

Rolf Appel, Lothar Siekmann und Hans-Otto Hoppen

Über einige siliciumorganische Derivate des *S,S*-Dimethylsulfodiimins¹⁾

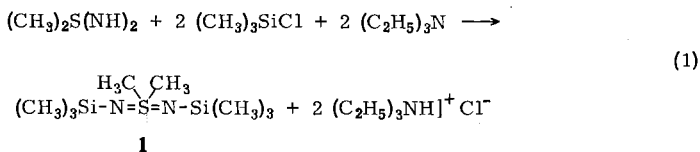
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 1. März 1968)

Die Darstellung von drei siliciumorganischen Derivaten des Dimethylsulfodiimins, darunter zwei Cyclosilazane, wird beschrieben. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Seit der Darstellung der *S,S*-Dialkyl-sulfodiimine²⁻⁴⁾ wurden zahlreiche Derivate dieser Stoffklasse beschrieben, in denen der Iminwasserstoff durch Halogene⁵⁾, phosphor-^{5,6)} oder schwefelorganische^{5,7,1)} Reste substituiert ist. Im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen über die S—N-Bindung in diesen Verbindungen interessierten wir uns für siliciumorganische Derivate des Dimethylsulfodiimins. Sie können bequem aus Dimethylsulfodiimin durch HCl-Kondensation mit Chlorsilanen oder durch NH₃-Kondensation mit Disilazanen gewonnen werden.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimin (**1**) erhält man leicht durch Einwirkung von Chlortrimethylsilan auf Dimethylsulfodiimin in siedendem Benzol in Gegenwart der Hilfsbase Triäthylamin:



¹⁾ XXIV. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; XXIII. Mitteil.: R. Appel, D. Hänssgen und W. Müller, Chem. Ber. 101, 2855 (1968), vorstehend.

²⁾ J. A. Cogliano und G. L. Braude, J. org. Chemistry 29, 1397 (1964).

³⁾ R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

⁴⁾ R. G. Laughlin und W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967).

⁵⁾ R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. 79, 96 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 90 (1967).

⁶⁾ R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. 79, 577 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560 (1967).

⁷⁾ R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, Z. Naturforsch. 22b, 1354 (1967).

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: *Dimethylsulfodiimin* stellten wir durch Chloraminierung von Dimethylsulfid her³⁾. *Chlortrimethylsilan* und *Hexamethyldisilazan* waren Handelspräparate. *1.3-Dichlor-1.1.3.3-tetramethyl-disilazan* wurde nach *Wannagat*⁸⁾ 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 CaCl_2 , P_2O_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.₁₆ 103°, 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—CH₃- und S—CH₃-Protonen im Verhältnis 3 : 1.

IR: Charakteristische Frequenzen der Si(CH₃)₃-Gruppe bei 1250, 840, 756/cm. Keine NH-Bande.

1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-1.2.4.6.3.5-thia^{VI}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—CH₃- und S—CH₃-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—CH₃-Protonen.

IR: Wie im *1.1.3.3.5.5-Hexamethyl-cyclotrisilazan*⁹⁾ 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^{VI}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

⁸⁾ U. Wannagat, *Angew. Chem.* **77**, 626 (1965).

⁹⁾ 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–CH₃- und S–CH₃-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]