

Hubert Schmidbaur und Gernot Kammel

## Organometall(IV)-dialkylsulfoximide<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 29. April 1969)

Methylmetall(IV)-dimethylsulfoximide der allgemeinen Formel  $(\text{CH}_3)_n\text{M}[\text{NOS}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}$  wurden erstmals dargestellt durch doppelte Umsetzung von Methylmetallhalogeniden und Alkalidimethylsulfoximiden bzw. Dimethylsulfoximin und Triäthylamin ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $n = 3, 2, 1$  oder  $0$ ). Die Eigenschaften dieser Substanzen werden beschrieben und ihre Struktur unter Zugrundelegung IR- und NMR-spektroskopischer Daten diskutiert. Im Hinblick auf die isoelektronische Beziehung der Organometallsulfoximide zu den Organometallphosphinaten war beides von besonderem Interesse.

Trimethylsilyl-dimethylsulfoximid (**1**) addiert Aluminiumtrimethyl unter Bildung einer 1:1-Komplexverbindung der Struktur **9a**. Die Darstellungsmethode für Dimethylsulfoximin wurde verbessert.

Das chemische Verhalten der noch nicht sehr lange bekannten<sup>2,3)</sup> Verbindungsklasse der Sulfoximine<sup>4-9)</sup> **A** wurde bisher kaum untersucht. Aus diesem Grunde liegen vor allem über anorganische und metallorganische Derivate nur wenige Angaben<sup>5,10,11)</sup> vor. Aber auch von Abkömmlingen mit rein organischen Substituenten haben wir sehr spärliche Kenntnisse<sup>12-15)</sup>.

Wesentlich eingehender studiert wurden hingegen die in enger isoelektronischer Beziehung<sup>16)</sup> zu den Sulfoximinien stehenden Phosphinsäuren **B**. Unter den zahlreichen Derivaten dieser Verbindungen sind speziell die Metall- und Organometall-

<sup>1)</sup> Isostere metallorganische Verbindungen, XIV. — XIII. Mittel.: *H. Schmidbaur, K. Schwirten* und *H. H. Pickel*, Chem. Ber. **102**, 564 (1969).

<sup>2)</sup> *H. R. Bentley* und *J. K. Whitehead*, J. chem. Soc. [London] **1950**, 2081.

<sup>3)</sup> *H. R. Bentley, E. E. McDermott* und *J. K. Whitehead*, Nature [London] **165**, 735 (1950); Proc. Roy. Soc. B [London] **138**, 265 (1951).

<sup>4)</sup> *F. Misani, T. W. Fair* und *L. Reiner*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 459 (1951).

<sup>5)</sup> *J. K. Whitehead* und *H. R. Bentley*, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1572.

<sup>6)</sup> *D. Jerchel, L. Dippelhofer* und *D. Renner*, Chem. Ber. **87**, 947 (1954).

<sup>7)</sup> *A. Schöberl* und *A. Wagner*, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 9, S. 220, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>8)</sup> *R. Appel* und *W. Büchner*, Chem. Ber. **95**, 855 (1962).

<sup>9)</sup> *L. Horner* und *A. Christmann*, Chem. Ber. **96**, 388 (1963).

<sup>10)</sup> *R. Appel, H. Fehlhaber, D. Hänssgen* und *R. Schöllhorn*, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

<sup>11)</sup> *T. W. Rave* und *T. J. Logan*, J. org. Chemistry **32**, 1629 (1967).

<sup>12)</sup> *N. C. Webb* und *R. A. Gloss*, Tetrahedron Letters [London] **11**, 1043 (1967).

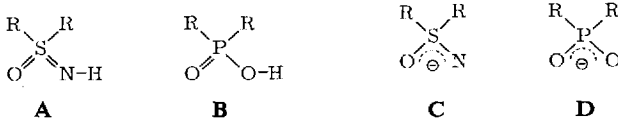
<sup>13)</sup> *R. Wehr*, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3004.

<sup>14)</sup> *C. R. Johnson, E. R. Janiga* und *M. Haake*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 3890 (1968).

<sup>15)</sup> *C. R. Johnson* und *J. J. Rigau*, J. org. Chemistry **33**, 4340 (1968).

