

nung als Teile starrer Gruppen verfeinert;  $r(\text{Si}-\text{H})$  wurde auf  $150 \pm 5$  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. Craddock, 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-1,4,2λ<sup>5</sup>-oxazaphospholen und Matrix-Isolierung\*\*

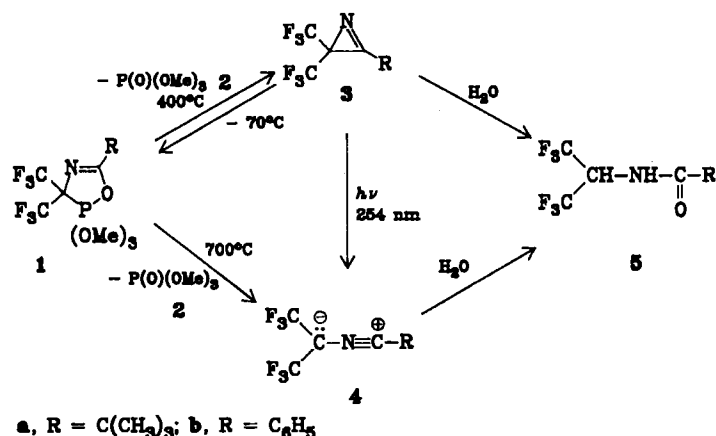
Von Curt Wentrup\*, Stephan Fischer,  
 Hans-Michael Berstermann, Martin Kuzaj,  
 Holger Lüerssen und Klaus Burger

Nitrilylide gehören zu den wichtigsten Nitriliumbetainen<sup>[1,2]</sup>. Obwohl Nitrilylide schon früher direkt nachgewiesen wurden – meistens durch UV-Spektroskopie nach photochemischer Erzeugung aus 2*H*-Azirinen<sup>[2]</sup> – und auch ein stabiles Nitrilylid beschrieben ist<sup>[3]</sup>, 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-1,4,2λ<sup>5</sup>-oxazaphosphol **1a**<sup>[4]</sup> bei 400°C/10<sup>-3</sup> 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 Triplett bei  $\nu = 1740$  (m), 1715 (s) und 1695 (m) cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>, 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 Kühlfalle bei -196°C isoliert wurden, war es möglich, die neue Verbindung im Hochvakuum in eine zweite Kühlfalle zu destillieren, um sie von **2** zu befreien und eine Rückbildung von **1a** zu verhindern. Die so erhaltene Probe zeigte ein <sup>19</sup>F-NMR-Signal bei  $\delta = 73.07$ , wie es für ein Bis(trifluormethyl)azirin<sup>[5]</sup> 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)azirin<sup>[5a]</sup> normal.



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  $\nu = 2250$  cm<sup>-1</sup>. 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  $\nu = 2250$  cm<sup>-1</sup> und dem gleichzeitigen Auftreten einer Absorption bei  $\nu = 1680$  cm<sup>-1</sup>, die **5a** zuzuordnen ist, beobachtet wurde. Das <sup>1</sup>H-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 Streckschwingung bei  $\nu = 2250$  cm<sup>-1</sup> ähnelt der des einzigen bisher isolierten Nitrilylids<sup>[3]</sup>. 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<sup>-1</sup> auf. Abfangreaktionen von thermisch erzeugtem **4a** in Lösung wurden schon früher beschrieben<sup>[4]</sup>.

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 BaF<sub>2</sub>-Fenster bei 11 K isoliert. Bei anschließender Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe ( $\lambda = 254$  nm) verschwand das Azirin-Triplett langsam, während gleichzeitig die Banden des Nitrilylids **4a** auftraten<sup>[6]</sup>.

Das entsprechende 5-Phenylloxazaphosphol **1b** setzte sich analog zum Azirin **3b** um (IR:  $\nu = 1730, 1690$  cm<sup>-1</sup>; <sup>19</sup>F-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<sup>[7]</sup> haben wir auch Nitrilsulfide hergestellt<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 19. August 1985 [Z 1435]

[\*] 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.

[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.

