

Spins nicht zufällig mit der eines passiven Spins entartet ist, der zu einem anderen Fragment gehört, das in derselben spektralen Region zu einem überlagernden Kreuzsignalmultiplett Anlaß gibt.

Diese Einschränkungen scheinen nicht allzu restriktiv zu sein, und somit kann die neue Technik selektiv invertierte Soft-COSY (SIS-COSY) in vielen praktischen Situationen nützlich sein. Die neue Methode ist nicht nur geeignet, überlagernde Multipletts zu entflechten, sondern auch, eine Hypothese über die Identität eines oder mehrerer passiver Spins zu verifizieren. Das Verfahren ermöglicht es, ein Routineübersichtsspektrum (vom Typ COSY) mit stark reduzierter Auflösung aufzunehmen. Die dabei gesparte Zeit kann dann verwendet werden, um ausgewählte spektrale Regionen detaillierter zu analysieren. Typischerweise kann das Spektrum eines einzelnen Multipletts in 2–20 min aufgenommen werden, je nach Relaxationszeit und gewünschter Auflösung.

Eingegangen am 20. November 1989 [Z 3641]

- [1] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford 1987.
- [2] L. Braunschweiler, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* 48 (1983) 535.
- [3] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 79 (1988) 99.
- [4] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 87 (1990), im Druck.
- [5] U. Piantini, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6800; A. J. Shaka, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 51 (1983) 169; M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 117 (1983) 479.
- [6] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6394.
- [7] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6837.
- [8] L. Müller, *J. Magn. Reson.* 72 (1987) 191.
- [9] H. Oschkinat, A. Pastore, P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 69 (1986) 559.
- [10] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 72 (1987) 475.
- [11] J. Friedrich, S. Davies, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 75 (1987) 390; S. Davies, J. Friedrich, R. Freeman, *ibid.* 75 (1987) 540; H. Kessler, H. Oschkinat, C. Griesinger, *ibid.* 70 (1986) 106; R. Freeman, J. Friedrich, S. Davies, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 903.
- [12] R. Brüschweiler, J. C. Madsen, C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 73 (1987) 380; J. Cavanagh, J. P. Waltho, J. Keeler, *ibid.* 74 (1987) 386.
- [13] P. Pfändler, G. Bodenhausen, B. U. Meier, R. R. Ernst, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2510.
- [14] B. U. Meier, Z. L. Mädi, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 74 (1987) 565; M. Novič, G. Bodenhausen, *Anal. Chem.* 60 (1988) 582.
- [15] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 888.
- [16] H. Oschkinat, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 220.
- [17] L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 82 (1989) 211.
- [18] L. Emsley, G. Bodenhausen, *Magn. Reson. Med.* 10 (1989) 273; *J. Magn. Reson.* 87 (1990), im Druck.
- [19] L. Emsley, G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 469.

Synthese des ersten Silaamidids **

Von Gail E. Underiner und Robert West*

Amidine und ihre konjuguierten Basen (Amidide) sind gründlich untersucht worden^[1]. Während ihre Silicium-Analoga $R_2N-Si(R)=NR$ unbekannt sind^[2], ist ein 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anion vor kurzem beschrieben worden^[3]. Wir berichten hier über Isolierung und Charakterisierung des ersten Silaamidid-Ions in Form des Salzes

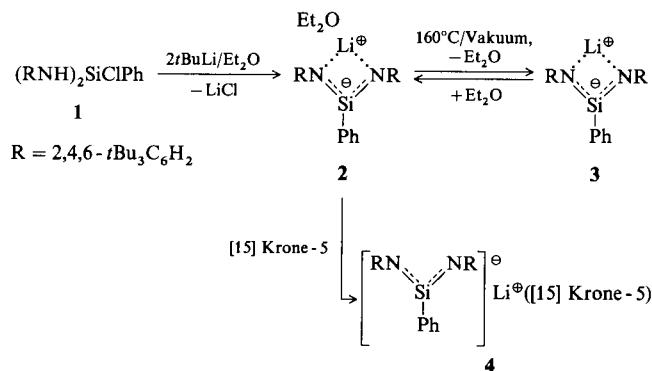
[*] Prof. R. West, Dr. G. E. Underiner

Department of Chemistry, The University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research, Air Force Systems Command, USAF (Contract No. F49620-86-C-0010) und der National Science Foundation (Grant No. CHE-8318810-02) gefördert.

Lithium-*N,N'*-bis(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)phenylsilaamidid 3 und seiner Etherkomplexe 2 und 4.

