

zung als Teile starrer Gruppen verfeinert; $r(\text{Si}-\text{H})$ wurde auf $150 \pm 5 \text{ pm}$ beschränkt. $R = 0.0970$, $R_w = 0.1097$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats erhalten werden.

- [8] A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2029.
- [9] DIFABS. Program to apply empirical absorption corrections. N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. A* 39 (1983) 158.
- [10] SHELX84. Program for crystal structure solution. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1983.
- [11] SHELX76. Program for crystal structure refinement. G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976.
- [12] R. G. Cavell, D. D. Poulin, K. I. The, A. J. Tomlinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 19.
- [13] G. Sawitzki, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3728.

Nitrilylide und Azirine: Erzeugung in der Gasphase aus 2,3-Dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphospholen und Matrix-Isolierung**

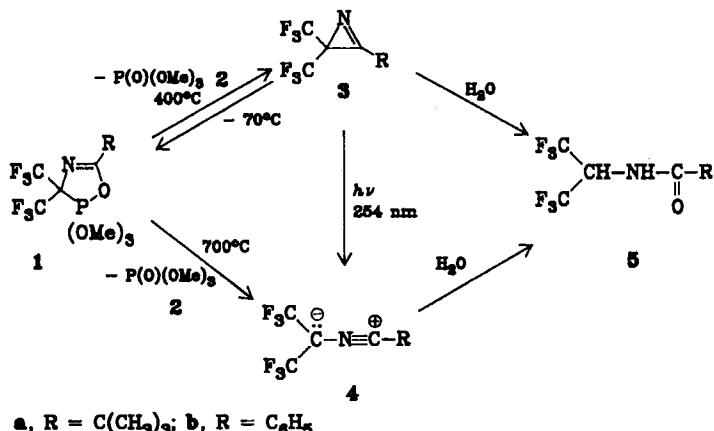
Von Curt Wentrup*, Stephan Fischer,
Hans-Michael Berstermann, Martin Kuzaj,
Holger Lüerssen und Klaus Burger

Nitrilylide gehören zu den wichtigsten Nitriliumbetainen^[1,2]. Obwohl Nitrilylide schon früher direkt nachgewiesen wurden – meistens durch UV-Spektroskopie nach photochemischer Erzeugung aus 2*H*-Azirinen^[2] – und auch ein stabiles Nitrilylid beschrieben ist^[3], gelang es bisher jedoch noch nicht, ein thermisch erzeugtes Nitrilylid direkt zu beobachten. Über das erste Beispiel dieser Art möchten wir nun berichten.

Die Vakuum-Blitzpyrolyse von 5-*tert*-Butyl-3,3-bis(trifluormethyl)-2,3-dihydro-1,4,2λ⁵-oxazaphosphol 1a^[4] bei 400°C/10⁻³ Torr mit anschließender Isolierung der Produkte bei -196°C auf einem KBr-Fenster für die IR-Spektroskopie ergab in quantitativer Ausbeute Trimethylphosphat 2 und eine neue Spezies, die durch ein Triplet bei $\nu = 1740$ (m), 1715 (s) und 1695 (m) cm⁻¹ charakterisiert ist. Bei Erwärmen des Fensters auf -70°C reagierte diese Spezies mit dem Phosphat 2 unter Rückbildung des Ausgangsmaterials, was am simultanen Verschwinden des Triplets unter gleichzeitigem Auftreten einer neuen Bande bei 1620 cm⁻¹, welche zu 1a gehört, beobachtet werden konnte. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Öffnung der Apparatur konnte sichergestellt werden, daß die Substanz auf dem Fenster reines Edukt 1a war.

In ähnlichen Experimenten, in denen die Pyrolyse-Produkte in einer Kühlzelle bei -196°C isoliert wurden, war es möglich, die neue Verbindung im Hochvakuum in eine zweite Kühlzelle zu destillieren, um sie von 2 zu befreien und eine Rückbildung von 1a zu verhindern. Die so erhaltenen Probe zeigte ein ¹⁹F-NMR-Signal bei $\delta = 73.07$, wie es für ein Bis(trifluormethyl)azirin^[5] erwartet wird. Sie ist äußerst hydrolyseempfindlich und reagiert schon bei Öffnen

der Apparatur mit der Luftfeuchtigkeit zum Amid 5a. Auf der Basis der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften wird die neue Verbindung als Azirin 3a identifiziert. Die Hydrolyse unter C–C-Bindungsbruch (3a → 5a) ist für Bis(trifluormethyl)azirine^[5a] normal.



a, R = C(CH₃)₃; b, R = C₆H₅

Pyrolysierte man 1a bei 700–860°C und untersuchte die Produkte durch IR-Spektroskopie bei -196°C, war kein Azirin 3a mehr zu sehen. Stattdessen entstand eine weitere Spezies mit einer scharfen Absorption bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$. Diese Verbindung ist ebenfalls hydrolyseempfindlich und reagiert bei Erwärmen auf -90 bis -50°C mit Wasser zum selben Produkt 5a, was am Verschwinden der Bande bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$ und dem gleichzeitigen Auftreten einer Absorption bei $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$, die 5a zuzuordnen ist, beobachtet wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum des isolierten Produktes bestätigt die Struktur von 5a, das nahezu quantitativ entstand.

