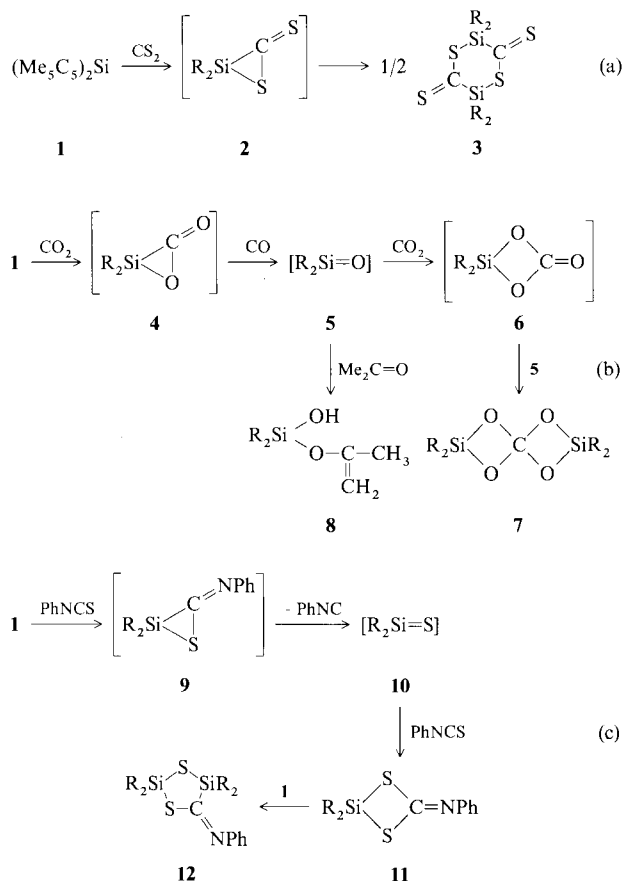


folgenden Reaktionsablauf [Gl. (b)]: Das primär analog zu **2** gebildete [2 + 1]-Cycloadditionsprodukt **4** reagiert unter Abspaltung von Kohlenmonoxid zum Silanon **5**, welches sich mit Kohlendioxid in einer [2 + 2]-Cycloaddition zum cyclischen Kohensäuresilandiylester **6** umsetzt, der seinerseits mit weiterem Silanon **5** zum Endprodukt **7** reagiert. Das bei dieser Sequenz entstandene Kohlenmonoxid wurde als Carbonyl-Komplex nachgewiesen^[3]. Führt man die Reaktion nach Gleichung (b) in Gegenwart von Aceton durch, so entsteht in einer En-Reaktion^[4] mit dem als Intermediat postulierten Silanon **5** quantitativ der Hydroxysilylenol-ether **8**.



Wiederum anders reagiert **1** mit Phenylisothiocyanat: In Toluol bei etwa 60 °C bildet sich in hoher Ausbeute das Dithiasiletan **11**. Nach dem in Gleichung (c) skizzierten Reaktionsablauf entsteht auch hier zunächst durch [2 + 1]-Cycloaddition das zu **2** und **4** analoge Siliran **9**, das mit Phenylisothiocyanat zu **11** weiterreagiert. Der Heterocyclus **11** erweist sich im Gegensatz zu **6** als unter den Reaktionsbedingungen stabil. Das Nebenprodukt Phenylisocyanid läßt sich NMR-spektroskopisch nachweisen^[5]. Das als Intermediat postulierte Silathion **10** konnte auf anderem Wege bisher nicht abgefangen werden.

Werden **1** und **11** bei etwa 100 °C in Toluol umgesetzt, entsteht durch Einschub von **1** in eine der beiden Schwefel-Kohlenstoff-Bindungen von **11** das Dithiadisilolan **12**. Läßt man **1** mit Phenylisothiocyanat von vornherein bei erhöhter Temperatur reagieren, so entsteht unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanten direkt **12**.

Zusammensetzung und Konstitution von **3**, **7**, **8**, **11** und **12** sind durch NMR- und Massenspektren sowie elementaranalytisch belegt. Anders als in **1** sind in diesen Verbindungen die Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden jeweils monohapto an die Siliciumatome gebunden. Der leichte Haptizitätswechsel ist vermutlich die Ursache dafür, daß das im

Grundzustand durch die π -Bindungen äußerst elektronenreiche **1** letztlich wie ein elektronenärmeres Dialkylsilandiyl reagieren kann^[6]. Die den Verbindungen **3**, **7**, **11** und **12** zugrundeliegenden Heterocyclen waren unseres Wissens noch nicht bekannt. Pentamethylcyclopentadienyl als Ligand verleiht diesen Systemen eine zusätzliche Funktionalität.

