

Lösungsmitteln unlösliche Hexol $C_6[(CH_2)_3CH_2OH]_6$ 9
(weiße Kristalle, Fp = 115–120°C, 76% Ausbeute).

Eingegangen am 14. März 1988 [Z 2661]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. J. Backer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 54 (1935) 833, 905; *ibid.* 55 (1936) 17; b) E. Weber, *Angew. Chem.* 95 (1983) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 616; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 840; c) F. Vögtle, E. Weber, *ibid.* 91 (1979) 813 bzw. 18 (1979) 753; d) A. D. U. Hardy, D. D. MacNicol, S. Swanson, D. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 999, 1011.
- [2] a) C. W. Bird: *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, Logos Press, Academic Press, New York 1967, S. 1; b) P. W. Jolly, G. Wilke in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, New York 1982, S. 649; c) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 539; d) U. Rosenthal, W. Schulz, *J. Prakt. Chem.* 328 (1986) 335.
- [3] Vergleiche mit den Dendrimeren bei D. A. Tomalia, M. Hall, D. M. Hedstrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1601.
- [4] a) J. R. Hamon, J. Y. Saillard, A. Le Beuze, M. McGlinchey, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7549; b) die Reaktion verläuft über eine Reihe von Deprotonierungs-Alkylierungs-Sequenzen; c) das ist beispielsweise der Fall, wenn statt Iodmethan Iodethan oder 1,2-Diodethan verwendet wird. Der Komplex 1 wird dann unverändert zurückgewonnen.
- [5] Minimale Menge THF (15 mL pro Mol); die Reaktionsmischung wird zunächst 3 h auf 60°C und dann zur Vervollständigung der Reaktion noch 20 h auf 40°C erhitzt.
- [6] N. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Organomet. Chem.* 23 (1984) 1.
- [7] T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3007.
- [8] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 974.
- [9] H. C. Brown: *Organic Syntheses via Boranes*, Wiley, New York 1975, S. 29 und 52 (Disiamylboran), 32 und 56 (9-BBN).
- [10] G. R. Luckhurst in G. W. Grey, P. A. Windsor (Hrsg.): *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Vol. 2, Ellis Horwood, Chichester 1974, S. 144.

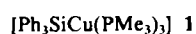
Phosphanstabilisierte Cu^I - und Ag^I -Silane

Von Alan H. Cowley*, Tammy M. Elkins,
Richard A. Jones* und Christine M. Nunn

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Während die Synthese der Amide^[1], Phosphide^[2] und Alkylverbindungen^[3] von Cu^I sowie deren tetramere Struktur im festen Zustand schon seit längerem bekannt sind, wurde über die entsprechenden Cu^I -Silane noch nicht berichtet. Wohlbekannte Verbindungen mit Si-Cu-Bindungen sind die Silylcuprate des Typs $[(R_3Si)_2Cu]Li^{[4]}$, die immer mehr Verwendung als organische Reagentien finden. Sie werden jedoch in situ hergestellt, so daß ihre Strukturen noch weitgehend unerforscht sind. Dagegen sind unseres Wissens Verbindungen mit Ag-Si-Bindungen noch völlig unbekannt^[5].

Beim Versuch, Cu^I -Silane durch Reaktion von $(Me_3Si)_3SiLi$ oder PPh_3SiLi mit $CuCl$ in THF herzustellen, entstanden keine isolierbaren Produkte. Erst die Umsetzung von $CuCl$ in THF mit einem Äquivalent Ph_3SiLi und drei Äquivalenten Me_3P führte nach Umkristallisation aus Toluol zu gelben Kristallen einer Verbindung der Zusammensetzung 1. Das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -43.4$ weist



auf koordinierte Me_3P -Liganden und das ^{29}Si -NMR-Signal bei $\delta = -21.5$ auf eine Ph_3Si -Metall-Einheit hin^[6].

