

## Synthese und Ringumwandlung von 8- und 12gliedrigen Cyclothiazasilanen

Rolf Appel\* und Ingo Ruppert<sup>1)</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,  
D-5300 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 19. Oktober 1972

Die Darstellung zweier ringgrößenoligomerer Cyclothiazasilane (**3a**, **b**, **4**) nach vier Syntheseverfahren wird beschrieben und die ihnen eigene Ringumwandlung <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopisch verfolgt. Das unterschiedliche Ausbeuteverhältnis von 12-Ring zu 8-Ring wird aus dem Gleichgewichtsverhalten der erwähnten Reaktionssysteme erklärt.

### Synthesis and Reorganization of 8- and 12-membered Cyclothiazasilanes

Four different ways of preparation for two ring size oligomeric cyclothiazasilanes (**3a**, **b**, **4**) are given. The ring size distribution is followed by <sup>1</sup>H n.m.r. and mass spectroscopy. The ratio of 12- to 8-membered rings is due to the equilibrium of the reaction system in view.

Das bifunktionelle *S,S*-Dimethylsulfodiimid (**1**) und seine *N,N'*-Dibromverbindung haben uns mehrfach als Ausgangssubstanzen für die Synthese neuartiger 5-, 6- und 8gliedriger ungeladener und ionischer Ringsysteme gedient, die neben dem Schwefeldiimid-Ringfragment noch Schwefel<sup>2)</sup>, Stickstoff<sup>3,4)</sup>, Phosphor<sup>3,5,6)</sup>, Arsen<sup>7)</sup> und Silicium<sup>4)</sup> als Fremdatome enthalten. In Fortsetzung dieser Versuche haben wir erneut die Bildung von Cyclothiazasilanen nach verschiedenen Methoden untersucht und dabei neben dem bereits bekannten achtgliedrigen Dithia(VI)tetrazadisiloin erstmals Organylderivate des zwölfgliedrigen Trithia(VI)hexazatrisilacylododecans (**4**) nachweisen und isolieren können.

### Acht- (**3a**) und zwölfgliedrige (**4**) Cyclothiazasilane durch HCl-Kondensation

Zunächst wurde die konventionelle Halogenwasserstoff-Kondensation zwischen *S,S*-Dimethylsulfodiimid und Organyldichlorsilanen unter Hilfsbasenzusatz zur Ringsynthese herangezogen. Erste Hinweise auf einen Reaktionsverlauf nach Gl. (1) konnten aus <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen gewonnen werden.

Wird Diphenyldichlorsilan (**2a**) in eine unter Rückfluß kochende benzolische Lösung von **1** und Triäthylamin getropft, das Reaktionsprodukt nach Abtrennung des Hilfsbasenhydrochlorids mit Petroläther ausgefällt und in Hexadeuteriobenzol vermessen, so lassen sich folgende Protonenresonanzen registrieren.

<sup>1)</sup> 50. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 49. Mitteil. s. l. c.<sup>9)</sup>

<sup>2)</sup> R. Appel, D. Hänssgen und W. Müller, Chem. Ber. **101**, 2855 (1968).

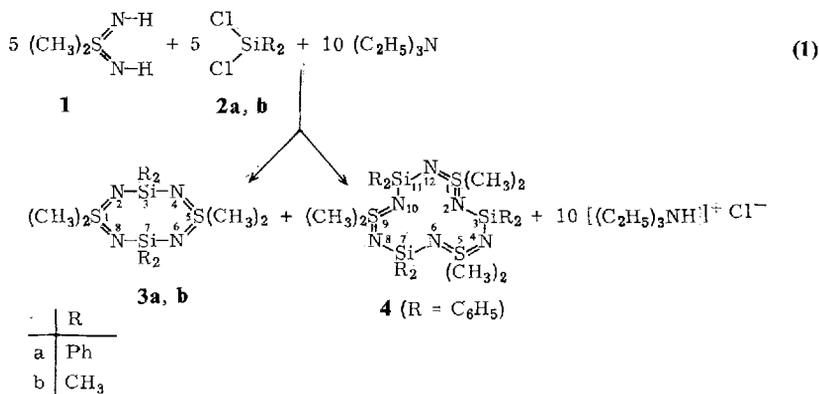
<sup>3)</sup> R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, Z. Naturforsch. **22b**, 1354 (1967).

