

183 mmol) in 1 mL Methanol wurde zu dem in Puffer gelösten Antikörper (57 mL, 7 mg/mL, 400 mg) gegeben<sup>[8]</sup> und bei Raumtemperatur in einem 250 mL-Rundkolben mit einem Magnetrührer gerührt. Innerhalb von 5 h wurden 80 % des Substrates umgesetzt, und **5** entstand mit 89–91 % ee<sup>[9]</sup>. Die Lösung wurde anschließend in einen Dialysebeutel überführt und in 1 L des gleichen Puffers bei pH 7.0 dialysiert, wodurch 95 % des Produktes vom Antikörper getrennt werden konnten<sup>[10]</sup>. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial und das gewünschte Produkt wurden durch Extraktion aus dem Dialyse-Puffer gewonnen<sup>[11]</sup>. Das reine Keeton (–)-**5**<sup>[12]</sup> erhält man durch Kristallisation<sup>[13]</sup> mit einer Ausbeute von 60–65 % (bezogen auf eingesetztes Ausgangsmaterial) und einem Enantiomerenüberschuß von 86 % ee<sup>[14]</sup>. Die im Dialysebeutel verbliebenen Antikörper wurden dann erneut mit 1 L Puffer bei pH 6.0 dialysiert, wodurch die ursprünglichen Bedingungen wiederhergestellt und verbliebenes Produkt durch Verdünnung entfernt wurde. Die Antikörper enthaltende Lösung wurde schließlich für einen weiteren Reaktionszyklus in den Glaskolben überführt. Die Prozedur wurde fünfmal wiederholt, wodurch man insgesamt 2.55 g des Substrates verbrauchte. Die Gesamtausbeute an (–)-**5** betrug 1.50 g (62 %) mit 86 % ee nach Kristallisation und bezogen auf das umgesetzte Substrat. Die Aktivität der Antikörper nahm in jedem Reaktionszyklus um 5 % ab, was auf Verluste bei der Überführung der Lösungen hinweist. Die Umsatzzahl (turnover number) betrug pro katalytisches Zentrum 4700 (940 pro Lauf)<sup>[15]</sup>.

Während wir in dem detailliert beschriebenen Experiment gereinigte Antikörper einsetzten, wurden alle Vorversuche mit dem rohen Ammoniumsulfat-Präzipitat durchgeführt. In beiden Fällen wurde die für die Hydrolyse von **4** beobachtete katalytische Aktivität des Antikörpers vollständig durch das Hapten inhibiert, d. h. es findet eine spezifische Bindung im katalytischen Zentrum des Antikörpers statt. Tatsächlich scheint die katalytische Aktivität des gereinigten Antikörpers pro Gewichtseinheit geringer zu sein als jene des Ammoniumsulfat-Präzipitats, weshalb wir annehmen, daß die Reinigung mit einer teilweisen, irreversiblen Denaturierung des Proteins einhergeht. In beiden Fällen entspricht die beobachtete Aktivität 20–40 % der für ein reines Protein erwarteten Aktivität. Der Einsatz roher Antikörper spart Arbeit und Kosten, da weitere Reinigungsschritte zeit- und materialaufwendig sind.

Antikörperkatalysierte Reaktionen können also mit konventionellen Labortechniken im Gramm-Maßstab durchgeführt werden. Der katalytisch wirksame Antikörper wird zurückgewonnen und kann erneut verwendet werden. Die für diese Studie ausgewählte Reaktion ist exemplarisch. Sie kann mit keinem anderen Katalysator enantioselectiv durchgeführt werden, und sie veranschaulicht die Rolle, die Antikörper als Katalysatoren in der präparativen Organischen Chemie spielen können.

Eingegangen am 28. September 1993 [Z 6380]