<sup>16)</sup> *H. Schmidbaur*, Fortschr. chem. Forsch., Springer-Verlag Heidelberg, im Druck 1969.

phosphinate zu nennen, denen in den letzten Jahren großes Interesse entgegengebracht wurde. Als Grundsubstanzen für neue anorganische Polymere wurden in sie große Hoffnungen gesetzt<sup>17)</sup>.



Es schien deshalb vielversprechend, auch die anorganische Chemie der Sulfoximine systematisch zu untersuchen. Nach Arbeiten über Metall- und Organometall-sulfoximide mit Elementen der zweiten<sup>18)</sup> und dritten<sup>19)</sup> Gruppe des Periodensystems werden hier Organometall(IV)-sulfoximide beschrieben.

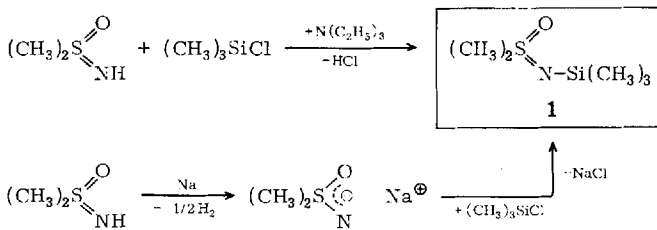
Diese Arbeiten galten dem Sulfoximid-Rest C in seiner Rolle als neuer mono- und bifunktioneller Ligand, der dem Phosphinat-Rest D an die Seite zu stellen ist.

Analoge Silylverbindungen der Sulfoximine  $R_2S(NH)_2$  sind erstmals von *Appel* und Mitarbb. erhalten worden<sup>20, 21)</sup>. Aus den gleichen Laboratorien stammt eine Untersuchung über den basenkatalysierten Protonenaustausch in Sulfoximinen und Sulfoxidiminen<sup>22)</sup>. Organometall(IV)-dialkylphosphinate wurden in jüngster Zeit mehrfach sehr sorgfältig studiert<sup>23)</sup>.

## 1. Darstellung

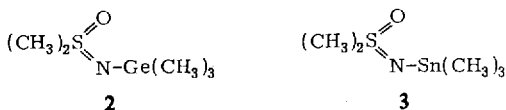
Zur Vereinfachung der Strukturaufklärung der zu erwartenden Verbindungen mittels IR- und NMR-Spektren wurden aus den Reihen der Sulfoximine und der Metallorganyle jeweils die Grundglieder ausgewählt, nämlich einerseits Dimethylsulfoximin und andererseits Methylsilane, -germane und -stannane.

Nach einer Verbesserung der Arbeitsvorschrift für die Synthese von Dimethylsulfoximin (A,  $R = CH_3$ ) wurden zwei Wege zur Darstellung eines Trimethylsilyldimethylsulfoximids (1) ausgearbeitet, die beide von  $(CH_3)_2SONH$  ausgehen:

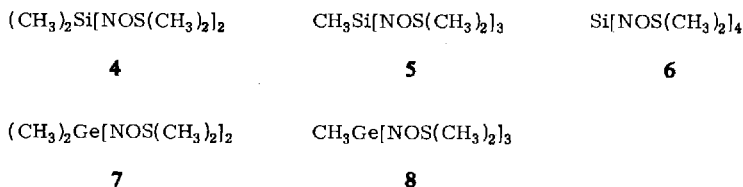


- <sup>17)</sup> B. P. Block, Vortrag auf dem Symposium „Inorganic Polymers“, London, 10. 4. 1969; *Polymer Chem. Rev.*, im Druck.
- <sup>18)</sup> H. Schmidbaur, G. Kammel und W. Stadelmann, *J. organometal. Chem.* [Amsterdam] P 15, 10 (1968).
- <sup>19)</sup> H. Schmidbaur und G. Kammel, *J. organometal. Chem.* [Amsterdam] P 14, 28 (1968).
- <sup>20)</sup> R. Appel, D. Hänssgen und W. Müller, *Chem. Ber.* 101, 2855 (1968).
- <sup>21)</sup> R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, *Chem. Ber.* 101, 2861 (1968).
- <sup>22)</sup> F. Knoll, J. Gronebaum und R. Appel, *Chem. Ber.* 102, 848 (1969).
- <sup>23)</sup> R. E. Ridenour und E. E. Flagg, *J. organometal. Chem.* [Amsterdam] 16, 393 (1969).