Wie die Reaktionen (a)–(c) zeigen, bietet sich die Umsetzung von Decamethylsilicocen **1** mit Substraten des Typs X=C=Y zur Darstellung neuartiger Silacyclen an. Darüber hinaus verdient die Möglichkeit, p_π - p_π -Doppelbindungssysteme R₂Si=X aus reaktiven Dreiring-Vorstufen des Typs R₂Si-X-C=Y zu erzeugen, Beachtung.

Experimentelles

3: Man versetzt eine Lösung von 0.60 g (2.0 mmol) **1** in 10 mL Benzol mit 1.26 mL (20.0 mmol) Schwefelkohlenstoff und hält 20 h bei Raumtemperatur. Bei der anschließenden Zugabe von *n*-Pentan entsteht ein feiner, farbloser Niederschlag, der nach Abfiltrieren und Kristallisation aus Toluol in Form farbloser Kuben anfällt. Ausbeute 85%; Fp = 237 °C; ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 21.6; MS (70 eV): *m/z* 748 (*M*⁺, 12%).

7: Durch eine Lösung von 1.46 g (4.9 mmol) **1** in 25 mL Toluol wird bei Raumtemperatur 3 h CO₂ geleitet; anschließend wird noch 16 h in einer CO₂-Atmosphäre gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen und aus Toluol kristallisiert. Ausbeute 83%; Fp = 175 °C (Zers.); ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 10.3; MS (70 eV): *m/z* 672 (*M*⁺, 29%).

8: Durch eine Lösung von 1.59 g (5.36 mmol) **1** in 70 mL Aceton wird bei Raumtemperatur 1 h CO₂ geleitet; anschließend wird noch 18 h in einer CO₂-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Sublimation (0.01 bar, 90 °C) gereinigt. Ausbeute 92%; Fp = 42 °C; ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -24.0; MS (70 eV): *m/z* 372 (*M*⁺, 21%).

11/12: Man versetzt eine Lösung von 1.50 g (5.03 mmol) **1** in Toluol mit 1.5 mL (12.5 mmol) Phenylisothiocyanat und hält 5 h bei 60 °C (**11**) bzw. 20 h bei 100 °C (**12**). Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile verbleibt ein orangefarbener Rückstand, der aus *n*-Pentan (**11**) bzw. Toluol (**12**) umkristallisiert wird. **11:** blaßgelbe Rauten, Ausbeute 55%; Fp = 118 °C (Zers.); ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 12.0; MS (70 eV): *m/z* 465 (*M*⁺, 4%). **12:** hellgelbes Pulver, Ausbeute 67%; Fp = 264 °C; ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = 21.4, -0.4; MS (70 eV): *m/z* 763 (*M*⁺, 6%).

Eingegangen am 10. Februar 1989 [Z 3167]

- [1] P. Jutzi, D. Kanne, C. Krüger, *Angew. Chem.* 98 (1986) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 164.
- [2] P. Jutzi, U. Holtmann, H. Bögge, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 305.
- [3] Umsetzung mit [(C₅H₅)Fe(Me₂S)₃]BF₄ zum Carbonyl-Komplex; $\bar{\nu}(\text{CO})$ = 1980, 1730 cm⁻¹.
- [4] Eine vergleichbare En-Reaktion mit Aceton ist in der Si=C-Chemie beschrieben worden: N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch. B426* (1987) 1062.
- [5] ¹³C-NMR von PhNC: δ = 165.5 (in H. D. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984; δ = 165.7).
- [6] Trotz umfangreicher Untersuchungen mit reaktiven Silandiolen sind Umsetzungen mit Substraten des Typs X=C=Y bisher nicht beschrieben; siehe hierzu P. P. Gaspar, *React. Intermed. (Wiley)* 3 (1985) 335.

