

Otto J. Scherer und Reiner Schmitt

Neuartige Thionylimid-Derivate¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 24. April 1968)

Die Spaltung siliciumorganischer Stickstoffverbindungen durch Thionylchlorid erweist sich für Thionylimid-Derivate, die nach den klassischen Methoden nicht oder nur schwer darstellbar sind, als neues, schonendes Syntheseverfahren. Seine vielseitige Anwendbarkeit*) wird an den Beispielen *N*-Sulfinyl-acetamid (*N*-Acetyl-thionylimid) (**1a**), *N*-Sulfinyl-benzamid (*N*-Benzoyl-thionylimid) (**1b**) und *N,N'*-Disulfinyl-oxamid (**6**) sowie *N*-Sulfinyl-cyanamid (*N*-Cyanthionylimid) (**8**), *N*-Trimethylsilyl- (**11**) und *N*-Methylmercapto-thionylimid (**13**) veranschaulicht, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der neuen Verbindungsklassen werden ausführlich diskutiert.

Thionylimid-Derivate — auch *N*-Sulfinylverbindungen genannt — werden fast ausschließlich nach zwei Verfahren dargestellt^{2,3)}. Am häufigsten bedient man sich der Umsetzung von Aminen mit Thionylchlorid, wobei gelegentlich eine Hilfsbase als Chlorwasserstoff-Akzeptor Verwendung findet. Unter bestimmten Voraussetzungen können Thionylimide selbst zur Übertragung der SO-Gruppe auf ein anderes R—NH₂-System herangezogen werden. Diese als „Umthionylierung“ (Umsulfinylierung) bezeichnete Gleichgewichtsreaktion läuft nur dann im gewünschten Sinne ab, wenn das neugebildete Amin eine geringere Basizität als das Ausgangsamin besitzt. Da manche Thionylimide durch katalytische Mengen einer Base unter Schwefeldioxid-Abspaltung in Schwefeldiimide⁴⁾ oder Polymere übergeführt werden, sollte in diesen und jenen Fällen, wo die Stickstoffkomponente R—NH₂ instabil ist, die Spaltung silylierter Stickstoffverbindungen⁵⁾ die Methode der Wahl darstellen.

Das nach dem allgemeinen Reaktionsschema



*) Nachtrag b. d. Korr. (30. 7. 1968): *N*-Benzolsulfinyl-thionylimid, C₆H₅—S(O)—N=S=O, läßt sich auf diese Weise (C₆H₅—S(O)—N(Si(CH₃)₃)₂+SOCl₂) ebenfalls erstmals darstellen.

1) Vgl. dazu: 1a) O. J. Scherer und P. Hornig, Angew. Chem. **78**, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 729 (1966); 1b) O. J. Scherer und R. Schmitt, Z. Naturforsch. **22b**, 224 (1967), und 1c) Angew. Chem. **79**, 691 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 701 (1967).

2) G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzshke, H. Smalla und A. Trede, Angew. Chem. **74**, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 89 (1962).

3) G. Kresze und W. Wucherpfennig, Angew. Chem. **79**, 109 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 149 (1967).

4) W. Wucherpfennig und G. Kresze, Tetrahedron Letters [London] **15**, 1671 (1966).

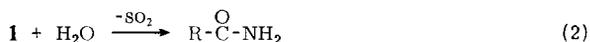
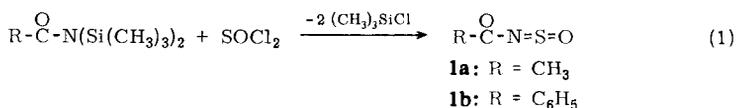
5) O. J. Scherer, J. organomet. Chem. Rev., im Druck.

gebildete Trimethylchlorsilan läßt sich aufgrund seines niedrigen Siedepunktes (Sdp.₇₆₀ 57°) destillativ meist leicht aus dem Gleichgewicht entfernen. Eine Ausnahme bildet lediglich die Umsetzung des Bis-trimethylsilyl-methylamins mit Thionylchlorid⁶⁾.

N-Sulfinyl-carbonsäureamide

Versuche, *N*-Sulfinyl-carbonsäureamide (*N*-Acyl-thionylimide) aus Carbonsäureamiden und Thionylchlorid⁷⁾ bzw. durch „Umthionierung“²⁾ darzustellen, führten nur zur Bildung von Schwefeldioxid und Nitrilen. Verwendet man Pyridin als Hilfsbase, so lassen sich — wie neueste Untersuchungen zeigen^{8,9)} — *N*-Sulfinyl-carbonsäureamide durch geeignete Abfangreaktionen nachweisen.