Diese Verfahren sind auf die Germanium- und Zinn-Analogen übertragbar. In etwas verminderten Ausbeuten werden auf diese Weise Trimethylgermanyl- und Trimethylstannyl-dimethylsulfoximid (**2** und **3**) erhalten:



Die Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{SONH}$  oder seines Natriumsalzes mit *polyfunktionellen* Methylchlorasilanen und -germanen im entsprechenden Mengenverhältnis liefert analog die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_n\text{Si}[\text{NOS}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}$  mit  $n = 2, 1$  und  $0$  sowie  $(\text{CH}_3)_n\text{Ge}[\text{NOS}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}$  mit  $n = 2$  und  $1$ . Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gestaltet sich jedoch zunehmend schwieriger und die Ausbeuten sind oft gering. Bei den Zinnverbindungen versagt die Methode schließlich ganz. Aus der Silicium- und Germaniumreihe konnten aber noch die folgenden Verbindungen rein isoliert werden:



Die Schwierigkeiten der Aufarbeitung ergeben sich aus der geringen Löslichkeit der Produkte in organischen Lösungsmitteln und aus der Tatsache, daß nur noch **4** und **7** für eine Destillation ausreichend flüchtig sind. Die Zinnverbindungen sind offenbar unlöslich und nicht flüchtig. Die Abtrennung vom Nebenprodukt wird dadurch problematisch, zumal eine Adduktbildung mit den Alkali- oder Ammoniumsalzen nicht auszuschließen ist<sup>24)</sup>.

## 2. Eigenschaften

Die Verbindungen **1–8** bilden durchweg farblose Kristalle, die deutlich hydrolyseempfindlich sind. Ihre physikalischen Konstanten sind in Tab. 5 mit aufgeführt. **1–4** und **7** sind in Benzol so gut löslich, daß ihre Molekulargewichte kryoskopisch bestimmt werden konnten. In allen Fällen wurden einfache Molekulargewichte gefunden, so daß hier ein monomerer Molekülbau wenigstens für den Lösungszustand gesichert ist. Dieses Ergebnis wird durch die verhältnismäßig große Flüchtigkeit der Substanzen bestätigt.

## 3. Spektren und Struktur

Die spektroskopischen Untersuchungen bekräftigen teils qualitativ (IR) teils quantitativ (NMR) die aus den Elementaranalysen und den Molgewichten hervorgehende Zusammensetzung der Verbindungen.

<sup>24)</sup> Das von Appel et al.<sup>20, 21)</sup> angegebene Verfahren zur Darstellung der Silyl-sulfodiimide, das von Methylsilazanen ausgeht, sollte auch auf die Silyl-sulfoximide übertragbar sein. Zur Synthese der Stannyl-sulfoximide müßte entsprechend von Stannyl-alkylamiden ausgegangen werden.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **1–9**<sup>a)</sup>

	$\delta\text{CH}_3\text{M}$	$\delta\text{CH}_3\text{S}$	Integrale
<b>1</b>	-7	-178	1 : 1.50
<b>2</b>	-28	-180	1 : 1.51
<b>3</b>	-24.5 <sup>b)</sup>	-178	1 : 1.48
<b>4</b>	-16.5	-183.5	1 : 2.02
<b>5</b>	-19	-186.5	1 : 5.95
<b>6</b>	—	-189.5	—
<b>7</b>	-39	-184.5	1 : 2.01
<b>8</b>	-50 <sup>c)</sup>	-188.5	1 : 5.99
<b>9</b>	-10.5 (Si) + 57 (Al)	-177	1 : 1.43 : 1.44

a) Alle Werte in Hz bei 60 MHz. Negative Werte für niedrigere Feldstärken, bez. auf TMS als äußeren Standard; 30°. Methylchlorid als Lösungsmittel (5–10 Gew.-% bzw. gesättigte Lösungen).

b)  $J(^1\text{H}^{117/119}\text{Sn})$  54 bzw. 57 Hz.