Diisocyan oder Cyanisocyan?*

Von Lorenz S. Cederbaum*, Francesco Tarantelli, Hans-Georg Weikert, Markus Scheller und Horst Köppel

Während das stabile Molekül Dicyan NCCN seit langem bekannt ist, bereitet die Synthese seiner Isomere Diisocyan

[*] Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Dr. F. Tarantelli^[+], H.-G. Weikert, M. Scheller, Dr. H. Köppel
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg

[+] Alexander-von Humboldt-Stipendiat; ständige Adresse:
Dipartimento di Chimica, Università di Perugia
I-06100 Perugia (Italien)

[**] Wir danken C. A. deLange, Amsterdam, für die Vorabmitteilung des PE-Spektrums und für viele interessante Diskussionen.

CNNC und Cyanisocyan CNCN beträchtliche Schwierigkeiten. Erst vor kurzem wurde zum ersten Mal über die Bildung von CNNC berichtet^[1]. Das Vorläufermolekül Norbornadienonazin wurde blitzvakuumthermolysiert, und die ¹³C- und ¹⁴N-NMR-Spektren des Thermolyseproduktes waren konsistent mit dem Vorliegen von CNNC^[1]. Das später veröffentlichte^[2] saubere He(I)-Photoelektronen(PE)-Spektrum von CNNC wurde aufgrund experimenteller Überlegungen und der Ergebnisse von Hartree-Fock-Slater-Rechnungen interpretiert. Die Rechnungen wiesen auf starke Korrelationseffekte hin und machten deutlich, daß genauere theoretische Methoden für ein korrektes Verständnis der experimentellen Befunde nötig sind^[2].

Das PE-Spektrum von Dicyan wurde bereits erfolgreich mit Hilfe der Greenschen Funktionen-Theorie berechnet^[3]. Wir haben nunmehr das PE-Spektrum von CNNC sowohl mit Green-Funktionen als auch mit Konfigurationswechselwirkungs(CI)-Methoden theoretisch bestimmt. Das CI-Resultat zeigt Abbildung 1 c. Man erkennt, daß das berechnete Spektrum nicht dem experimentellen Befund entspricht, der schematisch in Abbildung 1 a wiedergegeben ist. Insbesondere

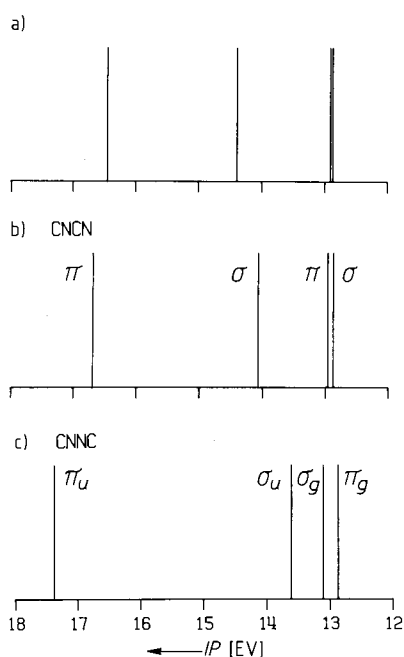


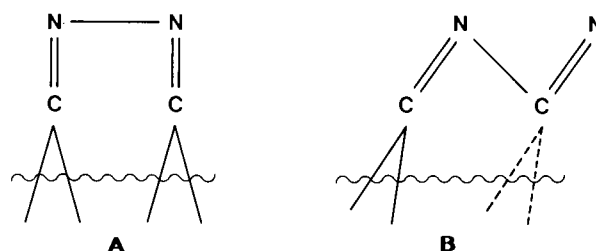
Abb. 1. a) Das experimentelle [2] (Schemazeichnung) und b), c) die für Cyanisocyan bzw. Diisocyan berechneten PE-Spektren.

re ist die Energiedifferenz zwischen den beiden σ -Ionisationspotentialen viel kleiner als im Experiment. Diese Energiedifferenz blieb bei allen von uns durchgeführten Rechnungen sehr konstant. Darüber hinaus ist das berechnete π_u -Ionisationspotential, selbst wenn man die Ungenauigkeit der Theorie in Rechnung stellt, zu groß. Es sollte erwähnt werden, daß Korrelationseffekte tatsächlich eine beträchtliche Rolle spielen und daß das berechnete Spektrum deshalb nicht im Orbitalbild verstanden werden kann.