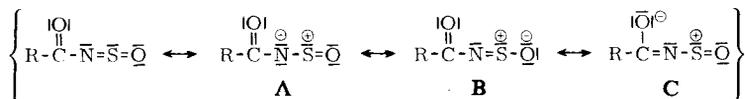
N-Sulfinyl-acetamid (**1a**) und -benzamid (**1b**) entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten bei der Umsetzung bis-silylierter Carbonsäureamide mit Thionylchlorid.



Beide *N*-Sulfinyl-carbonsäureamide sind gelbe, destillierbare Flüssigkeiten, die mit Wasser und Äthanol stürmisch zum Carbonsäureamid und Schwefeldioxid bzw. Schwefligsäureester reagieren (Gl. (2)). Während **1a** nur im Eisschrank (bei Tageslicht und Raumtemperatur tritt allmählich Rotbraunfärbung ein) wochenlang unzersetzt aufbewahrt werden kann, ist **1b** selbst bei monatelangem Lagern am Tageslicht stabil. Es ist nicht — wie beschrieben — thermolabil⁹⁾, sondern kann sogar oberhalb 100° unzersetzt destilliert werden. Spuren einer Base führen **1a** und **1b** unter Schwefeldioxid-Abspaltung in Polymere und nicht in die gewünschten Schwefelidimide über.

Additions-Reaktionen

Für *N*-Sulfinyl-carbonsäureamide sind mehrere Grenzstrukturen diskutierbar.



Bei aromatischen Thionylimiden und *N*-Sulfinyl-sulfonamiden^{2,3)} kommt der 1,2-dipolaren Struktur A die entscheidende Bedeutung zu. Sie reagieren im allgemeinen mit Dienen als Dienophil^{2,3)}. **1a** und **1b** bilden mit 2,3-Dimethyl-butadien die Thiazin-Derivate **2**.

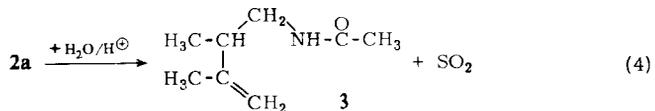
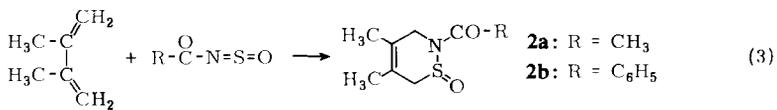
⁶⁾ E. W. Abel und D. A. Armitage, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3122.

⁷⁾ A. Michaelis und H. Siebert, Liebigs Ann. Chem. **274**, 312 (1893).

⁸⁾ G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger und J. Lukas, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5328 (1966).

⁹⁾ W. Wucherpfennig, Tetrahedron Letters [London] **33**, 3235 (1967).

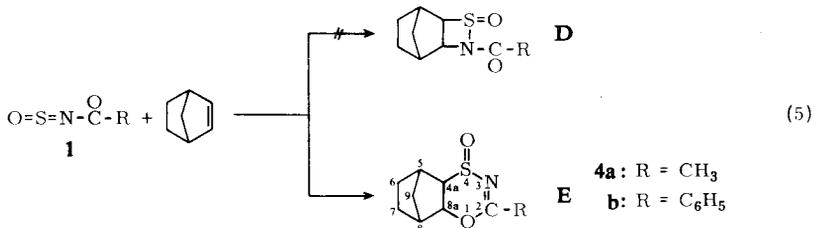
Um für **2** den isomeren Achtring, den man sich aus der 1,4-dipolaren Grenzstruktur **C** entstanden denken kann, ausschließen zu können, wurde **2a** in Analogie zu Untersuchungen an verwandten Systemen^{2,9)} mit verd. Salzsäure gespalten. Hierbei bildet



sich *N*-[2.3-Dimethyl-buten-(3)-yl]-acetamid (**3**), was auf die Sechsringstruktur von **2** hinweist. Die in den IR-Spektren von **2** bei ca. 1680/cm auftretenden C=O-Banden sprechen ebenfalls gegen die Struktur eines Achtringes mit C=N-Bindung.

Thionylimid-Derivate können – wie bisher an zwei Beispielen gezeigt wurde^{10,11)} – unter Einbeziehung einer zur –N=S=O-Gruppe in Konjugation stehenden Doppelbindung 1,4-Cycloadditionen eingehen.

1a und **1b** ergeben mit Norbornen ein 1:1-Addukt.