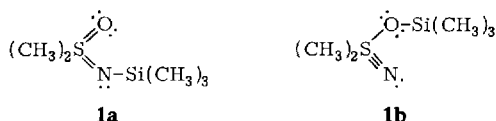
c) Zwei Signale: -48.5 und -51.5 Hz. Die Ursache für diese Aufspaltung ist unbekannt.

Tab. 2. Ausgewählte IR-Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen **1–9** und von Lithium- und Natriumdimehtylsulfoximid (Nujol-Lösungen bzw. -Emulsionen)

	$\nu(\text{SO})$	$\nu(\text{SN})$		$\nu(\text{SO})$	$\nu(\text{SN})$
<b>1</b>	1285	1157	<b>6</b>	1273	1157/1138
<b>2</b>	1234/1219	1132	<b>7</b>	1219	1121/1109
<b>3</b>	1224	1125/1110	<b>8</b>	1210	1115
<b>3</b> <sup>a)</sup>	1239	1101	<b>9</b>	1312	1090
<b>4</b>	1261/1244	1147	$(\text{CH}_3)_2\text{SONLi}$	1290	1048
<b>5</b>	1244	1138	$(\text{CH}_3)_2\text{SONNa}$	1297	1052

a) 9 Monate gelagert.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Tab. 1 liefern darüber hinaus keinen Beitrag, der für die Frage der Strukturaufklärung relevant wäre. Die IR-Spektren erlauben jedoch sehr wohl eine Entscheidung zwischen den beiden prinzipiell möglichen Formulierungen, wie sie am Beispiel **1** einander gegenübergestellt seien:



Formel **1b** muß insofern in die Betrachtungen mit einbezogen werden, als Verbindungen des vierfach-koordinierten Schwefels mit SN-Dreifachbindung durchaus bekannt sind<sup>25)</sup>. Überdies ist die hohe Bildungstendenz von SiO-Bindungen zu bedenken<sup>26)</sup>.

Die Schwingungsspektren der Verbindungen **1–8** geben jedoch keine Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Struktur, wie sie **1b** entspricht. Die SO- und SN-

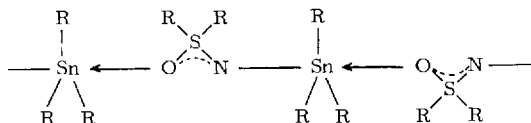
<sup>25)</sup> H. Richert und O. Glemser, Z. Anorg. allg. Chem. **307**, 328 (1961); O. Glemser und H. Richert, ebenda **307**, 313 (1961); O. Glemser und H. Schröder, ebenda **284**, 97 (1956).

<sup>26)</sup> H. Schmidbauer, Chemie in unserer Zeit **1**, 184 (1967).

Valenzschwingungen erscheinen in Bereichen, die für entsprechende Strukturelemente mit *Doppelbindungen* typisch sind. Vergleichswerte finden sich in den Spektren von Dimethylsulfon<sup>27)</sup> (1294/1134/cm) und von Silylderivaten des Sulfodiimins. Daneben standen die Spektren des „freien“ Dimethylsulfoximins (1219/1039/cm) und seiner Alkalisalze (1290/1045/cm) zur Verfügung.

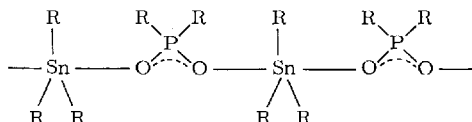
Die  $\nu(\text{SN})$ -Banden zeigen die zu erwartende Abhängigkeit von der Natur des Metalls (Tab. 2). Die übrigen charakteristischen Absorptionen des Sulfoximidrestes variieren meist nur in engen Grenzen.

Bei der Zinnverbindung **3** war das interessante Phänomen zu beobachten, daß die Substanz bei längerer Lagerung eine deutliche Veränderung erfuhr, die sich auch im IR-Spektrum äußerte. Wir interpretieren diesen Befund als Konsequenz einer intermolekularen Assoziation über Sulfoximidbrücken zwischen Zinnatomen:



Solche Koordinationsphänomene treten auch bei anderen Metall-sulfoximiden auf<sup>18, 19)</sup>. Das gleiche Strukturprinzip dürfte auch die Eigenschaften der unlöslichen und nichtflüchtigen Verbindungen **5**, **6** und **8** bedingen.