Die für die Berechnung des PE-Spektrums benutzte Geometrie von CNNC wurde mit dem CI-Verfahren optimiert und weicht wegen Korrelationseffekten geringfügig von der publizierten^[4] SCF-Geometrie ab (wir verwendeten $R_{CN} = 1.181$, $R_{NN} = 1.291$ Å). Dieser Unterschied ist jedoch bei weitem zu klein, um zu signifikanten Änderungen der Ionisationspotentiale zu führen. Insbesondere bleibt die σ_g - σ_u -Energiedifferenz unverändert. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied zwischen Experiment und Theorie wäre, daß CNNC linear, aber asymmetrisch ist (nichtlineares

CNNC dagegen sollte sechs statt der beobachteten vier Ionisationspotentiale aufweisen). Die Suche nach einer derartigen asymmetrischen Struktur wurde mit beträchtlichem Aufwand durchgeführt, und die Potentialhyperfläche von CNNC erwies sich als sehr flach in Richtung der asymmetrischen Verzerrung. Dennoch konnten keine zusätzlichen Minima identifiziert werden, und wir folgern, daß CNNC in der Tat symmetrisch ist. Damit kommen wir zu dem Ergebnis, daß es sich bei dem Molekül, dessen PE-Spektrum gemessen wurde^[2], nicht um Diisocyan handelt.

Da das synthetisierte Molekül zwei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatome enthält, müssen wir annehmen, daß entweder ein anderes C_2N_2 -Isomer präpariert wurde oder daß sich CNNC vor der Aufnahme des PE-Spektrums in das stabilere CNCN-Molekül umgelagert hat. Das experimentelle PE-Spektrum enthält allerdings keinerlei Hinweise auf ein zusätzliches Isomer, und wir neigen deshalb zu der Annahme, daß CNNC gar nicht synthetisiert wurde. **B** ist eine mögliche Erklärung für die Bildung von CNCN aus Norbornadienonazin, während **A** die Bildung von CNNC beschreiben würde, wie sie in^[1] vorgeschlagen wurde. Da die NMR-Messungen^[1] in kondensierter Phase durchgeführt wurden, können wir das Entstehen geordneter CN-Ketten nicht ausschließen.



Die Ionisationspotentiale von CNCN wurden schon früher berechnet^[5] und stimmen gut mit den experimentellen Werten^[2] überein. Um mit der Rechnung für CNNC konsistent zu sein, haben wir die Berechnung des PE-Spektrums von CNCN mit denselben Verfahren und Basissätzen wie für CNNC bei der neu bestimmten CI-Geometrie wiederholt (für CNCN: $R_{CN} = 1.180$, $R_{NC'} = 1.320$, $R_{C'N'} = 1.157$ Å). Die technischen Einzelheiten der Green-Funktions- und CI-Rechnungen zu CNCN und CNNC werden an anderer Stelle veröffentlicht werden^[6]. Das so erhaltene PE-Spektrum von CNCN ist in Abbildung 1 b dargestellt. Es entspricht dem experimentellen Spektrum (Abb. 1 a) in überzeugender Weise. Nun wird offensichtlich, daß die Messung in^[2] mit CNCN durchgeführt wurde^[7].

Eingegangen am 17. Februar 1989 [Z 3178]

CAS-Registry-Nummern:
Diisocyan, 78800-21-2; Cyanisocyan, 83951-85-3.

[1] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 936.

[2] O. Grabant, C. A. deLange, R. Mooyman, T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 221.

[3] L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, *Chem. Phys.* 10 (1975) 459.

[4] M. Sana, G. Leroy, *J. Mol. Struct.* 76 (1981) 259.

[5] W. von Niessen, L. S. Cederbaum, J. Schirmer, G. H. F. Dierksen, W. P. Kraemer, *J. Electr. Spectr.* 28 (1982) 45.

[6] F. Tarantelli, L. S. Cederbaum et al., unveröffentlicht.

[7] Anmerkung der Autoren: Nach Einreichen des Manuskripts dieser Arbeit erschien eine relevante Arbeit zum selben Themenkreis: F. Stroth, W. Winnemeyer, *Chem. Phys. Lett.* 155 (1989) 21. In ihr werden experimentelle IR- und Mikrowellenspektren des Moleküls von [1] vorgestellt und analysiert und ebenfalls CNCN zugeschrieben.