Zwischen den Isomeren **D** und **E** der 1,2- bzw. 1,4-Cycloaddition unterscheiden die IR-Spektren: **4a** und **4b** besitzen jeweils bei 1620/cm eine starke Bande, die mit einer C=N- gut, einer C=O-Bande schlecht in Einklang zu bringen ist. Ob **E** in der *endo*- oder *exo*-Konfiguration vorliegt, konnte aufgrund der ¹H-NMR-Spektren entschieden werden. Die Protonen in 4a- und 8a-Stellung besitzen jeweils ein symmetrisches Dublett mit *J* = 6,5 Hz, wobei nur das Dublett bei höherem Feld nochmals aufgespalten wird (**4a**: *J* = 2,2; **4b**: *J* = 2,0 Hz). In Analogie zu Untersuchungen an verwandten Norbornen-Addukten¹²⁾ interpretieren wir die Spektren im Sinne einer *exo*-Addition des *N*-Sulfinyl-carbonsäureamids.

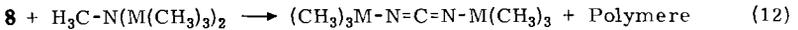
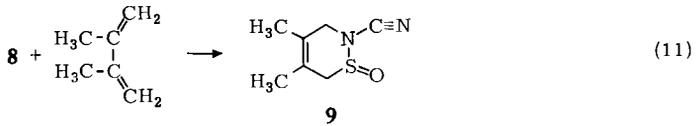
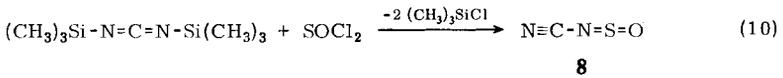
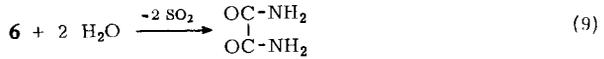
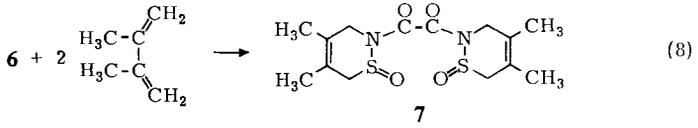
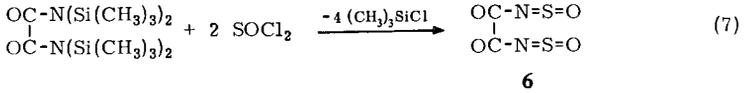
N-Phenyl-thionylimid (*N*-Sulfinyl-anilin) läßt sich zwischen Metall-Stickstoff-Bindungen einschleiben^{13,1 a)}.

¹⁰⁾ G. R. Collins, J. org. Chemistry **29**, 1688 (1964).

¹¹⁾ H. H. Hörhold, Angew. Chem. **79**, 312 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 357 (1967).

¹²⁾ Z. B. R. Huisgen, C. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3994 (1965); R. Weiß, Chem. Ber. **100**, 685 (1967).

¹³⁾ T. A. George, K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2157.



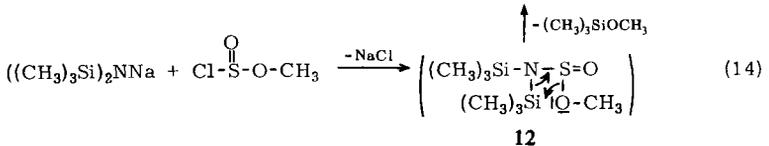
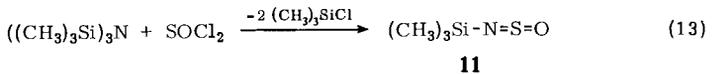
10a: M = Si

10b: M = Sn

Si—N- bzw. Sn—N-Bindung des *N,N*-Bis-trimethylsilyl- bzw. -trimethylstannyl-methylamins (Gl. (12)) führt zu metallorganischen Carbodiimiden **10** und Schwefel-Stickstoff-Polymeren. Bis-trimethylstannyl-carbodiimid (**10b**), das auf diese Weise erstmals dargestellt wurde, entsteht auch dann, wenn man statt des symmetrischen Organometall-methyl-amins Trimethylsilyl-trimethylstannyl-methyl-amin, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)\text{-Sn}(\text{CH}_3)_3$, einsetzt. An Stelle des erwarteten unsymmetrischen Carbodiimids bildet sich ein Gemisch der symmetrischen Derivate **10a** und **10b**. Im Gegensatz zu **10a** polymerisiert **10b** bereits bei ca. 130°.

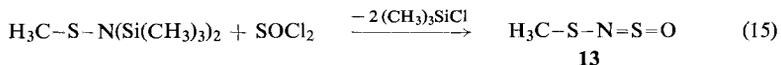
N-Trimethylsilyl- und *N*-Methylmercapto-thionylimid

N-Silyl-thionylimide waren bislang unbekannt^{1a)}, *N*-Mercapto-thionylimide nur an Hand eines einzigen Beispiels²⁾ beschrieben worden. *N*-Trimethylsilyl-thionylimid (**11**) läßt sich durch Spaltung von Tris-trimethylsilyl-amin mit Thionylchlorid und durch doppelte Umsetzung von Natrium-bis-trimethylsilyl-amin und Chlorsulfinsäure-methylester darstellen.



