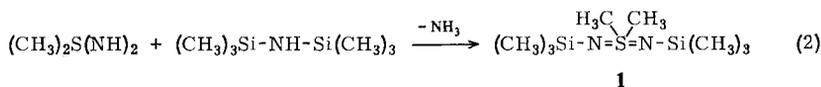


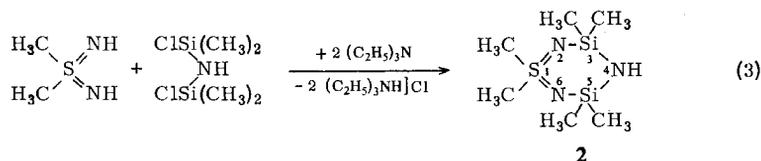


Eine zweite, ebenfalls sehr glatt verlaufende Methode zur Darstellung von **1** beruht auf der Umsetzung von Dimethylsulfodiimin mit 1.1.1.3.3.3-Hexamethyl-disilazan. Bei mehrstündigem Erhitzen ohne Lösungsmittel gehen beide Komponenten unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in **1** über:

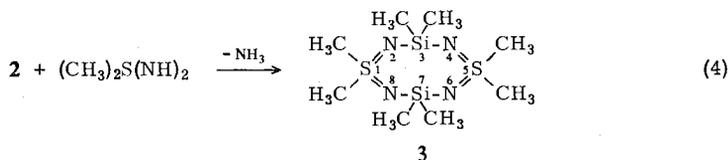


**1** ist eine farblose Flüssigkeit, die durch Destillation im Wasserstrahlvakuum abgetrennt und gereinigt werden kann.

Mit 1.3-Dichlor-1.1.3.3-tetramethyl-disilazan reagiert Dimethyl-sulfodiimin bei Raumtemperatur in Gegenwart von Triäthylamin in 68proz. Ausbeute zum farblosen, bei  $118^\circ$  schmelzenden Cyclosilazan **2**:



Führt man die gleiche Umsetzung hingegen in siedendem Benzol durch, so setzt sich **2** mit weiterem Dimethylsulfodiimin unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung zu dem achtgliedrigen Cyclosilazan **3** um:



Die neuen Dimethylschwefel-silazane sind sehr hydrolyseempfindliche Substanzen, die sich nur unter trockenem Stickstoff bzw. in absol. Lösungsmitteln unzersetzt handhaben lassen. Bei der Hydrolyse erhält man aus **1** Dimethylsulfodiimin und Trimethylsilanol, aus **2** und **3** neben Dimethylsulfodiimin noch Polysiloxane. **1** ist mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht mischbar. Die Cyclosilazane **2** und **3** lösen sich ebenfalls in nahezu allen organischen Lösungsmitteln, nur in Petroläther und Cyclohexan sind sie in der Kälte weniger gut löslich.

## Beschreibung der Versuche

*Ausgangsmaterialien:* *Dimethylsulfodiimin* stellten wir durch Chloraminierung von Dimethylsulfid her<sup>3)</sup>. *Chlortrimethylsilan* und *Hexamethyldisilazan* waren Handelspräparate. *1.3-Dichlor-1.1.3.3-tetramethyl-disilazan* wurde nach *Wannagat*<sup>8)</sup> durch Äquilibrieren von Hexamethylcyclotrisilazan mit Dichlordimethylsilan hergestellt.

Alle Operationen müssen unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß unter trockenem Stickstoff als Schutzgas ausgeführt werden. Bei Destillationen im Wasserstrahlvakuum wurden mehrere mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Na-Draht gefüllte Trockenrohre vorgeschaltet.

### *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (1)

a) *Nach Gl. (1):* In eine unter Rückfluß siedende Lösung von 4.6 g (0.05 Mol) *Dimethylsulfodiimin* und 20.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* in 100 ccm Benzol läßt man unter Rühren 10.85 g (0.1 Mol) *Chlortrimethylsilan* tropfen. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 1 Stde. und trennt darauf das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid mit einer Umkehrfritte ab. Das Filtrat wird eingengt und der Rückstand i. Wasserstrahlvak. destilliert. Sdp.<sub>16</sub> 103°, Ausb. 7.5 g (63%) **1**.

b) *Nach Gl. (2):* 4.6 g *Dimethylsulfodiimin* werden mit 8.05 g *Hexamethyldisilazan* unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anschließende Destillation des Rohprodukts i. Wasserstrahlvak. ergibt 8.75 g (74%) **1**.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$  (236.8) Ber. C 40.63 H 10.23 N 11.85 S 13.56  
Gef. C 40.60 H 9.68 N 12.25 S 14.13  
Mol.-Gew. 227 (kryoskop. in Benzol)

NMR: Si—CH<sub>3</sub>- und S—CH<sub>3</sub>-Protonen im Verhältnis 3 : 1.