<sup>4)</sup> R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, Chem. Ber. **101**, 2861 (1968).

<sup>5)</sup> R. Appel und W. Eichenhofer, Z. Naturforsch. **24b**, 1659 (1969).

<sup>6)</sup> R. Appel und D. Hänssgen, Angew. Chem. **79**, 577 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, (1967).

<sup>7)</sup> D. Rebhan, Dissertation, Univ. Bonn 1968.



Zwei Signale im *S*-Methyl-Gebiet stehen zu den entsprechenden *o*-Protonen des Diphenylsilylstrukturelements in dem durch Gl. (1) geforderten Integrationsverhältnis 3:2. Die getrennt bei höherem Feld liegenden *m*- und *p*-Protonen weisen eine scharfe Absorptionskante mit „Wiggles“ auf, welche auf anhaftendes oder chemisch gebundenes Benzol hinweisen. Aus diesem Grunde können sie nicht ohne Entfernung des Addukt-Benzols zur Konstitutionsermittlung herangezogen werden. Diese spektroskopischen Daten – besonders das angeführte Integrationsverhältnis – lassen sich nur mit der Annahme eines Gemisches zweier Cyclothiazasilane verschiedener Ringgröße deuten. Folgende Befunde erhärten diese Oligomerenhypothese:

1. Der qualitative Chlornachweis fällt negativ aus; Diphenylchlorsilyl-Endgruppenglieder offenkettiger Strukturen sind somit auszuschließen.

2. Hierzu ergänzend läßt sich weder IR- noch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eine endständige NH-Funktion nachweisen, die für offenkettige Verbindungen zu fordern wäre.

Die vermutete Existenz zweier diskreter Ringspezies – Polymere sind aufgrund der scharfen *S*-Methylabsorptionen auszuschließen – konnte durch Isolierung beider Substanzen gesichert werden.

Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Benzol gelang eine Trennung der beiden Verbindungen, die sich aufgrund von Molekülmasse-Bestimmungen als achtgliedriges (3a) und zwölfgliedriges (4) siliciumorganisches Derivat des Diimids erwiesen.

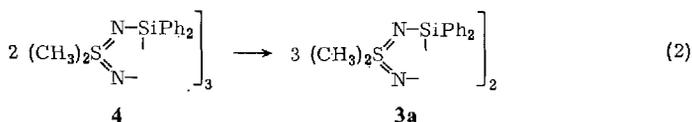
Daß gerade Benzol als Umkristallisationsmittel die Trennung des Oligomergemisches erlaubt, liegt an der spezifischen Wechselwirkung dieses Lösungsmittels mit dem 8-Ring-Cyclothiazasilan. Dieses fällt als 1:2-Addukt in voluminösen durchsichtigen Kristallen an, die nach Befreiung vom Addukt-Benzol im Hochvakuum unter gelindem Erwärmen trübe werden, aber ihre Oberflächenstruktur behalten. Das 12-Ring-Cyclothiazasilan 4 zeigt diese Art der Wechselwirkung nicht.

Die chemische Adduktbildung des Lösungsmittels spiegelt sich, wie erwähnt, auch in der scharfen Absorptionskante der *m/p*-Protonen des Phenylbereiches wider. Der differenzierende Effekt von Benzol wird neben dem präparativen Ergebnis der Oligomertrennung noch durch folgende <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Beobachtung er-

härtet: Die in Hexadeuteriobenzol um 10 Hz voneinander getrennt erscheinenden *S*-Methylabsorptionen wandern bei Zugabe von Deuteriomethylenchlorid (oder Deuteriochloroform) aufeinander zu. Sie vereinigen sich bei großem Überschuß des Lösungsmittels zu einem Signal bei  $\delta(\text{SCH}_3) = -2.88$  ppm. Durch die sukzessive  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Zugabe wird die Wechselwirkung des Benzols mit **3a** aufgehoben.