Während beim Äthylamin die Zwischenstufe **12** des Schwefligsäure-äthylester-äthylamids¹⁶⁾ noch isolierbar ist, scheint bei unserem Beispiel die große Bildungstendenz der Si—O-Bindung die entscheidende Triebkraft zur spontanen Umlagerung von **12** in Alkoxysilan und **11** zu sein.

S-Methyl-aminosulfan (Methansulfensäureamid), CH₃SNH₂¹⁷⁾, ist im Gegensatz zu *S*-Methyl-[bis-trimethylsilyl-amino]-sulfan¹⁸⁾ nicht bekannt. *N*-Silyl-aminosulfane sollten deshalb ideale Ausgangsmaterialien zur Synthese von *N*-Mercapto-thionylimiden darstellen.



13, der Grundkörper der *N*-Alkylmercapto-thionylimide, bildet sich dabei in guten Ausbeuten als destillierbare, gelbe Flüssigkeit, die sich am Licht langsam verfärbt. Während **11** von Wasser langsam angegriffen wird, ist **13** außergewöhnlich hydrolysebeständig. Beide Thionylimide ergeben mit 2,3-Dimethyl-butadien selbst bei erhöhter Temperatur keine Addition. **13** wirkt bereits in großer Verdünnung stark tränenreizend.

Diskussion der IR-Spektren

Sämtliche Thionylimide sind durch die charakteristischen Schwingungen des —N=S=O-Gerüsts gekennzeichnet. Die Bandenzuordnung — die als Versuch gewertet werden soll — erfolgte in Anlehnung an Standardwerke¹⁹⁾ und in der Literatur bekanntgewordene Beispiele^{2,20)}.

Beim Vergleich der Differenzen $\nu_{\text{as}}\text{NSO} - \nu_{\text{s}}\text{NSO}$ zeigt sich, daß sie für **11** und **13** ($\Delta = 175/\text{cm}$) sowie **6** und **8** ($\Delta = 90/\text{cm}$) gleich sind, während sie sich bei den *N*-Sulfinyl-carbonsäureamiden **1a** ($\Delta = 155/\text{cm}$) und **1b** ($\Delta = 105/\text{cm}$) unterscheiden. Hinsichtlich der Bandenlage weisen die Thionylimide **11** und **13** mit *N*-gebundenem Heteroatom die stärksten Unterschiede auf. Die bei **1a** in Klammern aufgeführten sehr schwachen Banden sind wahrscheinlich auf Spuren seines Hydrolyseproduktes Acetamid zurückzuführen. **6**, das thermisch recht instabil ist (siehe Versuchsteil), enthält nach den IR- und ¹H-NMR-Spektren noch geringe Mengen Trimethylchlor-silan sowie Spuren des silylierten Ausgangsproduktes (die Banden dieser Verunreinigungen wurden nicht mit angegeben). Möglicherweise fällt bei **6** $\nu\text{C}-\text{N}$ mit $\nu_{\text{s}}\text{NSO}$ zusammen. Die kurzwellige Verschiebung von $\nu\text{C}-\text{N}$ (1450/cm) beim *N*-Sulfinyl-cyanamid (**8**) deutet darauf hin, daß die C—N-Bindung einen gewissen Mehrfachbindungsanteil besitzt. Bei den mit { } gekennzeichneten Banden dürfte es sich um Deformationsschwingungen handeln.

¹⁶⁾ G. Zinner, Chem. Ber. **91**, 966 (1958).

¹⁷⁾ E. E. Reid, Organic Chemistry of bivalent Sulfur, Bd. 1, S. 279, New York 1958.

¹⁸⁾ O. J. Scherer und J. Wokulat, Z. anorg. allg. Chem. **357**, 92 (1968).

¹⁹⁾ Z. B. C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academic Press, New York and London 1963.

²⁰⁾ H. Richert und O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. **309**, 171 (1961).