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Prof. Dr. R. A. Jones,
T. M. Elkins, Dr. C. M. Nunn
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

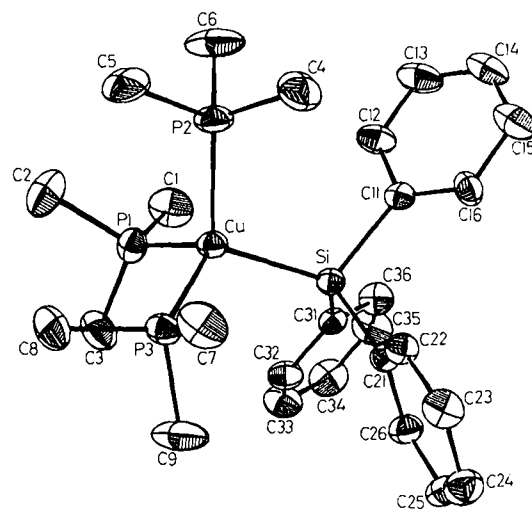
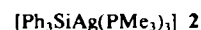


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu-Si 2.340(2), Cu-P1 2.278(3), Cu-P2 2.278(2), Cu-P3 2.273(2); P1-Cu-P2 107.0(1), P1-Cu-P3 108.1(1), P2-Cu-P3 105.70(8), P2-Cu-Si 111.38(8), P3-Cu-Si 112.17(8), Cu-Si-C11 113.6(2), Cu-Si-C21 114.9(2), Cu-Si-C31 117.5(3), C11-Si-C21 104.1(3), C11-Si-C31 102.8(3), C21-Si-C31 102.2(3).

Röntgenstrukturanalytisch wurde nachgewiesen, daß 1 (Abb. 1) im festen Zustand monomer, ohne kurze intermolekulare Abstände vorliegt^[7]. Das Cu-Ion ist durch drei Me_3P -Liganden und einer Ph_3Si -Gruppe annähernd tetraedrisch koordiniert, und auch die Koordination von Si ist fast tetraedrisch. Die unseres Wissens erstmals bestimmte Länge einer Cu-Si-Bindung ist in 1 mit 2.340(2) Å etwas größer als die Summe der kovalenten Radien (2.28 Å). Ursache hierfür sind wohl zumindest teilweise sterische Wechselwirkungen zwischen den Me_3P - und den Phenylgruppen, die auch ungewöhnlich große Cu-P-Abstände und kleine Bindungswinkel P-Cu-P und C-Si-C bewirken.

Die Koordination der drei Me_3P -Liganden in 1 führt an Cu zu einer 18-Elektronenkonfiguration und macht die Bildung einer (vermutlich schwachen) 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung Cu-Si-Cu unnötig. Ein Vergleich mit dem isoelektronischen Komplex $[(Me_3P)_3NiPPh_3]^{[8]}$ wäre interessant, ist aber nicht möglich, da die Strukturdaten dieses Ni-Komplexes nicht vorliegen.

Die zu 1 analoge Ag-Verbindung 2 wurde auf ähnlichem Weg erhalten, lieferte jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Jedoch sind die chemischen Verschiebungen von 2 ($\delta(^{31}P) = -48.2$, $\delta(^{29}Si) =$



-21.5) denen der Verbindung 1 sehr ähnlich, und ^{13}C - sowie 1H -NMR-Spektrum stimmen mit der vorgeschlagenen Struktur überein. Darüber hinaus treten im EI-Massenspektrum (70 eV) von 2 Signale für die Fragmente $(Me_3P)_3Ag$ und Ph_3Si auf.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung aus 0.7 g (7.07 mmol) $CuCl$ in 40 mL THF wurden gleichzeitig 7.02 mmol Ph_3SiLi und 21.06 mmol Me_3P , jeweils gelöst in THF, bei $-78^\circ C$ gegeben. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung gelbbraun und ein schwarzer Niederschlag entstand. Nach 1 h Rühren bei $0^\circ C$ wurde die Reaktionsmischung auf $25^\circ C$ erwärmt. Das Lösungsmittel und flüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt; der Rückstand wurde in Toluol gelöst, die Lösung filtriert und eingedunstet. Bei $-20^\circ C$ kristallisierten gelbe Kristalle von 1 (Ausbeute: 65%). - 1H -NMR (300 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 0.74$ (s, 27H: Me), 7.1, 7.2, 7.7 (je br. m, 15H: C_6H_5). - $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 18.5$ (br.; Me), 125.4, 126.8, 136.6 (je s, C_6H_5). - $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -43.4$ (br. s). - ^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = -21.5$ (s).