Die Identifizierung und Beurteilung der Ringgrößenreinheit der Cyclothiazasilane ist nur mit Hilfe von Protonenresonanzuntersuchungen in benzolischer Lösung möglich, da die breiten, intensiven asymmetrischen und symmetrischen  $\text{S}=\text{N}$ -Valenzschwingungen von **3a** und **4** sich im Gemisch derart überlagern, daß sie nur in den getrennten Cyclothiazasilanen zugeordnet werden können.

Ein weiteres interessantes Phänomen zeigt sich beim Erwärmen von **4**. Es wandelt sich dabei in den thermodynamisch stabileren Ring **3a** um, was bei der präparativen Gewinnung von **4** beachtet werden muß.



Diese Ringweitenisomerisierung, die im Sinne eines Stickstoffbasenaustausches am Siliciumatom (Umiminierung) zu verstehen ist, spiegelt sich präparativ in den angeführten Ausbeuten wider (s. Tab. S. 908). Durch wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren läßt sich auf Kosten von **4** eine größere Menge **3a** isolieren als anfänglich nach  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung im frisch hergestellten Oligomergemisch vorliegt. Folgende weiteren Befunde erhärten die Ringumwandlung nach Gl. (2).

1. Zweitägiges Erwärmen in benzolischer Lösung auf  $75^\circ$  bewirkt nach Ausweis der Protonenresonanz zu ungefähr 75 Mol-% (67 Gew.-%) eine Umlagerung des anfänglich konstitutionell reinen 12-Ringes **4**. Die Rückreaktion kann bei entsprechend langer Erwärmung von **3a** nicht nachgewiesen werden, es liegt also im chemischen Sinne kein Gleichgewicht der Ringspezies vor. Der 8-Ring ist thermodynamisch stabiler.

Die direkte Umwandlung gemäß Gl. (2) erweist sich somit als relativ langsame Reaktion. Andernfalls wäre auch eine Synthese und Isolierung von **4** von vornherein unmöglich gewesen. Doch sollte man ihr bei der fraktionierten Kristallisation zur Reindarstellung des 12-Ringthiazasilans Beachtung schenken und das Oligomergemisch nicht länger als unbedingt zur Lösung notwendig erhitzen.

2. Das Schmelzverhalten des 12-Ringes **4** deutet auf eine Ringisomerisierung in Substanz hin. Je nach Aufheizgeschwindigkeit schmilzt **4** im Bereich  $198$ – $209^\circ$  (Schmp. **3a**:  $210^\circ$ ), d. h. der Schmp. von **4** stimmt praktisch mit dem von **3a** überein, wenn man eine leichte Depression durch nicht völlige Umlagerung von **4** während des Schmelzvorganges annimmt.

3. Diese Verhältnisse werden durch massenspektroskopische Untersuchungen an beiden Ringen bestätigt.

**3a** weist bei direkter Zuführung und einer Ionenkammertemperatur von  $110^\circ$  als Molekül-Ion eine Gruppe von nur um eine Masseneinheit getrennter Signale auf,

deren relative Intensitäten durch Art und Zahl der vorhandenen Elemente und das natürliche Isotopenverhältnis (vor allem S, Si) bestimmt ist. Ihre intensitätsmäßig stärkste Massenzahl ist mit  $M^+ = 544$  gleich der aus der angenommenen Konstitution unter Berücksichtigung der Isotopenhäufigkeitsverteilung errechneten Molekülmasse. Die Fragmentierung verläuft weitgehend analog zu den Massenspektren von *S,S*-Dimethylsulfodiimid (**1**), *S,S*-Dimethylsulfoximid und Dimethylsulfon<sup>8)</sup>. Der „Base-Peak“ entspricht wie dort einer *S*-Methylgruppenabspaltung ( $M^+ - 15$ ). Die Abspaltung weiterer *S*-Methyl- oder *Si*-Phenyl-Reste vom Cyclothiazasilan-Gerüst und Spaltung der N—Si-Bindung erklärt das Auftreten weiterer Fragmentationen, die — durch ihre Isotopenverteilung bedingt — immer in geschlossenen Massenzahl-Gruppierungen auftreten.