IR: Charakteristische Frequenzen der Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe bei 1250, 840, 756/cm. Keine NH-Bande.

*1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-1.2.4.6.3.5-thia<sup>VI</sup>triazadisilin (2):* 4.6 g (0.05 Mol) *Dimethylsulfodiimin* werden in 100 ccm Benzol mit 50 ccm *Triäthylamin* und 10.1 g (0.05 Mol) *1.3-Dichlor-1.1.3.3-tetramethyl-disilazan* 16 Stdn. heftig gerührt. Man trennt das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid ab und engt die verbleibende Lösung bis zur Trockene ein. Der Rückstand wird aus sehr wenig Cyclohexan umkristallisiert oder — besser — bei 50 bis 60° i. Ölpumpenvak. sublimiert. Schmp. 114°. Ausb. 7.5 g (68%) **2**.

$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Si}_2$  (221.5) Ber. C 32.54 H 8.65 N 18.97 S 14.48  
Gef. C 31.71 H 8.65 N 18.80 S 14.53  
Mol.-Gew. 212 (kryoskop. in Benzol)

NMR: Si—CH<sub>3</sub>- und S—CH<sub>3</sub>-Protonen im Verhältnis ~2 : 1, das NH-Protonenresonanzsignal ist wie bei vielen anderen Silazanen nicht auffindbar. Es verbirgt sich vermutlich unter dem Signal der Si—CH<sub>3</sub>-Protonen.

IR: Wie im *1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclotrisilazan*<sup>9)</sup> Banden bei 1253, 1165 und 928/cm. Eine weitere Bande bei 1210/cm kann der asymmetrischen S=N-Valenzschwingung zugeordnet werden. NH-Bande an derselben Stelle wie in Cyclosilazanen bei 3400/cm.

*1.1.3.3.5.5.7.7-Octamethyl-1.5.2.4.6.8.3.7-dithia<sup>VI</sup>tetrazadisilocin (3):* 4.6 g (0.05 Mol) *Dimethylsulfodiimin* werden in 100 ccm Benzol und 50 ccm *Triäthylamin* suspendiert und unter Rühren zum Sieden erhitzt. In das siedende Gemisch läßt man eine Lösung von 5.05 g

<sup>8)</sup> *U. Wannagat*, *Angew. Chem.* **77**, 626 (1965).

<sup>9)</sup> *H. Kriegsmann*, *Z. anorg. allg. Chem.* **298**, 223 (1959).

(0.025 Mol) *1.3-Dichlor-1.1.3.3-tetramethyl-disilazan* in 10 ccm Benzol tropfen. Nach 2stdg. Kochen wird das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid abgetrennt und die klare Lösung zur Trockene eingengt. Es bleibt ein Feststoff zurück, der aus wenig Petroläther umkristallisiert oder i. Ölpumpenvak. bei 90–100° sublimiert wird. Schmp. 154°. Ausb. 4.5 g (61%) **3**.

$C_8H_{24}N_4S_2Si_2$  (296.6) Ber. C 32.40 H 8.18 N 18.89 S 21.62 Si 18.94

Gef. C 32.49 H 8.02 N 18.92 S 22.10 Si 19.11

Mol.-Gew. 286 (kryoskop. in Benzol)

NMR: Si–CH<sub>3</sub>- und S–CH<sub>3</sub>-Protonen im Verhältnis 1 : 1.

IR: Absorptionen wie im Hexamethylcyclotrisilazan bei 1250, 1175 und 928/cm. Keine NH-Bande.

*Hydrolyse der Verbindungen 1, 2 und 3*: Man gibt zu je 1 g der Substanz ca. 10 ccm Wasser und läßt einen Tag lang stehen, dann schüttelt man mit 10 ccm Äther und engt die wäßrige sowie die ätherische Phase getrennt ein. Alle wäßrigen Lösungen ergeben nach Abdampfen des Wassers *Dimethylsulfodiimin*. Die ätherischen Phasen enthalten die siliciumorganischen Komponenten der Hydrolyseprodukte. **1** ergibt *Trimethylsilanol*, **2** und **3** hydrolysieren zu *Polysiloxan*. Alle Hydrolyseprodukte wurden durch ihre I-RSpektren identifiziert.

[86/68]