

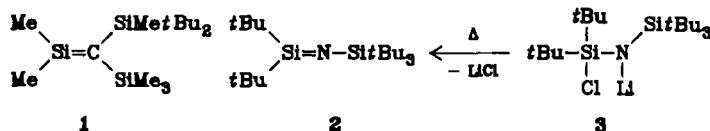
- [1] R. L. Greene, G. B. Street, *Science* 226 (1984) 651.
 [2] G. Wegner, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 5 (1984) 281; *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.
 [3] R. H. Baughman, *Contemp. Top. Polym. Sci.* 5 (1984) 321.
 [4] J. O. Besenhard, H. P. Fritz, *Angew. Chem.* 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 N₂ ausgeführt. Zu 1 mL (15.77 mmol) CSe₂ in 30 mL Ether werden unter Rühren und 2-Propanol/CO₂-Kühlung 3.9 mL (15.77 mmol) *n*Bu₃P in 30 mL Ether getropft. Das Reaktionsgemisch wird unter weiterer Zugabe von Ether zum Sieden erhitzt; Polymere 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; ¹H-NMR (60 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.5 < \delta < 2.5$ (m, 27 H); ³¹P-NMR (36.43 MHz, C₆D₆): $\delta = 20.78$ (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: C₁₅H₂₇PSe₄, $M = 554.20$; monoklin, C2/c; $a = 39.17(1)$, $b = 13.414(3)$, $c = 15.842(4)$ Å, $\beta = 95.78(2)^\circ$, $V = 8281.5$ Å³; $\rho_{\text{calc}} = 1.778$ g/cm³ 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 $I > 3.0\sigma(I)$, empirische Absorptionskorrektur (ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $((\sin \theta)/\lambda)_{\text{max}} = 0.55$, $+h$, $+k$, $\pm l$, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator, Syntex P2₁). Lösung durch direkte Methoden, $R = 0.048$, $R_w = 0.043$, $w = 1/[\sigma^2(F_o) + 0.00006 F_o^2]$ (anisotrop, H konstant, 361 Parameter, volle Matrix, SHELX 76). $\Delta\rho(\text{final}) = +0.86/-0.63$ e/Å³. 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. $d(\text{C-Se})$ 1.692(2) Å in CSe₂ (A. G. Maki, R. L. Sams, *J. Mol. Spectrosc.* 90 (1981) 215) und 1.98(1) Å in Se(CH₃)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

*t*Bu₂Si=N-Si*t*Bu₃**

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.



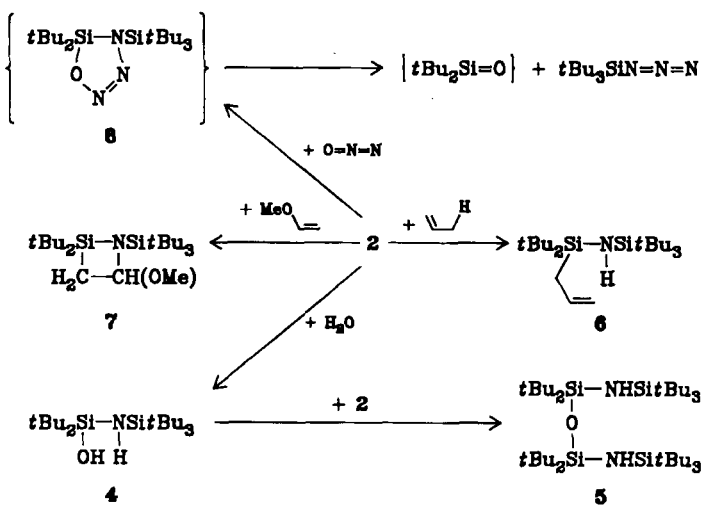
Wie 1 kann auch 2 durch „thermische Salzeliminierung“ erhalten werden. Als Vorstufe diente ein Tetrahydrofuran(THF)-Addukt der Verbindung 3^[2], das bei erhöhter Temperatur langsam LiCl abspalte^[3]. In Anwesen-

[*] 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 CF₃SO₃SiMe₃ 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-, ¹H-NMR- und ²⁹Si-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 H₂O), 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 aufklärten Folgeprodukten von *t*Bu₂SiO zerfällt.



Arbeitsvorschriften

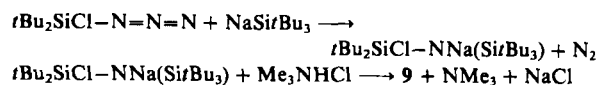
Herstellung von 2: Zu 6.27 g (15.98 mmol) *t*Bu₂SiCl-NH(Si*t*Bu₃) 9, gelöst in 50 mL THF bei -78°C, werden 15.99 mmol MeLi in 17 mL THF getropft. Man läßt das Gemisch bei -60°C 70 h reagieren (quantitativer Umsatz laut ¹H-NMR-Spektrum). Nach Abkondensieren alles Flüchtigen im Hochvakuum bei Raumtemperatur wird der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen und die Lösung mit 2.9 mL (16 mmol) CF₃SO₃SiMe₃ versetzt. Nach 1 d filtriert man die Lösung von gebildetem Niederschlag (CF₃SO₃Li) 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⁺-*t*Bu, 100%), 256, 214, 172, 130 (298⁺ - *n* × Propen, 3, 14, 7, 25). ¹H-NMR (THF, 28°C): $\delta = 1.178$ (*t*Bu₂Si), 1.107 (Si*t*Bu₃). ²⁹Si-NMR (THF, 28°C): $\delta = -2.555$ (*t*Bu₂Si), -16.571 (*t*Bu₃Si).