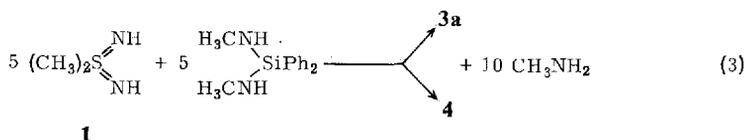
Wird das 12-Ring-Cyclothiazasilan **4** direkt in die Ionenquelle eingeführt und langsam auf 110° erwärmt, um den für die Vermessung ausreichenden Dampfdruck zu erzeugen, so registriert man aufgrund der thermischen Umwandlung von **4** in **3a** wiederum ein mit **3a** identisches Spektrum.

Wird aber die Probe schlagartig auf 140° erhitzt und direkt mit höchstmöglicher Empfindlichkeit aufgenommen, so kann ein vom 8-Ring überlagertes, den 12-Ring charakterisierendes Spektrum analoger Fragmentierung aufgenommen werden. Der Molekülpeak stimmt mit der berechneten Molekülmasse ( $M^+ = 816$ ) überein. Durch die massenspektrometrischen Untersuchungen nach der Elektronenstoßionisationstechnik wird die thermische Ringumwandlung nochmals dokumentiert und die Existenz der verschiedenen Ringspezies bestätigt. Auch die Ergebnisse dampfdruckosmotrischer Molekulargewichtsbestimmungen stimmen mit der Ringgrößenfestlegung im Rahmen ihrer Fehlergrenze überein.

Das zum phenylsubstituierten 8-Ring-Thiazasilan permethylierte Analogon **3b** wurde nicht nach bekanntem Verfahren<sup>4)</sup>, sondern ebenfalls auf dem präparativ einfacheren Weg der HCl-Kondensation synthetisiert. Bei Verwendung von Dimethyldichlorsilan (**2b**) als Silylierungsreagenz können jedoch keinerlei spektroskopische Hinweise für die Bildung definierter höherer Ringe erhalten werden.

### Darstellung von **3a** und **4** durch Umaminierung

Nach der erfolgreichen Silylierung von Schwefel(VI)-imiden durch monofunktionelle Silylamine<sup>9)</sup> lag es nahe, diese Methode der Umaminierung auch zur Darstellung der Cyclothiazasilane heranzuziehen. Die Einwirkung eines bifunktionellen Silazans auf **1** sollte nach Gl. (3) eventuell ebenfalls zum Ringschluß führen.



Bei Verwendung von Bis(methylamino)diphenylsilan als brückenbildendes Silylierungsreagenz konnten aus der benzolischen Reaktionslösung durch fraktionierte

<sup>8)</sup> R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

<sup>9)</sup> R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber. **105**, 2492 (1972).

Kristallisation 8- und leicht verunreinigtes 12-Ring-Cyclothiazasilan isoliert werden. Wie das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des nach Eindampfen der Reaktionsmutterlösung erhaltenen Rückstandes zeigte, liegt darin neben geringen Mengen **4** und **3a** vor allem unumgesetztes Diimid **1** vor.

Der homogene Reaktionsverlauf nach Gleichung (3) kann mit Hilfe der Protonenresonanz verfolgt werden, da die benötigte Auflösung nunmehr nicht durch den Ausfall eines ionischen Hilfsbasenhydrochlorids zunichte gemacht wird. Im *S*-Methyl-Gebiet tritt eine Anzahl einzelner scharfer Signale auf. Ihre Zuordnung zu diskreten Zwischenprodukten ist zwar ad hoc nicht möglich, ihre Vielzahl weist jedoch auf eine sukzessive Kopf- an Schwanz-Verknüpfung Diimid/Aminosilan über offenkettige Zwischenprodukte hin. Diese Registrierung unterschiedlicher *S*-Methyl-Signale und die damit gegebene Möglichkeit zur Identifizierung verschiedener Intermediärverbindungen ist durch die starke Empfindlichkeit der Dimethylschwefel-Gruppierung auf Substituentenwechsel am Diimidstickstoff bedingt<sup>10)</sup>.