IR-Spektren der Thionylimide

Zuordnung	1a	6	8	11	13	1b	Zuordnung
	(3470 ss)						
νCH	3010 s 2920 s			2970 m 2910 s	2990 s 2920 s	3060 s 2920 s	
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$			2190 st				
	(2315 ss) (1960 ss) (1900 ss)					1980 s 1815 s 1775 s	Φ -Ober- schwingungen
$\nu\text{C}=\text{O}$	1740 st	1750 st				1700 st	
Amid II-Bande	1605 Sch	1600 st				1600 st 1590 m 1490 s 1380 s 1320 s	Φ $\nu\text{C}-\text{C}$
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1420 m			1420 s	1430 m	1380 s	
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1360 st			1255 st	1315 m	1320 s	
$\nu_{\text{as}}\text{NSO}$	1245 st	1260 st	1260 st	1300 st	1185 st	1240 st	
$\nu\text{C}-\text{N}$	1185 st		1450 m			1175 st	
$\nu_{\text{s}}\text{NSO}$	1090 st	1170 st	1170 st	1125 st	1010 st	1135 st	
						1095 s 1070 s 1025 s	β -CH
						1000 m	Phenylring- pulsation
$\nu\text{C}-\text{C}$	975 st	950 m				945 st	
ρCH_3	1035 st			845 st 765 st	950 st		
$\nu\text{SiN}?$				965 m			
νSN					720 m	850 s 810 m	γCH
$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$			(800 m) (740 s)	695 m		735 s	
$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$			(620 st)	645 m		705 st	
νSC					675 st		
Amid IV-Bande	{720 st} 635 st	635 st				685 m 650 s 615 s	Φ
δNSO	585 st	565 m	530 st	570 st	540 st	520 st	

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt danken wir für die großzügige Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Nicht käufliche Ausgangsverbindungen wurden nach der Literatur dargestellt: *N,N*-Bis-trimethylsilyl-acetamid²¹⁾, *N,N*-Bis-trimethylsilyl-benzamid u. Tetrakis-trimethylsilyl-oxamid^{15a)}, Bis-trimethylsilyl-carbodiimid²²⁾, $\text{CH}_3\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ²³⁾, $\text{CH}_3\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ ²⁴⁾, $\text{CH}_3\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)$ ²⁵⁾, $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NNa}$ und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{N}$ ²⁶⁾, $\text{CH}_3\text{SO}(\text{O})\text{Cl}$ ²⁷⁾ sowie $\text{CH}_3\text{SN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ ¹⁸⁾.

21) J. F. Klebe, H. Finkbeiner und D. M. White, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3390 (1966).

22) L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Tetrahedron Letters [London] **15**, 195 (1962).

23) R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

24) K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1944.

25) O. J. Scherer und M. Schmidt, J. organomet. Chem. **3**, 156 (1965); O. J. Scherer und P. Hornig, ebenda **8**, 465 (1967).

26) U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1450 (1961).

27) W. Voss und E. Blanke, Liebigs Ann. Chem. **485**, 271 (1931).

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian A 60 (60 MHz)-Spektrometer aufgenommen. Sämtliche Verbindungen wurden, wenn nicht anders angegeben, als ca. 10proz. CCl_4 -Lösungen gegen TMS als internen Standard vermessen. Bei allen Verbindungen stimmen die gefundenen Flächenverhältnisse mit den berechneten gut überein. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337.

N-Sulfinyl-acetamid (N-Acetyl-thionylimid) (1a): Zu 17.0 g = 20 ccm (84 mMol) *N,N-Bis-trimethylsilyl-acetamid* tropft man unter Rühren innerhalb von 15 Min. 10.0 g = 6.0 ccm (84 mMol) *Thionylchlorid*. Anschließend wird bis zum Erreichen von Raumtemp. weitergerührt. Die zuvor gelbe Lösung färbt sich dabei rotbraun (gelegentlich bilden sich geringe Mengen eines braunen Öls oder Niederschlags). Das entstandene Trimethylchlorsilan wird i. Wasserstrahlvak. abgezogen, der Rückstand fraktioniert destilliert. Umsetzungen in Äther, Methylchlorid und Petroläther führen zu keiner Ausbeutesteigerung. Gelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 36–37°. Ausb. 6.5 g (62 mMol = 74%).

$^1\text{H-NMR}$: δCH_3 –140.0 Hz (s) ($J^{13}\text{C} - \text{H}$ 131.0 Hz). IR (in CCl_4 mit KBr-Kompensationskvetten): s. Tab.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}$ (105.1) Ber. C 22.83 H 2.85 N 13.31 S 30.44
Gef. C 23.51 H 3.04 N 12.97 S 29.69
Mol.-Gew. 104 (kryoskop. in Benzol)

N-Sulfinyl-benzamid (N-Benzoyl-thionylimid) (1b): Aus 27.8 g (105 mMol) *N,N-Bis-trimethylsilyl-benzamid*, 50 ccm Äther und 12.5 g (105 mMol) *Thionylchlorid*. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **1a**. Gelbe Flüssigkeit, Sdp._{0,1} 68–70°, Ausb. 15.9 g (95 mMol = 91%).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ –462.0 Hz (m). IR (Film, KBr-Platten): s. Tab.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$ (167.2) Ber. C 50.23 H 2.99 N 8.37 S 19.13
Gef. C 51.81 H 3.50 N 8.82 S 18.84
Mol.-Gew. 175 (kryoskop. in Benzol)