Die Reaktion von *n*BuLi mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin und anschließende Addition eines halben Äquivalents PhSiCl₃ führt zum Silandiamin 1 (Tabelle 1). Wird 1 mit zwei



Äquivalenten *t*BuLi in Diethylether umgesetzt, entsteht das Lithiumsilaamidid 2, in dem die Li⁺-Ionen von zwei N-Atomen des Silaamidids und von einem Et₂O-Molekül koordiniert sind. Der Ether kann aus 2 durch mehrstündigiges Erhitzen auf 160 °C im Vakuum (reversibel) freigesetzt werden, wobei das etherfreie Silaamidid-Salz 3 gebildet wird. Zusatz von [15]Krone-5 zu einer Benzollösung von 2 ergibt das Salz 4, in dem keine N · · · Li-Kontakte vorliegen, in Form großer, gelber, benzolhaltiger Kristalle; diese verlieren, wenn man sie Röntgenstrahlung aussetzt, Benzol und zerfallen zu einem nicht näher charakterisierten Pulver. Die Silaamidid-Salze sind thermisch stabil, zersetzen sich jedoch rasch bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff.

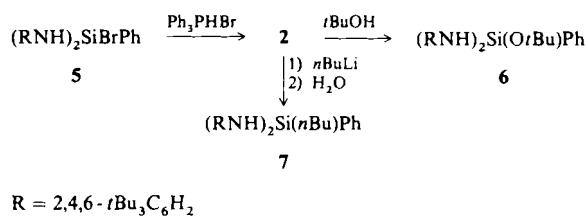
Tabelle 1. Schmelzpunkte und ²⁹Si-NMR-Daten von 1–7.

Verbindung	Fp [°C]	²⁹ Si-NMR [δ-Werte]
1 [a, b]	156–157	–28.8
2 [a]	212 (Zers.)	3.2
3 [a]	140 (Zers.)	7.0
4		–37.5
5 [b]	160–163	
6 [b]	226–227	–54.6
7 [a, b]	220–228	

[a] Korrekte C,H,N-Analyse. [b] Korrektes hochauflösendes Massenspektrum.

Das etherfreie Silaamidid-Salz 3 zeigt ein ²⁹Si-NMR-Signal bei $\delta = 7$, das gegenüber dem Signal von 1 ($\delta = -29$) stark tieffeldverschoben ist. 2 und 4 haben ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen von $\delta = 3$ bzw. –37.5, da das Si-Atom aufgrund wirksamerer Solvatation des Li⁺-Ions und folglich größerer negativer Ladung im Allylsystem stärker abgeschirmt wird. Die Silaamidid-Salze 2, 3 und 4 zeigen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur je eine Signalgruppe für die *t*Bu₃C₆H₂-Gruppen. Dies deutet darauf hin, daß die Anionen, wie die Amidide in der Organischen Chemie^[5], symmetrisch sind. Ein rasches Gleichgewicht zwischen unsymmetrischen Spezies kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Eine intensive Bande bei 1304 cm^{–1} im IR-Spektrum (Nujol-Verreibung) von 2 ordnen wir ν_{as} der [NSiN]-Einheit zu. Wie erwartet, ist diese Frequenz niedriger als die für *t*Bu₃NSi₂*t*Bu₃ berichtete (1326 cm^{–1})^[4].

Das Silaamidid-Ion von 2 reagiert rasch mit HBr und *t*BuOH. Da Silylamine durch starke Säuren gespalten werden, wurde Ph₃PHBr als HBr-Quelle verwendet^[6]. Es reagiert mit 2 bei Raumtemperatur in Lösung im Verlauf



einiger Stunden, wobei erst ein Stickstoffatom protoniert wird und dann eine HBr-Addition an die Doppelbindung des Silaamidins unter Bildung von **5** stattfindet. Das Chlorsilan **1** reagiert unter diesen Bedingungen nicht. Aus *t*BuOH und **2** entsteht **6**, aus *n*BuLi und **2** (nach Zugabe von Wasser) **7**, wahrscheinlich durch Addition von *n*BuLi an eine Si=N-Bindung unter Bildung eines Dianions, das dann protoniert wird.

Arbeitsvorschriften

1: 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin (6.0 g, 23 mmol) wurde in 120 mL Hexan mit *n*BuLi (9.2 mL einer 2.5 M Lösung in Hexan, 23 mmol) versetzt. Die weiße Suspension wurde 1 h gerührt und anschließend 40 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde PhSiCl₃ (2.4 g, 12 mmol) mit einer Spritze zugegeben und erneut unter Rückfluß (48 h) erhitzt. Danach wurde die Lösung filtriert und der Rückstand mehrmals mit Hexan ausgewaschen. Aus dem Filtrat erhielt man nach Abziehen des Lösungsmittels einen klebrigen Feststoff. Umkristallisation aus Hexan ergab 5.30 g (67%) farbloses **1**.

2: Zu einer Lösung von **1** (2.00 g, 3.16 mmol) in 10 mL Ether und 50 mL Hexan wurde bei -78 °C *t*BuLi (3.72 mL einer 1.7 M Lösung in Hexan, 6.32 mmol) gegeben. Nach mehreren Stunden wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Die Salze wurden unter Stickstoff abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen, wobei man einen farblosen Feststoff erhielt. Umkristallisation aus Hexan ergab 1.24 g (56%) farbloses **2**.