Die Umaminierung ist als Gleichgewichtsreaktion aufzufassen, deren Einstellung kinetisch gehindert über diimid- und/oder aminosilanfunktionelle offenkettige Zwischenprodukte unter der Synthesebedingung nur langsam erfolgt. Das durch Stickstoffbasenaustausch am Siliciumatom freigesetzte Methylamin verbleibt im Benzol gelöst und kann somit eine rückläufige Reaktion bewirken. Neben den spektroskopischen Ergebnissen erhärten folgende präparativen Befunde die Gleichgewichtshypothese.

1. Selbst nach 12stdg. Reaktion unter Rückfluß kann unumgesetztes **1** zurückgewonnen werden.

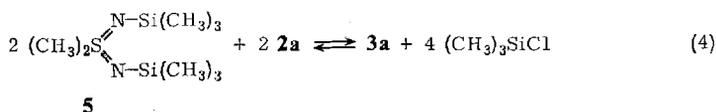
2. Die Gesamtausbeute an Oligomergemisch liegt mit 47% weit unter der der HCl-Kondensation (87%).

3. Auch die gegenüber der HCl-Kondensation relativ niedrige Ausbeute an 12-Ring (Tab. S. 908) findet durch diese Annahme ihre Erklärung (s. Diskussion).

Die Eigenschaften,  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Daten der beiden isolierten oligomeren Cyclothiazasilane sind identisch mit denen der durch HCl-Kondensation erhaltenen.

### Darstellung von **3a** durch Umsilylierung am Imidstickstoff

Als weitere Darstellungsmöglichkeit von Neutralringssystemen mit  $(\text{SN}_2)$ -Fragment wurde die Trimethylhalogensilan-Kondensation herangezogen und disilyliertes Diimid **5** mit Diphenyldichlorsilan (**2a**) umgesetzt.



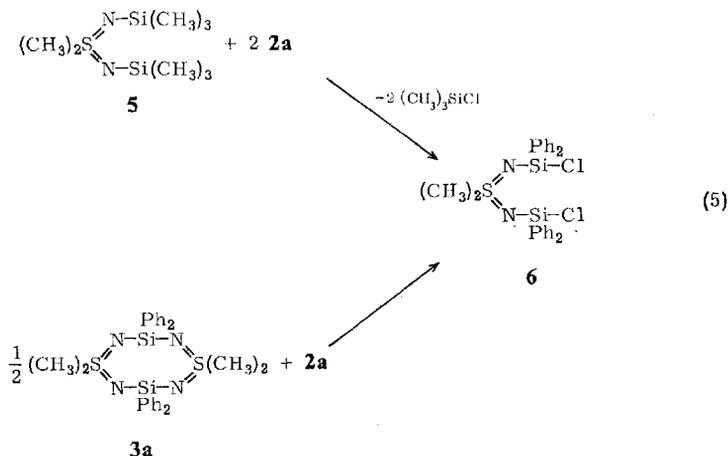
Beim Zutropfen einer benzolischen Lösung von **5** in vorgelegtes überschüssiges **2a** entsteht erstaunlicherweise nur reines 8-Ring-Cyclothiazasilan **3a**, obschon die Reaktion bei Raumtemp. durchgeführt wurde. Eine direkte Ringumwandlung gemäß Gl. (2) in größerem Umfang ist also auszuschließen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische

<sup>10)</sup> L. Siekmann, H. O. Hoppen und R. Appel, Z. Naturforsch. **23b**, 1156 (1968).

Verfolgung der Umsetzung in Hexadeuteriobenzol weist auf das Vorliegen eines praktisch spontanen Gleichgewichtes zwischen den Reaktanten und **3a** hin, dessen Einstellung nicht wie im Falle der Umaminierung kinetisch gehindert ist. Daß dennoch hierbei eine für Gleichgewichtsreaktionen verhältnismäßig hohe Ausbeute an dem 8-Ring erzielt wird, ist auf dessen geringe Löslichkeit in Benzol (er fällt bei Verwendung von wenig Lösungsmittel laufend aus) und die Anwendung eines sorgfältig bemessenen Überschusses an **2a** zurückzuführen. Sie liegt jedoch 13% unterhalb der Oligomerenmenge, die bei der HCl-Kondensation anfällt. Das Umsilylierungsgleichgewicht (4) läßt sich noch durch weitere Befunde belegen.