2: Der Ag-Komplex **2** (gelbe Kristalle) wurde analog zu **1** erhalten (Ausbeute: 70%). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 0.84$ (d, 27H, $^3J(\text{PH}) = 6.0$ Hz; Me), 7.1, 7.2, 7.9 (je m, 15H; C_6H_5). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = 15.7$ (d, $^1J(\text{PC}) = 5.3$ Hz; Me), 126.8, 127.1, 136.9 (je s, C_6H_5). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6 , 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = -48.2$ (br. s). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6 , TMS ext.): $\delta = -21.5$ (m). Silber-Phosphor- und Silber-Silicium-Kopplungen wurden nicht aufgelöst.

Eingegangen am 28. April 1988 [Z 2726]

- [1] H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 936.
 [2] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 208.
 [3] J. A. J. Jarvis, R. Pearce, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 999.
 [4] Z. B.: I. Fleming, T. W. Newton, F. Roessler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2527; H.-M. Chen, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* 316 (1986) 255, zit. Lit.
 [5] B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 25 (1982) 1.
 [6] H. Marsmann in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR 17. Basic Principles and Progress*, Springer, Berlin 1981.
 [7] **1**: monoklin, Cc (Nr. 9), $Z = 4$; $a = 17.211(4)$, $b = 9.686(2)$, $c = 19.298(6)$ Å, $\beta = 105.31(2)^\circ$, $V = 3102.8$ Å 3 ; $\rho_{\text{ber.}} = 1.180$ g cm $^{-3}$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 9.08$ cm $^{-1}$), 5454 unabhängige Reflexe; 4107 Reflexe ($I > 3.0\sigma(I)$) wurden zur Lösung (Direkte Methoden) und zur Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Vollmatrix) der Struktur von **1** verwendet; R (R_w) = 0.0518 (0.0599). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [8] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 105 (1972) 2628.

Erster direkter Nachweis einer Nitrilimin-Diazo-Isomerisierung und Synthese relativ stabiler *N*-silylierter Nitrilimine**

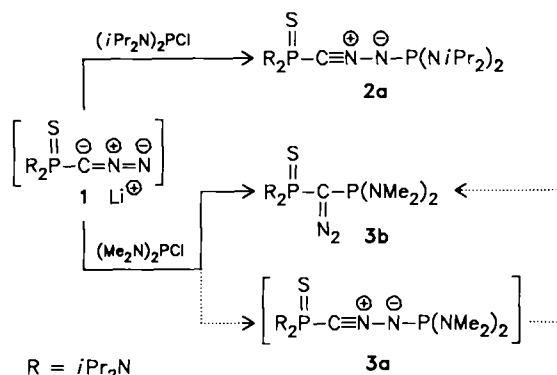
Von Michel Granier, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand*