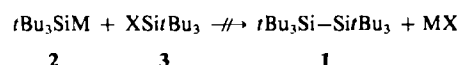
- [4] K. Burger, J. Fehn, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3814; K. Burger, J. Albanbauer, F. Manz, *ibid.* 107 (1974) 1823.  
 [5] a) C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 1278; b) C. S. Cleaver, C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3716.  
 [6] 3 reagiert schneller als 4 mit 2. Es kann noch nicht festgestellt werden, ob eine Rückbildung von 1 aus 4 und 2 direkt oder via 4→3→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\*\*

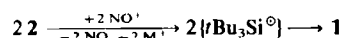
Von Nils Wiberg\*, Harald Schuster, Arndt Simon\* und Karl Peters

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

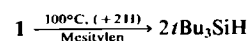
1 ist nicht aus Tri-*tert*-butylsilyl-natrium oder -kalium 2 (M = Na, K) und Tri-*tert*-butylhalogensilan 3 (X = Cl, Br) zugänglich.



1 bildet sich aber durch Einwirkung von Nitrosyl-Kationen (etwa in Form von Nitrosyl-tetrafluoroborat) auf 2<sup>[2]</sup>. Offensichtlich fungiert hierbei NO<sup>+</sup> als Oxidationsmittel, welches  $t\text{Bu}_3\text{Si}^-$  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  $t\text{Bu}_3\text{Si}^\bullet$  – 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<sup>[3]</sup>. Im Massenspektrum von 1 erscheint, wie bei vielen anderen Tri-*tert*-butylsilyl-Verbindungen, kein Molekülpeak<sup>[3]</sup>. Die Si–Si-Valenzschwingung ergibt im Raman-Spektrum eine Bande bei vergleichsweise kleiner Wellenzahl ( $\nu_{\text{Si}-\text{Si}} = 271\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[3]</sup>. Im UV-Spektrum von 3 tritt oberhalb 200 nm keine Absorptionsbande auf<sup>[3]</sup>.

Die Röntgen-Strukturuntersuchung von 1<sup>[5]</sup> 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).

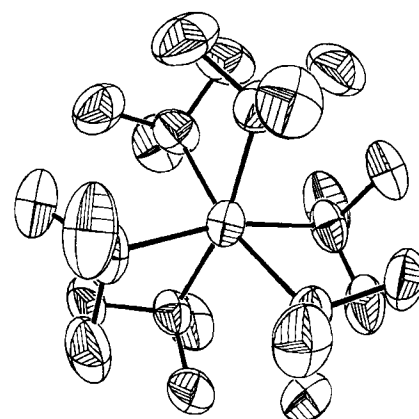
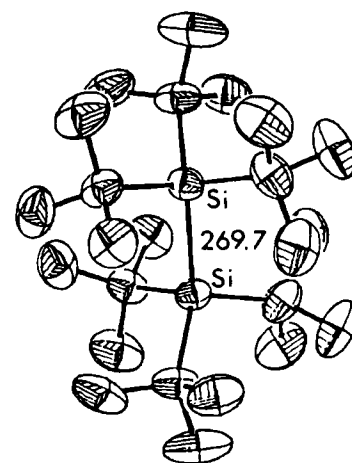


Abb. 1. Oben: Stereographische Projektion der Struktur von 1 im Kristall. Si–Si-Bindungslänge [pm]. Unten: Newman-Projektion der Struktur von 1 im Kristall in Richtung der Si–Si-Bindung.

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<sup>[1]</sup> 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<sub>2</sub> (258 pm<sup>[6]</sup>), obwohl dort die Wechselwirkung abstoßend ist. Das Extrem der Annäherung von Si-Atomen unter dem Zwang ihrer Umgebung wurde kürzlich in Cyclosiloxanen (–R<sub>2</sub>Si–O–)<sub>2</sub> gefunden<sup>[7]</sup>. 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]

[\*] 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.

[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*-butyliodisilan [4] werden in siedendem Heptan 6 h umgesetzt. Zur gebildeten, auf –100°C gekühlten  $t\text{Bu}_3\text{SiK}$ -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<sub>4</sub>) abfiltriert. Man entfernt vom Filtrat bei Raumtemperatur alle im Hochvakuum flüchtigen Anteile und löst den verbleibenden Rückstand in 30 mL Pentan. Bei –30°C erhält man 0.58 g (1.46 mmol, 44%) farblose Kristalle 1.