1. Selbst nach 12stdg. Reaktionszeit ist noch unumgesetztes disilyliertes Diimid **5** in der benzolischen Reaktionslösung <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar.

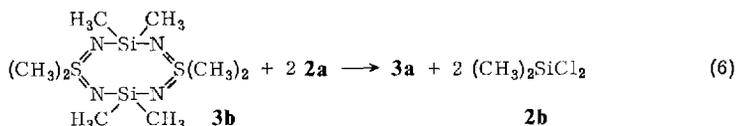
2. Wird zu einer Lösung von silyliertem Diimid **5** in Hexadeuteriobenzol ungefähr die 6fach molare Menge **2a** gegeben, so entsteht neben Trimethylchlorsilan quantitativ eine weitere Substanz mit einem einzigen, bisher unbekanntem *S*-Methyl-Signal bei  $\delta(\text{SCH}_3) = -2.50$  ppm. Das gleiche Resonanzsignal tritt auf, wenn man **2a** im Überschuß zum 8-Ring-Thiazasilan gibt. In dem Maße, wie dessen *S*-Methyl-Absorption abnimmt, wächst das neue Resonanzsignal an. Diese neue Absorption muß entsprechend der Reaktionsführung dem offenkettigen Zwischenprodukt *N,N'*-Bis(chlor-diphenylsilyl)-*S,S*-dimethylsulfodiimid (**6**) zugeordnet werden. Gl. (5) läßt somit auch erkennen, warum beim Syntheseverfahren der Umsilylierung zur Verschiebung des Gleichgewichtes und zur Erzielung hoher 8-Ring-Ausbeute kein größerer Überschuß an **2a** genommen werden darf.



Die Verwendung von Siliciumhalogeniden bildet im Rahmen der Umsetzung silylierter Schwefel(VI)-imide mit Element-Halogeniden einen interessanten Sonderfall, denn die Substitution der Trimethylsilyl-Gruppe des Imidstickstoffes durch andere Organosilicium-Reste (Umsilylierung) schließt die Spaltung und gleichzeitige Bildung einer thermodynamisch äquivalenten N-Si-Bindung ein. Das Auftreten von Gleichgewichten sowie die hieraus resultierende Synthese der stabilsten Ringeinheit läßt sich aus dieser Sicht auch theoretisch begründen.

### Darstellung von **3a** durch Ringbrückenaustausch von Dimethylsilyl-Gruppierungen

Das vierte Darstellungsverfahren des 8-Ringes **3a** versteht sich als notwendige Konsequenz sowie Bestätigung der Umsilylierungsgleichgewichtstheorie.



Aus dem permethylierten 8-Ring **3b** lassen sich die Dimethylsilyl-Gruppen über offenkettige Zwischenprodukte durch Diphenyldichlorsilan (**2a**) herausspalten. Das Gleichgewicht wird unter Freisetzung des niedrig siedenden Dimethyldichlorsilans (**2b**) im schwachen Argonstrom weitgehend auf die gewünschte Produktseite verschoben.

Die Umkehrreaktion zu Gl. (6) läßt sich prinzipiell <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestätigen, ist jedoch präparativ wegen der geringeren Flüchtigkeit von **2a** schwer zu verifizieren.

Die alkalische Hydrolyse von **3a** ergibt Diimid **1** und ätherlösliches Diphenylpolysiloxan, durch vergleichende IR-Spektroskopie mit einem aus Diphenyldichlorsilan synthetisierten Präparat identifiziert.

### Diskussion der Ergebnisse

In der Tabelle sind die Ausbeuten an Ringoligomeren nach den verschiedenen Synthesewegen zusammengefaßt. Sie sind nicht optimiert, was jedoch ihre vergleichende Aussagekraft nicht mindert.