4,5-Dimethyl-2-acetyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazin-S-oxid (2a): 6.1 g (58 mMol) **1a** in 50 ccm Äther werden bei Raumtemp. mit 4.8 g (59 mMol) *2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)* 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen auf –10° fällt das Addukt aus. Farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 99–100°. Ausb. 9.3 g (50 mMol = 86%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{CH}_3\text{CO}$ –137.5 Hz (s), δCH_3 –106.5 (s, breit), δCH_2 (kompl. Multiplett). IR (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1670/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (187.2) Ber. C 51.30 H 6.94 N 7.48 S 17.10
Gef. C 50.42 H 7.29 N 7.79 S 16.58

*4,5-Dimethyl-2-benzoyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazin-S-oxid (2b)*⁹⁾: Aus 9.9 g (59 mMol) **1b** in 50 ccm Äther und 4.9 g (60 mMol) *2,3-Dimethyl-butadien-(1,3)*. Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **2a**. Farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 116–118°, Ausb. 13.0 g (52 mMol = 88%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ –437.0 Hz (m), δCH_3 –104.5 (s, breit), δCH_2 (kompl. Multiplett). IR (KBr): $\nu\text{C}=\text{O}$ 1675/cm.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (249.2) Ber. C 62.60 H 6.02 N 5.61 S 12.84
Gef. C 63.30 H 6.29 N 5.41 S 12.58

N-[2,3-Dimethyl-buten-(3)-yl]-acetamid (3): 9.35 g (50 mMol) **2a** werden bei 0° langsam zu 30 ccm ca. 6*n* *HCl* gegeben, wobei es unter Schwefeldioxid-Entwicklung in Lösung geht. Die Salzsäure wird mit Kalilauge neutralisiert, das abgeschiedene braune Öl in Äther aufgenommen, dieser mit Na_2SO_4 getrocknet, abdestilliert und der Rückstand fraktioniert

destilliert. Wasserklare Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 53–55°, Ausb. 1.6 g (14 mMol = 28%). IR (Film): ν_{NH} 3290, $\nu_{\text{C=O}}$ 1680/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ (141.1) Ber. C 68.05 H 10.63 N 9.92

Gef. C 68.43 H 10.94 N 9.85 Mol.-Gew. 137 (kryoskop. in Benzol)

2-Methyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-5,8-methano-1,4,3-benzoxathiazin (**4a**): 7.2 g (69 mMol) **1a** in 10 ccm Äther werden bei -30° mit 6.45 g (69 mMol) *Norbornen* in 20 ccm Äther versetzt. Die Niederschlagsbildung beginnt bei -15° . Nach 5 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird filtriert. Farblose Kristalle (aus CCl_4), Schmp. 107–109°, Ausb. 9.3 g (47 mMol = 68%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δCH_3 -125.0 Hz (s), $\delta\text{H}^{4a}/\text{H}^{8a}$ -245.0 (d)/ -164.0 (dd), $\delta\text{H}^5/\text{H}^8$ -166.0 (s)/ -145.0 (s), $\delta\text{H}^6/\text{H}^7/\text{H}^9$ -90.0 (m). IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$ 1620/cm.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (199.2) Ber. C 54.26 H 6.56 N 7.03 S 16.05

Gef. C 53.51 H 6.50 N 7.01 S 15.75

2-Phenyl-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-5,8-methano-1,4,3-benzoxathiazin (**4b**): Aus 2.7 g (16 mMol) **1b** in 10 ccm Äther und 1.5 g (16 mMol) *Norbornen* in 20 ccm Äther wie bei **4a**. Farblose Kristalle (aus CCl_4), Schmp. 108–110°, Ausb. 2.0 g (7.7 mMol = 48%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta\text{H}^{4a}/\text{H}^{8a}$ -245.0 (d)/ -175.0 Hz (dd), $\delta\text{H}^5/\text{H}^8$ -164.0 (s)/ -151.0 (s), $\delta\text{H}^6/\text{H}^7/\text{H}^9$ -90.0 (m). IR (KBr): $\nu_{\text{C=N}}$ 1620/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (261.2) Ber. C 64.39 H 5.74 N 5.36 S 12.25

Gef. C 63.94 H 5.88 N 5.34 S 12.11

N,N'-Bis-trimethylsilyl-N,N'-bis-acetyl-schwefligsäurediamid (**5**): Zu 7.3 g (69 mMol) **1a** in 50 ccm Äther tropft man rasch bei -70° unter Rühren 14.0 g (69 mMol) *N,N*-Bis-trimethylsilyl-acetamid. Bei -35° fällt aus der klaren, gelben Reaktionslösung spontan ein weißer Niederschlag aus, der sich bei -10 bis -5° wieder auflöst. Nach Abziehen des Äthers i. Ölpumpenvak. bei -15° verbleibt **5** als gelbliche Festsubstanz, Ausb. quantitativ.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{CH}_3(\text{Si})$ -18.5 Hz (s), $\delta\text{CH}_3(\text{CO})$ -134.0 (s).