Ähnliche Verhältnisse finden sich im übrigen bei den Organozinn-dimethylphosphinaten<sup>23)</sup>. In diesen Fällen scheint die Dimethylphosphinatgruppe die Brückenfunktion zu übernehmen.



Derartige Koordinationsphänomene werden erklärlicherweise durch zunehmende Substitution eines Zentralatoms mit elektronegativen Liganden begünstigt (**1** → **4** → **5** → **6**). Eine gesteigerte Akzeptorfähigkeit des Zentralatoms ( $\text{Sn} > \text{Ge} > \text{Si}$ ) wirkt im gleichen Sinne.

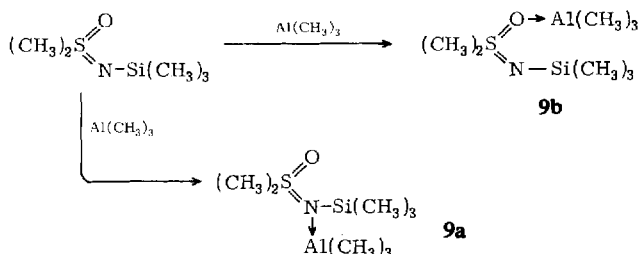
#### 4. Die Addition von Trimethylsilyl-dimethylsulfoximid (**1**) an Aluminium-trimethyl

Trimethylsilyl-dimethylsulfoximid sollte in ähnlicher Weise wie Trimethylsilyl-trimethylphosphinimid<sup>28)</sup> zur Addition eines Akzeptormoleküls wie Aluminium-trimethyl befähigt sein. Eine solche Adduktbildung könnte aber nicht nur am Iminstickstoff- (**9a**), sondern auch am Sauerstoffatom (**9b**) stattfinden.

Das Experiment zeigte, daß in der Tat ein Addukt der Bruttozusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{SONSi}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Al}(\text{CH}_3)_3$  leicht darstellbar ist. Das Reaktionsprodukt ist eine destillierbare, leicht kristallisierende Flüssigkeit, die so stark oxydations- und hydrolyse-

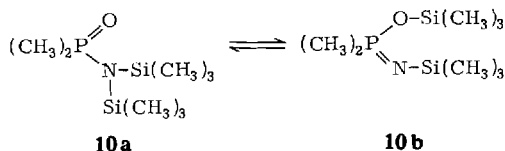
<sup>27)</sup> W. R. Fairheller jr. und J. E. Katon, *Spectrochimica Acta* [London] **20**, 1099 (1964).

<sup>28)</sup> H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.* **100**, 1000 (1967).



empfindlich ist, daß sie an der Luft sofort Feuer fängt. Die Substanz ist in Lösungsmitteln wie Benzol gut löslich und liegt darin monomer vor (Kryoskopie).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Bruttozusammensetzung, entscheidet aber nicht zwischen **9a** und **9b**. Das IR-Spektrum aber ist am besten mit **9a** vereinbar, da  $\nu(\text{SO})$  von **1** bei der Addition von  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  kurzweilig ( $1285 \rightarrow 1312/\text{cm}$ ),  $\nu(\text{SN})$  aber langweilig verschoben wird ( $1157 \rightarrow 1090/\text{cm}$ ). Es ist zu vermuten, daß eine trigonal planare Struktureinheit  $\text{N}(\text{AlSiS})$  das energetisch am meisten begünstigte Bauelement darstellt. Das bisher unbekannte isostere Bis-trimethylsilyl-amido-dimethylphosphinat (**10a**) sollte eine vergleichbare Struktur aufweisen:



Ein Austausch der Silylgruppen über die (energiereichere) Form **10b** wäre aber denkbar und NMR-spektroskopisch sicher auch leicht nachzuweisen.

## Beschreibung der Versuche

Zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden alle Versuche unter trockenem und nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die IR-Spektren entstammen einem Perkin-Elmer 337-, die NMR-Spektren einem Varian A 60-Gerät. Lösungsmittel und Geräte waren vorgetrocknet.