- [1] a) R. A. Lerner, S. G. Benkovic, P. G. Schultz, *Science* **1991**, *252*, 659; b) P. G. Schultz, R. A. Lerner, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 391–395.  
 [2] a) J.-L. Reymond, K. D. Janda, R. A. Lerner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1711; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2257.  
 [3] J.-L. Reymond, G. K. Jahanghiri, R. A. Lerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3909.  
 [4] Dieses Verfahren ist einfacher als bisher veröffentlichte Experimente. Untersuchungen über dessen Allgemeingültigkeit finden zur Zeit statt.  
 [5] Ausgewählte physikalische Eigenschaften von **4**: farblose Kristalle, Schmp. 74–75 °C; <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.67, 7.22 (2 m, 2 × 2H), 6.69 (br, t, 1H), 3.82 (td, 2H, J = 5, 4.5), 3.61 (dt, 2H, J = 8, 4), 3.40 (br, s, 2H), 2.48 (m, 2H), 2.10 (m, 2H), 1.81 (m, 2H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 168.7, 152.3, 145.1, 131.4, 128.8, 126.9, 112.9, 62.5, 56.8, 42.8, 32.4, 31.0, 28.8, 19.5; IR (KBr): ν̄ = 3287, 2937, 2850, 1689; 1639, 1546, 1339, 1292, 1163, 1108, 1060, 1033, 860, 704 cm<sup>-1</sup>.  
 [6] 14D9 ist eine bei Mäusen vorkommende Hybridom-Zelllinie, die durch Fusion

einer 129G1X<sup>T</sup>-Milz-Zelle (von einer mit dem Hapten **1** immunisierten Maus) mit einer balb/c-Myelomzelle erhalten wurde und einen κ<sub>1</sub>-Antikörper produziert. Der Antikörper wird durch wachsendes Ascites dieser Zelllinie produziert. Die Ascites-Flüssigkeit wurde durch Fällung mit Ammoniumsulfat, Anionenaustausch und Protein-Gelchromatographie aufgearbeitet. a) G. Köhler, C. Milstein, *Nature* **1975**, *256*, 495; b) E. Engvall, *Methods Enzymol.* **1980**, *70*, 419.

- [7] Alle Reaktionen wurden mit HPLC analysiert (Chiralpak-AS-Säule, 0.45 × 22 cm; Hexan/Isopropylalkohol, 7:3, 1 mL min<sup>-1</sup>): t<sub>R</sub>(**4**) = 5.3 min, t<sub>R</sub>((+)-**5**) = 9.2 min, t<sub>R</sub>((-)-**5**) = 12.5 min; UV-Detektion bei 240 nm.  
 [8] Der Puffer besteht aus 50 mmol L<sup>-1</sup> Bistris (N,N-Bis(hydroxyethyl)tris(hydroxymethyl)aminomethan), 100 mM NaCl, pH 6.0.  
 [9] Die antikörperkatalysierte Reaktion ist zu 100 % enantioselectiv. Unter den Bedingungen der Reaktion werden allerdings 10 % des Produktes durch H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-katalysierte Hydrolyse von **4** zu *rac*-**5** gebildet.  
 [10] Wir benutzten Dialyseschläuche aus Cellulose, die Proteine größer als 12–14 kDa zurückhalten. Der Antikörper hat eine Molekülmasse von 150 kDa und wird im Innern des Schlauchs zurückgehalten; Moleküle, die kleiner als 12–14 kDa sind, diffundieren durch die Membran. Das Gleichgewicht wird bei 20 °C nach 17 h erreicht. Dialyseschläuche werden auch für Enzymreaktionen benutzt, siehe: C.-H. Wong, *Science* **1989**, *244*, 1145.  
 [11] Die Extraktion mit Toluol (4 × 50 mL) entfernt selektiv nicht umgesetztes Substrat **4**. Der Puffer wird dann mit NaCl gesättigt, und **5** wird mit Ethylacetat extrahiert (4 × 200 mL).  
 [12] Die absolute Konfiguration von (–)-**5** wurde durch Vergleich mit (+)-(*R*)-2-Benzylcyclopentanone als (*S*) festgelegt. K. Matsumoto, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4729.  
 [13] Das Rohprodukt (370 mg) wurde in 2 mL heißem Ethylether gelöst und durch tropfenweisen Zusatz von 1.5 mL Hexan umkristallisiert, die Ausbeute an (–)-**5** betrug 310 mg (65%). Farblose Kristalle, Schmp. 88–90 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = –134 (c = 0.9 in EtOH); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.69, 7.21 (2 m, 2 × 2H), 6.78 (br, t, 1H), 3.81 (br, m, 2H), 3.61 (q, 2H, J = 5), 3.15 (dd, 1H, J = 14, 4), 3.04 (br, m, 1H), 2.60 (dd, 1H, J = 14, 9), 2.36 (m, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.96 (m, 1H), 1.81 (b, s, 1H), 1.74 (m, 1H), 1.53 (ddd, 1H, J = 23, 11, 7); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 220.0, 168.4, 144.0, 132.1, 129.1, 127.2, 62.1, 50.7, 42.8, 38.1, 35.3, 29.0, 20.5; IR (KBr): ν̄ = 3296, 2936, 2874, 1731, 1637, 1557, 1503, 1441, 1404, 1055, 805, 682 cm<sup>-1</sup>.  
 [14] Der zusätzliche Verlust an Enantiomerenreinheit ist auf die Hydrolyse des restlichen Enoleters **4** während der Dialyse zurückzuführen. Führt man die Dialyse bei pH 8.0 durch, so wird zwar die Hydrolyse von **4** gestoppt, gleichzeitig aber **5** racemisiert.  
 [15] Die Konzentration der katalytischen Zentren vor und nach jedem Lauf wurde wie beschrieben (siehe Lit. [3]) durch quantitative Titration der katalytischen Aktivität mit dem Hapten bestimmt. Der Gesamtgehalt an aktivem Katalysator im Experiment betrug 1.3 μmol zu Beginn und sank allmählich auf 0.97 μmol nach fünf Reaktionszyklen. Es wurden also nur annähernd 0.06 Mol-% des Katalysators pro Lauf verbraucht.