Zersetzungsprodukte: 16.0 g **5** werden über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen, wobei sich eine zähe, rotbraune Flüssigkeit bildet, die stark nach SO_2 riecht. Die Destillation ergibt 7.0 g *Hexamethyldisiloxan*, 2.5 g *N-Trimethylsilyl-acetamid*²¹⁾ und 5.0 g eines polymeren Rückstandes.

N,N'-Disulfinyl-oxamid (**6**): Zu 3.2 g (8.5 mMol) *Tetrakis-trimethylsilyl-oxamid* in 10 ccm Äther werden bei -50° unter Rühren 2.2 g (18.5 mMol) *Thionylchlorid* in 4 ccm Äther getropft. Die farblose Suspension (ausgefallenes Silyloxamid) wird langsam gelb und bei -15° völlig klar. Äther und Trimethylchlorsilan werden bei -15° i. Ölpumpenvak. abgezogen. Als Rückstand verbleiben 1.5 g (nahezu quantit.) **6** als gelbe Flüssigkeit, die beim Erwärmen langsam zähflüssig wird. Bei Raumtemp. tritt unter stürmischer SO_2 -Entwicklung Polymerisation ein. IR (Film): s. Tab.

Bis-[4,5-dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,2-thiazinyl-(2)]-glyoxal-S,S'-dioxid (**7**): Zu der wie vorstehend dargestellten Lösung von **6** werden bei -15° 1.6 g (19.5 mMol) *2,3-Dimethylbutadien-(1,3)* in 5 ccm Äther getropft. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei 20° gerührt wird. Ausb. 2.80 g (8.1 mMol = 96%). Farblose Kristalle (aus Methanol), Zers.-P. 228° .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δCH_3 -117.0 Hz (s, breit), δCH_2 (kompl. Multipl.) IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1710/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (344.3) Ber. C 48.82 H 5.81 N 8.13 S 18.59

Gef. C 48.23 H 5.87 N 8.09 S 18.52

N-Sulfinyl-cyanamid (*N-Cyan-thionylimid*) (**8**) (Schutzschild verwenden!): Zu 10.6 g (57 mMol) *Bis-trimethylsilyl-carbodiimid* tropft man unter Rühren bei -70° innerhalb von 20

Min. 6.95 g (58 mMol) *Thionylchlorid*. Dabei wird die Lösung erst rotbraun-trübe, dann hellgelb und durchsichtig. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch im Laufe von ca. 45 Min. auf 0° erwärmen, destilliert das Trimethylchlorsilan i. Ölpumpenvak. ab und fraktioniert den Rückstand. Während des Erwärms wird der Kolbeninhalt undurchsichtig und dunkelbraun, bis spontan, kurz vor dem Sdp., ein Farbumschlag nach Orange erfolgt (findet kein Farbumschlag statt, so wird die Flüssigkeit meist schwarz und polymerisiert explosionsartig nach kurzem Aufschäumen). **8**: gelbe Flüssigkeit, Sdp.₄ 23–24°, Schmp. –37°, Ausb. 4.0 g (45.5 mMol = 80%). IR (Film): s. Tab.

CN₂OS (88.1) Ber. S 36.36

Gef. S 35.98 Mol.-Gew. 85 (kryoskop. in Benzol)

Brauchbare C,N-Analysen konnten wegen der starken Licht- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht erhalten werden. **8** ist analytisch aber zusätzlich durch das Dimethylbutadien-Addukt **9** charakterisiert.

4.5-Dimethyl-2-cyan-3.6-dihydro-2H-1.2-thiazin-S-oxid (**9**): 2.1 g (24 mMol) **8** in 20 ccm Äther werden bei 20° mit einer Lösung von 1.97 g (24 mMol) 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) in 5 ccm Äther versetzt, wobei das Addukt ausfällt. Farblose Kristalle (mit Äther gewaschen), Schmp. 97–98°, Ausb. 3.7 g (22 mMol = 91%).

¹H-NMR (CDCl₃): δCH₃ –105.5 Hz (s, breit), δCH₂ (kompl. Multipllett). IR (KBr): νC≡N 2225/cm.