*Dimethylsulfoximin:* In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer werden 40 g *Dimethylsulfoxid* (514 mMol), 100 ccm konz. *Schwefelsäure* ( $d$  1.84) und 400 ccm Chloroform gemischt und im Laufe von 4 Stdn. portionsweise mit 40 g *Natriumazid* versetzt. Man hält die Innentemperatur auf  $45 - 50^\circ$  und rührt nach Abschluß der Azidzugabe noch 2 Stdn. weiter. Nach dem Abkühlen und der Hydrolyse mit Eiswasser trennt man die wäßr. Phase ab, neutralisiert sie mit konz. Natronlauge und engt i. Vak. am Rotationsverdampfer bis fast zur Trockne ein. Nun wird das gelöste  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit Äthanol gefällt, abgesaugt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Nach 24stdg. Trocknen im Exsikkator über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  wird i. Vak. sublimiert ( $80^\circ/0.1$  Torr). Ausb. 30 g  $(\text{CH}_3)_2\text{SONH}$  ( $322.5$  mMol = 63% d. Th., 300% d. Lit.<sup>3)</sup>), Schmp.  $55 - 56^\circ$ .

*Lithium- und Natriumdimethylsulfoximid:* Die Suspension von 0.5 g  $(\text{CH}_3)_2\text{SONH}$  (5.45 mMol) in 50 ccm Äther wird mit einer Lösung von 0.35 g *n-Butyllithium* (5.47 mMol) in *n*-Hexan versetzt, wobei sich Butangas entwickelt. Nach 3stdg. lebhaftem Rühren bei Rückflußtemperatur wird i. Vak. eingedampft. Es hinterbleibt fast reines  $(\text{CH}_3)_2\text{SONLi}$  als farbloser Rückstand. Ausb. 0.51 g ( $5.15$  mMol = 97%; nicht analysiert).

Aus 1.0 g  $(CH_3)_2SONH$  (10.9 mMol) und 0.25 g klein geschnittenem *Natriummetall* (10.9 mg-Atom) in 50 ccm Äther entsteht im Laufe von 15 Stdn. bei 35° unter Wasserstoffentwicklung ein farbloser Niederschlag von  $(CH_3)_2SONNa$ . Nach Filtration Ausb. 1.2 g (10.4 mMol = 97%; nicht analysiert).

*Darstellung der Methylmetall(IV)-dimethylsulfoximide*

a) In einem Zweihalskolben stellt man zunächst nach der vorstehenden Vorschrift eines der beiden *Alkalisulfoximide* her und tropft dann (ohne diese zu isolieren) in die erhaltene Suspension äquivalente Mengen des jeweiligen *Methylmetallhalogenids* ein (Tab. 3). Anschließend wird mehrere Stdn. unter Rückfluß erwärmt, der Alkalihalogenid-Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Die Produkte können durch Sublimation oder Destillation gereinigt werden. Einzelheiten geben die Tab. 3 und 5.

b) *Dimethylsulfoximin* wird in einem Zweihalskolben in einem Gemisch von Benzol und *Triäthylamin* in der Siedehitze gelöst. Zu der gut gerührten Lösung tropft man bei der gleichen Temperatur langsam eine Lösung der *Organometallkomponente* in wenig Benzol zu. Es fällt Triäthylammoniumchlorid aus. Man kocht noch für die angegebene Zeit (Tab. 4) unter Rückfluß, frittet vom Niederschlag ab, wäscht mit Benzol nach und arbeitet wie folgt auf: Bei 1–4 und 7 wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert (I) oder sublimiert. Bei 5 und 8 muß wegen der geringeren Löslichkeit heiß filtriert werden. Den nach Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat verbleibenden Rückstand löst man in Methylenchlorid und fällt die Produkte mit n-Pentan in der Kälte. Mehrfaches Umfällen ergibt analysenreine Proben. Bei 6 fällt das Produkt mit dem Halogenid aus. Die Trennung gelingt wieder durch frakt. Fällung aus Methylenchlorid mit n-Pentan.

