der hier beschriebenen Photocycloaddition weniger auf die radikalstabilisierenden Eigen-

[*] Prof. Dr. D. Döpp, Dipl.-Chem. H. R. Memarian
Fachgebiet Organische Chemie der Universität
Postfach 101629, D-4100 Duisburg 1
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.