Umsetzungen von 2: 0.427 g (1 mmol) 2, gelöst in Benzol, werden bei Raumtemperatur mit 0.5 oder 1 mmol H₂O bzw. bei 60°C mit 10 mmol Propen oder 10 mmol Methylvinylether umgesetzt. Nach Abziehen alles Flüchtigen im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man die analysenreinen Produkte 4-7. Für die durch Elementaranalysen und Massenspektren charakterisierten Proben wurden folgende Schmelzpunkte und ¹H-NMR-Signale (C₆D₆) gefunden: 4: Fp = 130°C; $\delta = 1.099$ (s, Si*t*Bu₂), 1.216 (s, Si*t*Bu₃), 1.443 (s, OH). - 5: Fp = 344°C (Zers.); $\delta = 1.279$ (s, Si*t*Bu₃), 1.380 (s, Si*t*Bu₂). - 6: Fp = 121°C; $\delta = 1.176$ (s, Si*t*Bu₂), 1.192 (s, Si*t*Bu₃), 2.074 (m, SiCH₂), 5.129 (m, CH₂), 6.070 (m, CH). - 7: Fp = 114°C (Zers.); $\delta = 1.148$, 1.214 (s, Si*t*Bu₂), 1.290 (s, Si*t*Bu₃), 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. Karampatsis synthetisiert. Wichtiges Zwischenprodukt ist die Verbindung 9, die mit MeLi in 3 übergeht (vgl. Arbeitsvorschrift). Synthese von 9:



(vgl. N. Wiberg, G. Fischer, P. Karampatses, *Angew. Chem.* 96 (1984) 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 59).

[3] LiX (X = elektronegativer Rest) wird aus Verbindungen des Typs $R_3SiX-NLiR'$ nach unseren Ergebnissen in der Regel intermolekular eliminiert [4]. Im vorliegenden Falle erzwingen die sperrigen *t*Bu-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-Acylnaphthaline**

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-Acylnaphthaline **1** unter Bildung von 1-Acyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitrilen **3** addiert wird (Tabelle 1).

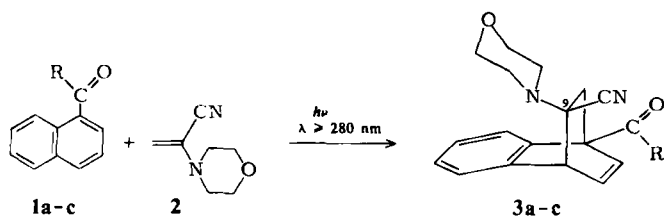


Tabelle 1. Photocycloaddition von **2** an **1** zu **3**. *t* = Belichtungszeit. Bedingungen siehe [7]. Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes **1**.

	R	Lösungsmittel	<i>t</i> [h]	Umsatz von 1 [%]	Ausb. [%]	3 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	
c	C ₆ H ₅	Methanol	2	28	55	
		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 umgesetzte (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 **1b** bei 313 nm erreichen; Φ hängt von der Konzentration von **2** ab. Tetramethyl-3,4-dihydro-diazet-dioxid^[9] verhindert die Addition. Dies legt eine Beteiligung von triplettangeregtem **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 Löschung von triplettangeregtem **1b** durch **2** wurde zu $k = 1.8 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt^[10].

Die *endo*-Stellung der Morpholinogruppe 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.

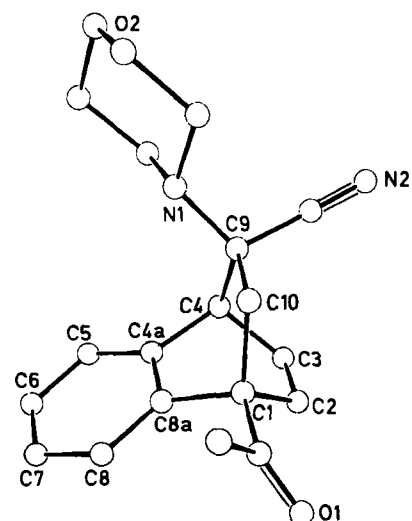


Abb. 1. Molekülstruktur von *rel*-(1*S*,4*S*,9*S*)-1-Acetyl-9-morpholino-1,4-dihydro-1,4-ethanonaphthalin-9-carbonitril **3b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C10 1.572(3), C4-C9 1.575(3), C9-C10 1.567(3), C1-C2 1.520(3), C2-C3 1.320(3), C3-C4 1.515(3), C4-C4a 1.520(3), C4a-C8a 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-Acylnaphthaline 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 Morpholinogruppe, 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.