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Die erstmals von Huisgen et al.^[1] erzeugten Nitrilimin-Intermediate haben breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden. Durch Matrix-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß diese 1,3-Dipole je nach Substitutionsmuster sich zu Carbodiimiden oder Azinen umlagern^[2], zu Nitrilen und Nitrenen fragmentieren^[2a] oder intramolekular cyclisieren^[3]. In den sechziger Jahren wurde über die mögliche Existenz eines Diazomethan-Nitrilimin-Gleichgewichts berichtet^[4]; diese Vermutung wurde später aber sehr kontrovers diskutiert^[5]. Auch die Thermolyseprodukte potentieller Nitrilimin-Vorstufen versuchte man über Nitrilimin-Diazo-Umlagerungen zu erklären^[6], doch konnten keine Nitrilimine nachgewiesen werden, und auch die gebildeten Diazo-Derivate erwiesen sich – mit einer Ausnahme^[6a] – unter den Versuchsbedingungen als instabil. Wir berichten im folgenden über die Synthese relativ stabiler *N*-silylierter Nitrilimine (**7a**, **8a**) sowie über einige Beispiele für Nitrilimin-Diazo-Isomerisierungen.

* Dr. G. Bertrand, M. Granier, Dr. A. Baceiredo
 Laboratoire des Organométalliques, U.A. 477
 Université Paul Sabatier
 118, route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cédex (Frankreich)

** Wir danken Dr. I. Tkatchenko, Dr. Y. Dartiguenave und Dr. M. Dartiguenave (Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse), die uns Arbeitsmöglichkeiten einräumten, nachdem das Chemiegebäude der Université Paul Sabatier am 25. März 1987 zerstört worden war. – Bei unserer früheren Arbeit über Nitriloxide (G. Sicard, A. Baceiredo, G. Crocco, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 100 (1988) 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 301) ist ein wichtiges Literaturzitat nachzutragen: H. Dahn, B. Favre, J.-P. Leresche, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 457.



Durch Umsetzung des Lithiumsalzes **1** von Diazomethylthiophosphorsäure-bis(diisopropylamid) mit Chlorbis(diisopropyl)phosphan ist es uns kürzlich gelungen, das erste stabile Nitrilimin **2a** ($\text{Fp} = 100^\circ\text{C}$)^[7] herzustellen. Führt man denselben Versuch mit Chlorbis(dimethylamino)phosphan durch, so erhält man stattdessen das Diazo-Derivat **3b** in 87% Ausbeute. Alle Bemühungen, das mögliche intermediäre Nitrilimin **3a** abzufangen, waren – selbst bei -78°C – vergeblich (Tabelle 1).

Tabelle 1. $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-Daten von Nitrilimin (Serie **a**) und Diazomethanen (Serie **b**).

	$^{31}\text{P-NMR}$ δ (J (Hz))	IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
2a	35.4, 99.9 (5.25)	2040 (br., s)
2b	74.5, 72.8 (140.10)	2028
3b	63.4, 106.0 (104.94)	2035
4b	57.6	2080
7a	32.5	2010 (br., s)
7b	65.8	2050
8a	31.1	2120 (br., s)
8b	59.5	2100

Diese Ergebnisse könnten darauf hinweisen, daß das Chlorphosphan je nach sterischer Hinderung der Substituenten den Kohlenstoff oder den Stickstoff der Diazomethylgruppe angreift. Erhitzt man dagegen eine Chloroform-Lösung des Nitrilimins **2a** 6 h auf 55°C , so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das Phosphino(thiophosphinoyl)diazomethan **2b**. Filtration von **2a** über Silicagel ergibt Diazomethylthiophosphorsäure-bis(diisopropylamid) **4b** (82% Ausbeute) und das schwefelfreie Produkt **5** (89% Ausbeute), obwohl **2a** nicht besonders hydrolyseempfindlich ist. Als Erklärung dieses Verhaltens postulieren wir eine Hydrolyse der Phosphor-Stickstoff-Bindung von **2a**, die zunächst zum Nitrilimin **4a** und zum Hydroxyphosphan **6** führt. Diese Produkte isomerisieren anschließend zu **4b** und **5**.

Wie schon Bock et al.^[8] und Wentrup et al.^[2c] berichteten, lassen sich die meisten intramolekularen Isomerisierungen durch Substitution mit *N*-Silylgruppen vermeiden. Aus