## Silblausäure (Silannitrit): Matrixisolierung, Assoziat mit Wasserstoff\*\*

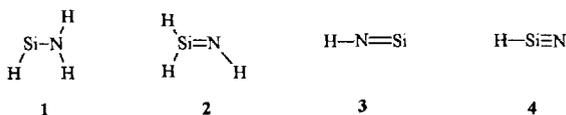
Günther Maier\* und Jörg Glatthaar

Verbindungen des divalenten Siliciums (Silylene, Silandyle)<sup>[1]</sup> und solche mit Mehrfachbindungen<sup>[2]</sup> stehen nach wie vor im Blickpunkt des Interesses von Theoretikern und präparativ arbeitenden Chemikern. Unser Augenmerk gilt vor allem den un-substituierten Stammverbindungen. Von den stickstoffhaltigen Derivaten **1–4** sind Aminosilylen **1**<sup>[3]</sup> und Silaisoblausäure (Iminosilylen) **3**<sup>[4]</sup> schon früher in einer Argon-Matrix gefaßt und identifiziert worden. Wir berichten hier über den Nachweis der beiden noch fehlenden Verbindungen **2** und **4**. Dabei ist Silannitrit

\* Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. J. Glatthaar  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen  
 Telefax: Int. + 641/702-5712

\*\* Hetero-π-Systeme, 19. Mitteilung; vorgetragen (G. M.) auf den Münchner Silicontagen (3. August 1992). Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 18. Mitteilung: G. Maier, H.-J. Wolf, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 505–511.

4 von besonderem Interesse, denn während im Gleichgewicht  $\text{RCN} \rightleftharpoons \text{RNC}^{[5]}$  die Nitrilform bevorzugt ist, erwartet man in der Sila-Reihe das umgekehrte. Nach ab-initio-Berechnungen<sup>[6]</sup> liegt – abhängig vom verwendeten Basissatz – Silannitril 4 energetisch um 50–100 kcal mol<sup>-1</sup> höher als das Isomer 3.



Den idealen experimentellen Einstieg in die H<sub>3</sub>SiN- und HSiN-Hyperfläche bietet Silylazid 5<sup>[3,4]</sup>. Wie von uns bereits beschrieben<sup>[3]</sup>, ist nach der Bestrahlung von 5 in Argon bei 10 K mit Licht der Wellenlänge 254 nm Aminosilylen 1 [UV: λ<sub>max</sub> = 348, 220, 208 nm; IR:  $\tilde{\nu}$  = 866 (ν<sub>Si-N</sub>) cm<sup>-1</sup>; ber.<sup>[7]</sup>: 948 cm<sup>-1</sup>] nachzuweisen. Bei Anwendung kürzerer Wellenlängen (222 nm; KrCl-Excimerlaser) ist das Hauptprodukt Silaisoblausäure 3 [UV: λ<sub>max</sub> = 250 nm (schwach); IR:  $\tilde{\nu}$  = 3585, 3580 (ν<sub>N-H</sub>), 1202, 1200 (ν<sub>Si=N</sub>), 522 (δ<sub>N-H</sub>) cm<sup>-1</sup>; ber.<sup>[8]</sup>: 3613, 1216.5, 518.4 cm<sup>-1</sup>]. Aminosilylen 1 wird nicht direkt in Silaisoblausäure 3 umgewandelt. In Einklang mit der Theorie<sup>[7]</sup> ist davon auszugehen, daß zunächst eine H-Verschiebung 1 → 2 (berechnete Barriere: 74 kcal mol<sup>-1</sup>) und anschließend eine Dehydrierung von 2 zu 3<sup>[9a]</sup> stattfinden. In der Tat läßt sich auf dem Weg 1 → 3 ein Zwischenprodukt nachweisen, welches als das unsubstituierte Silanimin 2 aufzufassen ist [UV: λ<sub>max</sub> = 240 nm; ber.<sup>[9b]</sup>: 238 nm; IR:  $\tilde{\nu}$  = 2253, 2175 (ν<sub>Si-H</sub>), 1097 (ν<sub>Si=N</sub>) cm<sup>-1</sup>; ber.<sup>[7]</sup>: 1247 cm<sup>-1</sup>].