C₇H₁₀N₂OS (170.2) Ber. C 49.37 H 5.88 N 16.46 S 18.80

Gef. C 49.57 H 5.81 N 16.51 S 18.52

Bis-trimethylsilyl-carbodiimid (**10a**): Zu einer Lösung von 3.8 g (43 mMol) **8** in 10 ccm Äther tropft man bei –70° eine Lösung von 7.6 g (43 mMol) *N,N*-Bis-trimethylsilyl-methylamin in 20 ccm Äther. Dabei fällt zunächst ein weißer Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auflöst. Bei Raumtemp. scheidet sich ein in organischen Lösungsmitteln unlösliches rotes Öl ab, von dem die Reaktionslösung dekantiert wird. Ausb. 6.5 g (35 mMol) **10a** (81%), Sdp.₁₁ 51–52°, δCH₃(Si) –10.5 Hz (s).

Bis-trimethylstannyl-carbodiimid (**10b**): Aus 3.25 g (37 mMol) **8** in 20 ccm Äther und 13.2 g (37 mMol) *N,N*-Bis-trimethylstannyl-methylamin in 20 ccm Äther wie bei **10a**. Farblose Kristalle (in Äther schwerlöslich), Schmp. 80–82°, Sdp.₆ 116° (dabei kann es zur Polymerisation kommen). Ausb. 11.1 g (30 mMol = 82%).

¹H-NMR (CDCl₃): δCH₃(Sn) –25.0 Hz (s) (*J*^{117,119}Sn–C–H 56.5/59.0 Hz). IR (in Benzol mit KBr-Kompensationsküvetten): νNCN 2160 und 2060/cm.

C₇H₁₈N₂Sn₂ (367.4) Ber. C 22.87 H 4.90 N 7.62

Gef. C 22.82 H 5.30 N 7.91 Mol.-Gew. 364 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzung von 8 mit Trimethylsilyl-trimethylstannyl-methyl-amin zu 10a und 10b: Aus 2.4 g (26 mMol) **8** in 10 ccm Äther und 6.9 g (26 mMol) *Trimethylsilyl-trimethylstannyl-methyl-amin* in 20 ccm Äther wie bei **10a** und **10b**. Ausb. 2.3 g **10a** und 3.3 g **10b**.

N-Trimethylsilyl-thionylimid (**11**)

a) 5.6 g (23 mMol) *Tris-trimethylsilyl-amin*, 2.7 g (23 mMol) *Thionylchlorid* und katalytische Mengen an AlCl₃ werden langsam auf 80° erwärmt. Anschließend trennt man Trimethylchlorsilan und **11** durch Kolonnendestillation. Farblose bis leicht gelbe Flüssigkeit, Sdp.₇₆₀ 108 bis 110°, Schmp. < –78°, Ausb. 1.3 g (9.6 mMol = 42%).

¹H-NMR: δCH₃ –21.5 Hz (s) (*J*¹³C–H 120.5, *J*²⁹Si–C–H 7.2 Hz). IR (Film): s. Tab. C₃H₉NOSSi (135.3) Ber. C 26.60 H 6.65 N 10.35

Gef. C 27.58 H 6.68 N 10.14 Mol.-Gew. 128 (kryoskop. in Benzol)

b) Zu 26.9 g (147 mMol) *Natrium-bis-trimethylsilyl-amid* in 125 ccm Äther werden bei -60° 16.8 g (147 mMol) *Chlorsulfinsäure-methylester* in 15 ccm Äther innerhalb von 10 Min. unter Rühren getropft. Dabei bildet sich eine gelbe Suspension, die noch 1 Stde. (bis Raumtemp. erreicht ist) gerührt wird. Nach Filtrieren über eine G3-Fritte wird an der Kolonne fraktioniert destilliert. Ausb. 5.95 g (44 mMol = 30%), Sdp.₇₆₀ 108–110°. Eigenschaften siehe unter a). Bei beiden Verfahren ist für eine gute Trennwirkung der Kolonne zu sorgen.

N-Methylmercapto-thionylimid (13): Zu 5.0 g (24 mMol) *S-Methyl-[bis-trimethylsilyl-amino]-sulfan* in 20 ccm Äther werden bei -60° unter Rühren langsam 3.2 g (26 mMol) *Thionylchlorid* getropft. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der beim Erwärmen auf Raumtemp. größtenteils wieder in Lösung geht. Gelbe Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 54–55°, Schmp. -50° , Ausb. 1.8 g (16.5 mMol = 69%).

$^1\text{H-NMR}$: δCH_3 -173.5 Hz (s). IR (Film): s. Tab.

CH_3NOS_2 (109.2) Ber. C 10.99 H 2.75 S 58.61

Gef. C 11.45 H 2.67 S 58.60 Mol.-Gew. 103 (kryoskop. in Benzol)

[166/68]