Gegenüberstellung von Reaktionstyp und Ausbeute an 12-Ring **4** und/oder 8-Ring **3a**

Darstellungsverfahren	Ausb. an Oligomerenmischung in Gew.-%	Gew.-%		Durch frakt. Kristallisation erhaltene Ausb.	
		8-Ring/12-Ring i. d. Mischung		8-Ring	12-Ring
HCl-Kondensation	87	54 <sup>a)</sup>	33 <sup>a)</sup>	70	12
Umaminierung	47 <sup>b)</sup>	39 <sup>a)</sup>	8 <sup>a)</sup>	36	7
Umsilylierung	74	74	—	74	—
Ringbrückenaustausch	64	64	—	64	—

<sup>a)</sup> Mittels <sup>1</sup>H-NMR durch Integration der in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> getrennt erscheinenden *S*-Methyl-Absorptionen berechnet, auf theoretische Ausbeute an reinem Ring = 100% bezogen.

<sup>b)</sup> Ein Teil des Ringgemisches verbleibt neben unumgesetztem Diimid in Lösung.

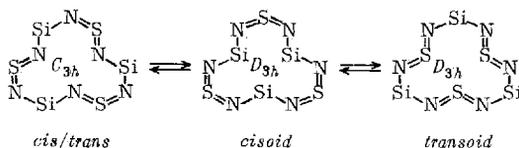
Aus dem spektroskopisch ermittelten Oligomerenverhältnis (Ringisomerisierung nach Gl. (2) durch den nachfolgenden Umkristallisations-, d. h. Trennungsvorgang wird somit ausgeschaltet) läßt sich errechnen, daß die HCl-Kondensation die Synthese von 62 Gew.-% 8-Ring **3a** und 38 Gew.-% 12-Ring **4**, die Umaminierung jedoch 83 Gew.-% **3a**, aber nur 17 Gew.-% **4** gestattet, nunmehr bezogen auf die isolierte Oligomerenmenge gleich 100%. Nimmt man den Prozentsatz der direkten Ringumwandlung während des Reaktionsablaufes in beiden Syntheseverfahren als gleich an,

so läßt sich die relativ niedrigere Ausbeute an 12-Ring bei der Umaminierung auf eine über offenkettige Zwischenstufen unter Methylamin-Addition und Eliminierung verlaufene schnellere Konkurrenzumwandlung zurückführen. Diese Möglichkeit der Ringisomerisierung ist für die HCl-Kondensation, die nicht auf ein homogenes Gleichgewicht zustrebt, auszuschließen. Theoretisch müßte bei thermodynamisch bestimmtem Reaktionsverlauf über diese Methylamin-katalysierte Nebenreaktion nur noch reines, achtgliedriges Cyclothiazasilan zu isolieren sein. Die relativ langsame Umaminierung gestattet jedoch bei einem rechtzeitigen Reaktionsabbruch die Gewinnung von **4**.

In diesem Sinne läßt sich nunmehr zwanglos die Synthese reinen 8-Ring-Cyclothiazasilans durch die kinetisch nicht gehinderten Umsilylierungsgleichgewichte verstehen, die spontan zur stabilsten Ringeinheit führen.

Das unterschiedliche Ausbeuteverhältnis der Heterocyclen läßt sich also durch das ausgeprägte Gleichgewichtsverhalten der erwähnten Reaktionssysteme erklären, ebenso das Fehlen des sonst üblichen Polymeranteils bei Verwendung von Diimid als Ringfragment. Selbst unter den extremen Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen des Ringbrückenaustauschs wird nur der 8-Ring gebildet.

Die für **4** angegebene Konformation des 12-Ringes erscheint uns aufgrund sterischer Überlegungen an Molekülmodellen unter Verwendung der Struktur-Parameter des Diimidsegmentes<sup>11,12)</sup> am wahrscheinlichsten. Für das Ringgerüst mit einem durchschnittlichen interatomaren Bindungswinkel von 120° bestehen drei Möglichkeiten der sterischen Anordnung, die sich in ihren Symmetrieeigenschaften ( $C_{3h}$ ,  $D_{3h}$ ) sowie der Anordnung der Stickstoff-Silicium-Bindungen relativ zum Schwefeldiimid-Teil (*cis/trans*, *cisoid*, *transoid*) unterscheiden und durch Drehung um die S=N-Doppelbindung ineinander überführbar sind (s. Schema).