Bei der Matrixbestrahlung von Silylazid 5 mit dem 193 nm-Licht eines ArF-Excimerlasers verläuft die Reaktion anders. Man registriert das IR-Spektrum einer neuen Spezies, die nach den spektralen Daten [UV: λ<sub>max</sub> = 238, 258, 266, 350 nm; IR:  $\tilde{\nu}$  =

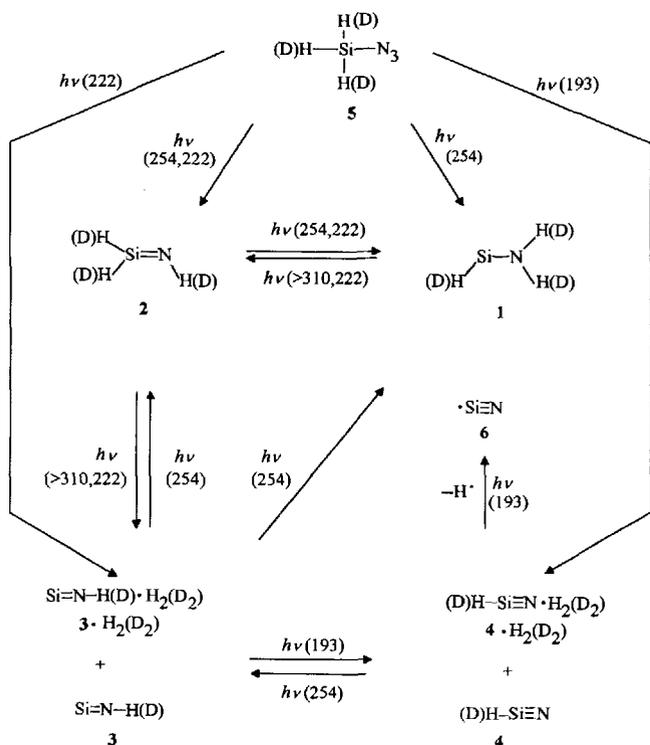
2151, 2149 (ν<sub>Si-H</sub>); 1163, 1161 (ν<sub>Si=N</sub>) cm<sup>-1</sup>] Silannitril 4 sein muß. Damit ist es unseres Wissens erstmals gelungen, eine Verbindung mit einer formalen Si≡N-Dreifachbindung vom Nitril-typ spektroskopisch zu identifizieren<sup>[10]</sup>. Ein zusätzlicher Strukturbeweis für 4 ist darin zu sehen, daß es bei Langzeit-Belichtung mit der Wellenlänge 193 nm sein Wasserstoffatom verliert und in das gut bekannte<sup>[11]</sup> SiN-Radikal 6 übergeht [UV: besonders starke Bande bei 410 nm; IR:  $\tilde{\nu}$  = 1144 (ν<sub>Si=N</sub>) cm<sup>-1</sup>].