Aufgrund des IR-Spektrums und der Reaktivität identifizieren wir die Hochtemperatur-Spezies als das Nitrilylid 4a. Die unsymmetrische Strettschwingung bei $\nu = 2250 \text{ cm}^{-1}$ ähnelt der des einzigen bisher isolierten Nitrilylids^[3]. Weitere zu 4a gehörende Banden treten bei $\nu = 1460$ (m), 1365 (m), 1345 (m), 1280 (s), 1250 (m), 1225 (m), 1215 (m), 1180 (vs), 1095 (s), 995 (vs), 890 (m), 770 (m) cm⁻¹ auf. Abfangreaktionen von thermisch erzeugtem 4a in Lösung wurden schon früher beschrieben^[4].

Ein weiterer Beweis für die Entstehung des Nitrilylids 4a ist seine photochemische Bildung aus dem matrix-isolierten Azirin 3a. Das Azirin wurde bei 400°C erzeugt und in Argon auf einem BaF₂-Fenster bei 11 K isoliert. Bei anschließender Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verschwand das Azirin-Triplet langsam, während gleichzeitig die Banden des Nitrilylids 4a auftraten^[6].

Das entsprechende 5-Phenoxyazaphosphol 1b setzte sich analog zum Azirin 3b um (IR: $\nu = 1730$, 1690 cm⁻¹; ¹⁹F-NMR: $\delta = 72.88$), das bei Erwärmen quantitativ zu 1b zurückreagierte und mit Wasser zu 5b hydrolysiert wurde. In diesem Fall führte jedoch die Hochtemperatur-Pyrolyse (870°C) nicht zur sauberen Bildung des Ylids 4b.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen von thermisch erzeugten Nitriliumbetainen^[7] haben wir auch Nitrilsulfide hergestellt^[8].

Eingegangen am 19. August 1985 [Z 1435]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565.
- [2] H.-J. Hansen, H. Heimgartner in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, Vol. 1*, Wiley, New York 1984, S. 177 ff.
- [3] E. P. Janulis, Jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo III, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 405.

[*] Prof. Dr. C. Wentrup [*], Dipl.-Chem. S. Fischer,
Dipl.-Chem. H.-M. Berstermann, Dipl.-Chem. M. Kuzaj,
Dipl.-Chem. H. Lüerssen
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Prof. Dr. K. Burger
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München
D-8046 Garching

[†] Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Queensland
St. Lucia, Brisbane, Qld. (Australien) 4067

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der University of Queensland gefördert.

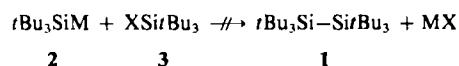
- [4] K. Burger, J. Fehn, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3814; K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *ibid.* 107 (1974) 1823.
[5] a) C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1278; b) C. S. Cleaver, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3716.
[6] 3 reagiert schneller als 4 mit 2. Es kann noch nicht festgestellt werden, ob eine Rückbildung von 1 aus 4 und 2 direkt oder via $4 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ verläuft.
[7] C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* 97 (1985) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 56.
[8] C. Wentrup et al., noch unveröffentlicht.

Hexa-*tert*-butyldisilan – das Molekül mit der bisher längsten Si–Si-Bindung**

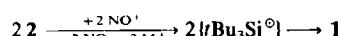
Von Nils Wiberg*, Harald Schuster, Arndt Simon* und Karl Peters

Kürzlich wurde mit Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan eine Siliciumverbindung mit ungewöhnlich langer Si–Si-Bindung (251.1 pm; normale Si-Si-Einfachbindung: 234 pm) bekannt^[1]. Wir berichten nun über Hexa-*tert*-butyldisilan 1, eine Verbindung mit noch erheblich längerer Si–Si-Bindung.

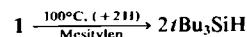
1 ist nicht aus Tri-*tert*-butylsilyl-natrium oder -kalium 2 ($M = Na, K$) und Tri-*tert*-butylhalogensilan 3 ($X = Cl, Br$) zugänglich.



1 bildet sich aber durch Einwirkung von Nitrosyl-Kationen (etwa in Form von Nitrosyl-tetrafluoroborat) auf 2^[2]. Offensichtlich fungiert hierbei NO^+ als Oxidationsmittel, welches tBu_3Si^- in – dimerisierende – Tri-*tert*-butylsilyl-Radikale verwandelt.