*Aluminiumtrimethyl-Addukt von 1*: In einer kleinen Destillationsapparatur legt man 3.0 g 1 (18.2 mMol) in Benzol gelöst vor und gibt unter Rühren aus einer Injektionsspritze 2.66 g *Aluminiumtrimethyl-ätherat* (18.2 mMol) zu. Der allmählich (7 Stdn.) in Freiheit gesetzte Äther wird nach und nach aus dem Reaktionskolben abdestilliert. Später steigert man die Temperatur und destilliert das Benzol bei Normaldruck, dann bei 30 Torr ab. Das verbleibende Produkt wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 78°, Schmp. 20.5–21.5°. Ausb. 4.0 g (93%).

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten der Synthesen über die Alkalisulfoximide

$(CH_3)_2SONH$ g	$(CH_3)_2SONH$ mMol	Salz	M	$(CH_3)_3MCl$ g	$(CH_3)_3MCl$ mMol	a) $C_6H_6$ b) $\ddot{A}t_2O$ ccm	Reaktions- Temp.	Zeit Stdn.	Nr.	Produkt g	%
2.85	30.6	Li	Si	3.32	30.6	a 20	30°	12	1	3.2	63
1.00	10.7	Na	Si	1.16	10.7	b 50	36°	6	1	0.9	50
1.52	16.3	Li	Ge	2.5	16.3	a 20	22°	12	2	0.9	27
2.42	26.1	Na	Ge	4.0	26.1	b 100	36°	24	2	1.3	24
1.9	20.4	Li	Sn	4.06	20.4	a 20	22°	24	3	1.7	37

Tab. 4. Ansätze und Ausbeuten der Synthesen über die „Triäthylamin-Methode“

$(CH_3)_2SONH$ g	$(CH_3)_2SONH$ mMol	M	x	$(CH_3)_yM-Cl_x$ g	$(CH_3)_yM-Cl_x$ mMol	$\ddot{A}t_3N$ g	$C_6H_6$ ccm	Reaktions- Temp.	Zeit Stdn.	Nr.	Produkt g	%	
2.85	30.6	Si	1	3	3.32	30.6	3.1	50	79°	2	1	4.6	92
1.49	16.0	Si	2	2	1.033	8.0	1.62	50	79°	2	4	1.4	73
1.49	16.0	Si	3	1	0.578	5.33	1.62	50	79°	3	5	1.2	71
2.61	28.0	Si	4	0	1.17	7.0	2.83	50	79°	10	6	1.1	39
2.19	23.5	Ge	1	3	3.55	23.5	2.38	50	79°	2	2	3.3	68
1.16	12.0	Ge	2	2	1.04	6.0	1.21	50	79°	2	7	1.2	71
0.50	5.34	Ge	3	1	0.345	1.78	0.54	50	79°	4	8	0.3	46

Tab. 5. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Analysen und Mol.-Gewichte der Verbindungen 1—9

Verb.	Schmp.	Sdp. <sub>0.1</sub>	Subl./Torr	Summenformel	C		H		N		Mol.-Gew.	
					Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1	35–36°	47°	30°/0.1	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> NOSSi	36.32	37.70	9.16	9.97	8.47	7.24	165.4	166
2	54–55°	—	30°/0.1	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> GeNOS	28.62	29.40	7.16	6.73	6.68	6.89	209.9	201
3	52–54°	62°	35°/0.1	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> NOSSn	23.46	23.83	5.86	5.72	5.47	5.24	256.0	256
4	98–99°	110°	90°	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si	29.71	28.90	7.43	7.07	11.57	11.78	242.5	239
5	101–102°	—	—	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> Si	26.32	26.20	6.58	6.64	13.15	12.90	319.6	*)
6	162–165°	—	—	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>4</sub> Si	24.24	24.70	6.06	6.14	14.14	13.90	396.7	*)
7	104–105°	100°	95°	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> GeN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	25.12	24.70	6.28	6.68	9.76	10.00	287.0	287
8	110° (Z)	—	—	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> GeN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	23.10	23.15	5.66	6.08	11.55	11.83	364.1	*)
9	20.5–21.5°	78°	—	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> AlNOSSi	40.50	40.10	10.13	10.15	11.39	11.32	237.5	236

\*) Unlöslich in Benzol.

[172/69]