Die genetischen Zusammenhänge zwischen den Spezies 1–6 sind dem Formelschema zu entnehmen. Sie folgen aus der Aboder Zunahme der entsprechenden Banden bei Verwendung der unterschiedlichen Lichtquellen. Entscheidendes Zwischenprodukt ist Silanimin 2. Dieses entsteht aus Silylazid 5 über das nicht faßbare Silylnitren H<sub>3</sub>SiN.<sup>[3]</sup> Silanimin 2 bildet ein Photogleichgewicht mit Aminosilylen 1, liefert aber hauptsächlich durch H<sub>2</sub>-Eliminierung Silaisoblausäure 3. Der abgespaltene Wasserstoff verbleibt im Matrix-Käfig. Dafür spricht nicht nur, daß die Wasserstoff-Abspaltung reversibel ist(!), zumindest solange der Wasserstoff in demselben Matrixkäfig wie 3 vorliegt – es gibt auch spektroskopische Beweise: Zum einen sind die Valenzschwingungs-Banden von 3 verdoppelt. Dies rührt vermutlich daher, daß ein Gemisch von freiem 3 (ca. 10%;  $\tilde{\nu}$  = 3585, 1202 cm<sup>-1</sup>) und einem H<sub>2</sub>-Assoziat 3 · H<sub>2</sub> (ca. 90%;  $\tilde{\nu}$  = 3580, 1200 cm<sup>-1</sup>) vorliegt. Zum anderen, und dieser Befund ist besonders informativ, ist auch das mit 3 assoziierte Wasserstoffmolekül direkt beobachtbar. Durch die Nachbarschaft zu 3 wird das aus 2 abgespaltene H<sub>2</sub>-Molekül IR-„aktiv“, und man registriert eine Bande bei 4178 cm<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>. Sie verschwindet zusammen mit den Banden von 3 · H<sub>2</sub> beim Auftauen der Matrix auf 30 K. Parallel dazu ist ein Druckeranstieg zu registrieren, der darauf hindeutet, daß der abgespaltene Wasserstoff nicht in der Matrix verbleibt, sondern unter diesen Bedingungen bereits in die Gasphase entweicht. Dabei nehmen die Absorptionen von freiem 3 (höhere Wellenzahlen) zu. Gleichzeitig verschwindet die Möglichkeit, durch Belichtung (254 nm) von Silaisoblausäure 3 den Wasserstoff wieder einzufangen und über Silanimin 2 das Aminosilylen 1 zurückzubilden. Das Phänomen der Assoziat-Bildung mit Wasserstoff ist auch bei Silannitril 4 zu beobachten. Bei Bestrahlung von 5 mit 193 nm-Licht erhält man, wie oben geschildert, Doppelbanden mit zwei etwa gleich intensiven Spitzen. Das heißt, es ist von einem Gemisch von zufällig gleichen Anteilen an H<sub>2</sub>-Assoziat 4 · H<sub>2</sub> ( $\tilde{\nu}$  = 2149, 1161 cm<sup>-1</sup>) und freiem 4 ( $\tilde{\nu}$  = 2151, 1163 cm<sup>-1</sup>) auszugehen. Die Wasserstoff-Schwingung erscheint im Falle von 4 · H<sub>2</sub> bei 4164 cm<sup>-1</sup>. Erneut wird beim Auftauen auf 30 K die Bande für das freie 4 intensiver, diejenige von 4 · H<sub>2</sub> schwächer.

Solange das H<sub>2</sub>-Assoziat 4 · H<sub>2</sub> vorliegt, führt Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm über 3 · H<sub>2</sub> und 2 zu Aminosilylen 1 zurück. Diese Reaktion ist nach dem Tempern bei 30 K, wenn nur noch freies Silannitril 4 präsent ist, nicht mehr möglich. Jetzt beobachtet man bei der 254 nm-Bestrahlung lediglich die Umwandlung 4 → 3. Beim Wechsel zu 193 nm-Licht findet die entsprechende Rückreaktion 3 → 4 statt (Abb. 1). Diese wechselseitigen Beziehungen sind ein zusätzlicher Beweis dafür, daß die beiden beteiligten Spezies 3 und 4 Isomere sein müssen.

Das gesamte Reaktionsgeschehen läßt sich anhand der entsprechenden Spektren der deuterierten Isotomere bestätigen ([D<sub>3</sub>]2:  $\tilde{\nu}$  = 1638, 1585 (ν<sub>Si-D</sub>); 1063 (ν<sub>Si=N</sub>) cm<sup>-1</sup>; ber. 1754, 1704, 1200 cm<sup>-1</sup>; [D]4:  $\tilde{\nu}$  = 1580, 1578 (ν<sub>Si-D</sub>), 1145, 1144 (ν<sub>Si=N</sub>) cm<sup>-1</sup>). Die Absorption des „assozierten“ Deuteriums erscheint im Falle von [D]3 · D<sub>2</sub> bei 2994, von [D]4 · D<sub>2</sub> bei 3010/3005 cm<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>.