Die in organischen Medien gut lösliche, farblose, kristalline, bei 162°C schmelzende Verbindung 1 ist luft- und wasserstabil. In Mesitylen zersetzt sie sich bei 100°C – möglicherweise über freie Radikale tBu_3Si° – unter Bildung von Tri-*tert*-butylsilan (Halbwertszeit bei 100°C: 6.8 h).



Die NMR-Spektren von 1 sind wegen der Symmetrie des Moleküls sehr einfach^[3]. Im Massenspektrum von 1 erscheint, wie bei vielen anderen Tri-*tert*-butylsilyl-Verbindungen, kein Molekülpeak^[3]. Die Si–Si-Valenzschwingung ergibt im Raman-Spektrum eine Bande bei vergleichsweise kleiner Wellenzahl ($\nu_{Si-Si} = 271 \text{ cm}^{-1}$)^[3]. Im UV-Spektrum von 3 tritt oberhalb 200 nm keine Absorptionsbande auf^[3].

Die Röntgen-Strukturuntersuchung von 1^[5] zeigt eine ungewöhnlich lange Si–Si-Bindung (269.7 pm). Dieser Abstand resultiert offensichtlich (trotz gestaffelter Konformation) aus der Abstoßung der *tert*-Butylgruppen (Abb. 1).

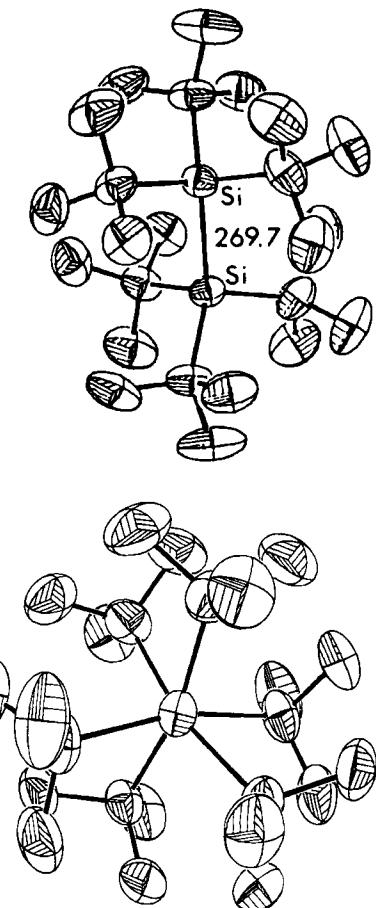


Abb. 1. Oben: Stereographische Projektion der Struktur von 1 im Kristall. Si–Si-Bindungslänge [pm]. Unten: Newman-Projektion der Struktur von 1 im Kristall in Richtung der Si–Si-Bindung.

Für diese Deutung sprechen die mit 199 pm (gegenüber 187 pm für die Einfachbindung) erheblich gedehnten Si–C-Bindungen sowie die Winkel an den tertiären C-Atomen (C–C–C zwischen 104.2 und 106.5°, Si–C–C zwischen 110.9 und 114.8°). Dem Si–Si-Abstand in 1 entspricht eine Pauling-Bindungsordnung von 0.26, und wie bei Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan^[1] bleibt auch in 1 die Bindungsordnungssumme für das Si-Atom mit 2.36 erheblich unter dem Erwartungswert vier.

Die Variabilität des Abstandes zwischen Si-Atomen ist bemerkenswert. Der in 1 gefundene Abstand für eine bindende Wechselwirkung ist größer als der im faserförmigen SiO_2 (258 pm^[6]), obwohl dort die Wechselwirkung abstoßend ist. Das Extrem der Annäherung von Si-Atomen unter dem Zwang ihrer Umgebung wurde kürzlich in Cyclosiloxanen ($-R_2Si-O-$) gefunden^[7]. Hier ist der Si–Si-Abstand kürzer (231 pm) als der einer Si–Si-Einfachbindung.

Eingegangen am 12. September,
ergänzte Fassung am 16. Oktober 1985 [Z 1461]

- [1] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.
[2] Arbeitsvorschrift: 0.782 g (20.0 mmol) Kalium und 3.263 g (10.0 mmol) Tri-*tert*-butyliodsilan [4] werden in siedendem Heptan 6 h umgesetzt. Zur gebildeten, auf $\sim 100^\circ C$ gekühlten tBu_3SiK -haltigen Reaktionslösung gibt man 0.771 g (6.60 mmol) Nitrosyl-tetrafluoroborat in 20 mL Heptan. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und vom farblosen Niederschlag (KBF_4) abfiltriert. Man entfernt vom Filtrat bei Raumtemperatur alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile und löst den verbleibenden Rückstand in 30 mL Pentan. Bei $\sim 30^\circ C$ erhält man 0.58 g (1.46 mmol, 44%) farblose Kristalle 1.

[*] Prof. Dr. N. Wiberg, H. Schuster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2
Prof. Dr. A. Simon, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
[**] Verbindungen des Siliciums, 62. Mitteilung. – 61. Mitteilung: N. Wiberg,
K. Schurz, G. Fischer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1053.