Eingegangen am 14. November 1989 [Z3633]

CAS-Registry-Nummern:

1: 126256-41-5; **2:** 126256-46-0; **3:** 126256-42-6; **4:** 126256-48-2; **5:** 126256-43-7; **6:** 126256-44-8; **7:** 126256-45-9; Ph₃SiH, 6399-81-1; PhSiCl₃, 98-13-5; 2,4,6-Tri-*tert*-butylamin, 961-38-6.

[1] Übersicht: S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Amidines and Imides*, Wiley, London 1975.

[2] In den letzten Jahren sind mehrere Silaamine (Si = N-Verbindungen) beschrieben worden: a) U. Klingebiel, A. Meller, *Angew. Chem.* 88 (1976) 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 313; b) U. Klingebiel, D. Bentmann, A. Meller, *J. Organomet. Chem.* 144 (1978) 381; c) S. S. Zigler, L. Johnson, R. West, *ibid.* 341 (1988) 187; d) N. Wiberg, K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053; e) U. Klingebiel, M. Hesse, *ibid.* 98 (1986) 638 bzw. 25 (1986) 649.

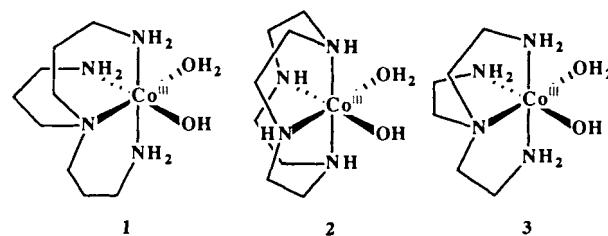
[3] E. Niecke, E. Klein, M. Nieger, *Angew. Chem.* 101 (1989) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 751.

[4] N. Wiberg, K. Schurz, *Chem. Ber.* 121 (1988) 581.

[5] J. D. Halliday, E. H. Symons, P. E. Binder, *Can. J. Chem.* 56 (1978) 1470.

[6] A. Hercouret, M. LeCorre, *Synthesis* 1988, 157.

die meisten Untersuchungen auf Modellsysteme mit aktivierte Substraten^[1] oder auf intramolekulare Katalyse^[2]. Wir planten, die aus den ausgedehnten Modellstudien gewonnenen Erkenntnisse zur Entwicklung von Katalysatoren, die nichtaktivierte Substrate hydrolysieren^[3], zu nutzen. Kürzlich haben wir gezeigt^[4], daß der Co-Komplex **1** hocheffizient die Hydrolyse nichtaktivierter Ester wie Methylacetat katalysiert. Die Hydrolyse von Amiden und Nitrilen ist eine noch größere Herausforderung als die Esterhydrolyse, da Amide und Nitrile erheblich stabiler sind als Ester. So betragen die Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Hydroxid-katalysierte Hydrolyse von Methylacetat^[5], Acetonitril^[6] und Acetamid^[7] $1.5 \times 10^{-1} \text{ ms}^{-1}$, $1.6 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ bzw. $7.4 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$. Im folgenden berichten wir über die schonende Hydrolyse von Nitrilen unter Verwendung von **1**, **2** und **3** als Katalysatoren.



In einem typischen kinetisch kontrollierten Versuch wird Acetonitril (0.1–0.5 M) bei einem pD-Wert von 7.0 und 40 °C zu einer Lösung von **2** in D₂O (0.01 M, als Perchlorat) gegeben. Abbildung 1 zeigt, daß das ¹H-NMR-Signal von Acetonitril ($\delta = 2.04$) mit fortschreitender Reaktion ab- und das von Acetamid ($\delta = 1.96$) zunimmt. Die Reaktion verläuft nach einer Kinetik nullter Ordnung in bezug auf Acetonitril und erster Ordnung in bezug auf den Katalysator. Unter den genannten Bedingungen beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse $3.2 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$. **3** ist etwa 20mal weniger reaktiv als **2**. **1** ist aktiv, setzt aber nach anfänglicher Acetamidproduktion Tris(3-aminopropyl)amin frei.

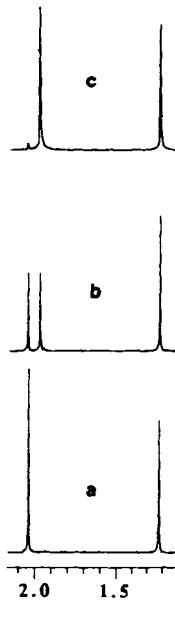


Abb. 1. ¹H-NMR-Signal des α -Protons von Acetonitril (0.1 M) nach Zugabe von **2** (0.01 M) bei pD = 7.0 und 40 °C; *tert*-Butylalkohol als Standard ($\delta = 1.22$). Messungen nach a) 0 h, b) 5.5 h und c) 23 h.

Katalytische Hydrolyse von Acrylnitril zu Acrylamid unter milden Bedingungen**

Von Jik Chin* und J. H. Kim

Über die Entwicklung von Katalysatoren, die Amide, Ester und Nitrile hydrolysieren, gibt es zahlreiche Berichte. Aufgrund der Stabilität dieser Substrate konzentrieren sich

[*] Prof. J. Chin, J. H. Kim

Department of Chemistry, McGill University

801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Research Council (Canada) gefördert.