Die Struktur von Silannitril 4 folgt aus der Analyse der IR-Spektren, wobei den Isotopenverschiebungen zusätzliche Be-



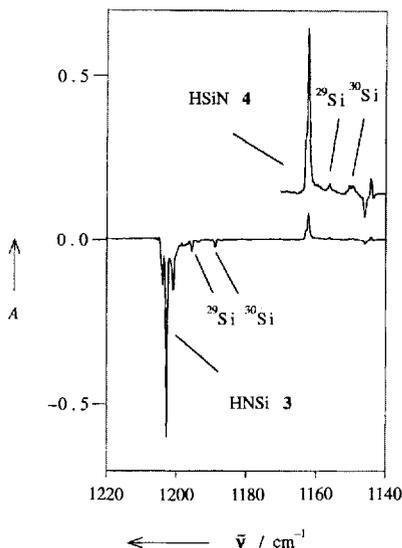


Abb. 1. IR-Spektren (Differenzspektrum der Photoreaktion 3 → 4 mit Licht der Wellenlänge 193 nm) von HSiN 4 und HNSi 3 in Argon bei 10 K. A = Extinktion.

weiskraft zukommt. Zu erwarten sind für 4 drei Fundamentalschwingungen. Die beiden Valenzschwingungen werden experimentell nachgewiesen, nicht aber die Knickschwingung. Letztere ist entweder sehr schwach oder liegt außerhalb des uns zugänglichen Meßbereichs (bis 220 cm<sup>-1</sup>). Die Rechnungen (Tabelle 1)<sup>[13]</sup> zeigen abhängig vom Basissatz eine ungewöhnlich starke Abweichung der Bandenlagen für die SiN-Valenzschwingung (ν<sub>3</sub>). Berechnung auf MP2-Niveau ergibt entgegen unserer Erwartung einen niedrigeren als den beobachteten Wert. Dieser Befund scheint für SiN-Mehrfachbindungssysteme nach unseren Erfahrungen typisch zu sein. Nichtsdestoweniger sind die berechneten Isotopenverschiebungen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Aus den vier gemessenen IR-Banden in Tabelle 1 errechnen sich folgende Kraftkonstanten: f<sub>SiH</sub> = 2.59, f<sub>SiN</sub> = 7.08, f<sub>SiH/SiN</sub> = -0.45 N cm<sup>-1</sup>. Daraus folgt nach Siebert<sup>[14]</sup> eine Bindungsordnung von 2.0. Eine analoge Analyse für HNSi 3 (f<sub>SiN</sub> = 8.85) gibt einen Wert von 2.3.

Tabelle 1. Beobachtete (Ar-Matrix) und berechnete IR-Spektren von HSiN 4 und DSiN [D]4; Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>. Integrierte Intensitäten (relativ zur stärksten Bande) in Klammern.

Bande	exp.	MP2/6-31G*	MP2/D95**	
ν <sub>1</sub>	σ			
	ν <sub>SiH</sub>	2152.2 (0.59)	2249.1 (0.76)	2261.8 (0.45)
ν <sub>2</sub>	π			
	ν <sub>SiD</sub>	1580.5 (0.31)	1629.2 (0.22)	1637.7 (0.11)
ν <sub>3</sub>	σ			
	δ <sub>SiH</sub>	-	444.4 (0.10)	466.7 (0.18)
	δ <sub>SiD</sub>	-	338.7 (0.14)	355.5 (0.22)
	ν <sub>SiN</sub> [a]	1162.2 (1.00)	990.2 (1.00)	1004.9 (1.00)
	<sup>29</sup> Si	-6.1	-5.3	-5.3
	<sup>30</sup> Si	-11.8	-10.2	-10.3
ν <sub>SiN</sub> [b]	1145.4 (1.00)	978.2 (1.00)	993.2 (1.00)	
<sup>29</sup> Si	-5.0	-4.6	-4.6	
<sup>30</sup> Si	-9.5	-8.8	-9.0	

[a] HSiN 4. [b] DSiN [D]4.

Fazit: Die Matrixisoliations-Spektroskopie gestattet nicht nur den Nachweis von Silannitril 4 (und Silanimin 2) – selbst der photochemisch abgespaltene Wasserstoff läßt sich spektroskopisch direkt nachweisen. Darüber hinaus zeigt sich im Wechsel-

spiel zwischen Experiment und Theorie<sup>[6]</sup> in wenigstens fünf Punkten eine ideale Übereinstimmung: 1. Die Stabilität innerhalb der Serie von H<sub>3</sub>NSi-Isomeren nimmt in der Reihe Silylnitren/Silanimin 2/Aminosilylen 1 zu. Deshalb ist es kein Wunder, daß Silylnitren nicht beobachtet werden kann. 2. Zwischen 1 und 2 besteht eine beträchtliche Barriere, die aber durch Photoanregung überwunden werden kann. 3. Die vorhergesagte kleine Barriere (ber. 4–13<sup>[6e]</sup> oder 7.8 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[6i]</sup>) für die Isomerisierung 4 → 3 reicht für den spektroskopischen Nachweis von 4 in einer Argonmatrix aus. 4. Die α-Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen an einem Siliciumatom ist gegenüber der β-Eliminierung, bei der das zweite H-Atom an einem benachbarten C- oder N-Atom steht, bevorzugt. 5. HSiN 4 ist eine bessere Quelle für das SiN-Radikal 6 als HNSi 3.

Eingegangen am 17. September 1993 [Z 6364]

- [1] Zusammenfassungen über Silylene: P. P. Gaspar, *React. Intermed. Wiley* **1978**, 1, 229–277; *ibid.* **1981**, 2, 335–385; *ibid.* **1985**, 3, 333–427; L. Fabry, *Chem. Ztg.* **1985**, 109, 281–289.
- [2] Übersicht über Si-Element-Mehrfachbindungen: a) G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419–509; b) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 1015–1142.
- [3] G. Maier, J. Glatthaar, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2403–2405.
- [4] a) J. F. Ogilvie, S. Craddock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1966**, 364–365; b) M. Bogey, C. Demuyck, J. L. Destombes, A. Walters, *Astron. Astrophys.* **1991**, 244, L47; c) M. Elhanine, R. Farrenq, G. Guelachvili, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2529–2531.
- [5] C. Rüchardt, K. Meier, K. Haaf, J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 907–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 893–901.
- [6] Zusammenfassungen über quantenchemische Berechnungen der H<sub>3</sub>SiN- und HNSi-Hyperflächen: a) s. Lit. [2]; b) Y. Apeloig in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Part 1* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1989**, S. 57–225; c) *Gmelin Handbook of Inorg. and Organomet. Compounds, Silicon-Nitrogen Compounds, Suppl. Vol. B4*, **1989**, S. 17–37, 64–83; neuere Rechnungen (außer Lit. [7, 8]): d) J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Guest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 619–620; H. W. Kroto, J. N. Murrell, A. Al-Derzi, M. F. Guest, *Astrophys. J.* **1978**, 219, 886–890; J. N. Murrell, S. Carter, A. J. Varandas, *J. Mol. Phys.* **1978**, 35, 1325–1326; e) R. Preuss, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *J. Mol. Struct.* **1978**, 49, 171–179; *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 62, 21; f) B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 270–284; g) M. T. Nguyen, M. Faul, N. J. Fitzpatrick, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1289–1292; h) P. Botschwina, M. Tommek, P. Sebald, M. Bogey, C. Demuyck, J. L. Destombes, A. Walters, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 7769–7770; i) N. Goldberg, M. Iraqi, J. Hrušák, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, 125, 267–270.
- [7] N. T. Truong, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1775–1778.
- [8] P. Botschwina, M. Oswald zitiert in: D. P. Chong, D. Papoušek, Y. I. Chen, P. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1352–1357.
- [9] a) C. F. Melius, P. Ho, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1410–1419; b) P. J. Bruna, V. Krumbach, S. D. Peyerimhoff, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 1594–1608.
- [10] Bezüglich eines indirekten Nachweises von Phenylsilannitril durch einen Abfangversuch mit *tert*-Butylalkohol vgl. C. Cross, J. Michl, R. West, Zitat 406 in Lit. [2b].
- [11] R. S. Mullikan, *Phys. Rev.* **1925**, 26, 319–338.
- [12] Durch Cokondensation erzeugte Komplexe dieser Art sind von Fluorwasserstoff her bekannt; H<sub>2</sub> · HF absorbiert in einer Neon-Matrix bei 4155, D<sub>2</sub> · DF bei 2988 cm<sup>-1</sup>: R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 3781–3786.
- [13] Gaussian 92, Revision B: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Repogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [14] H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, **1966**.