**4**

Die *cisoide*  $D_{3h}$ -Konformation bedeutet eine Ballung von Phenyl-Gruppen, die *transoide* eine Anhäufung von sechs Methyl-Gruppen im Gerüstzentrum. Beide entfallen aus sterischen Überlegungen mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit. Nur die  $C_{3h}$ -Symmetrie mit ihren von der Ringmitte nach außen weisenden Phenyl- und Methyl-Gruppierungen wird den räumlichen Anforderungen gerecht. Die N—Si-Bindungen zeigen in ihr im Gegensatz zur *cisoiden* Anordnung des 8-Ringes **3a** eine *cis-trans*-Stellung relativ zum S=N-Doppelbindungsachsensystem.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

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

<sup>12)</sup> H. Oberhammer und W. Zeil, Z. Naturforsch. **24a**, 1612 (1969).

## Experimenteller Teil

**Ausgangsmaterialien:** Dimethyldichlorsilan<sup>13)</sup> und Diphenyldichlorsilan<sup>14)</sup> wurden im Handel bezogen. *S,S*-Dimethylsulfodiimid (**1**)<sup>8)</sup> stellten wir durch Chloraminierung von Dimethylsulfid, sein *N,N'*-disilyliertes Substitutionsprodukt **5** in 93proz. Ausb. durch Umaminierung mit *N*-(Trimethylsilyl)dimethylamin her<sup>4,9)</sup>. Das Silylierungsagens Bis(methylamino)diphenylsilan<sup>15)</sup> wurde nach Literaturangaben synthetisiert (72% Ausb.).

**Allgemeine Arbeitsbedingungen:** Die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der Organohalogenisilane und silicium-organischen Amine bzw. Schwefel(VI)-imide bedingt sorgfältigen Feuchtigkeitsausschluß unter Verwendung vakuumdichter Apparaturen. Diese werden vor Beginn der Umsetzungen mehrfach im Ölpumpenvakuum mit leuchtender Flamme ausgeheizt und mit nachgetrocknetem Schutzgas (N<sub>2</sub>, Ar) belüftet. Die Reaktionsgefäße werden im Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Injektionsspritzen dosiert, Lösungsmittel in Umlauf-Destillationsapparaturen nach gebräuchlichem Verfahren absolutiert und direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert.

Die Protonenresonanz-Spektren wurden mit dem Varian A 56/60 D bei 60 MHz und 38° aufgenommen (interne Referenzsubstanz TMS). Negative Vorzeichen der chemischen Verschiebung gelten für niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Die Protonen-Integrationsverhältnisse stimmen mit den angegebenen Strukturen überein. Die gesättigten Lösungen der hydrolyseempfindlichen Präparate wurden mit deuterierten, über Molekularsieb zusätzlich getrockneten Lösungsmitteln bereitet.

IR-Spektren: Hochauflösendes IR-Spektrometer (5000–200 cm<sup>-1</sup>) der Fa. Perkin Elmer, Typ 325. Das Einbettungsmittel Uvasol-KBr wurde i. Hochvak. bei 150° 1 Tag getrocknet.

Die Registrierung von Massenspektren erfolgte mit einer kombinierten GCMS-Einheit der Fa. LKB Produkter, Promma, Schweden, Typ 9000, nach der Elektronenstoßmethode bei einer Elektronenenergie von 70 eV, Temp. der Ionenquelle 110 bzw. 140°.

Die Molekülmasse-Bestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer Modell 301 A von Mechrolab in absol. Chloroform ausgeführt.

*1,1,5,5-Tetramethyl-3,3,7,7-tetraphenyl-1,5,2,4,6,8,3,7-dithia(VI)tetrazadisilicin (3a) und 1,1,5,5,9,9-Hexamethyl-3,3,7,7,11,11-hexaphenyl-1,5,9-trithia(VI)-2,4,6,8,10,12-hexaaza-3,7,11-trisilacyclododecan(4) durch HCl-Kondensation:* Zur Lösung von 9.22 g (100 mmol) Diimid **1** und 20.2 g (200 mmol) Triäthylamin in 300 ml siedendem Benzol läßt man unter Rühren und Rückfluß in 12 h 25.3 g (100 mmol) frisch dest. Diphenyldichlorsilan (**2a**) (Sdp.<sub>0.1</sub> 109°) in 150 ml Benzol tropfen. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. wird das in berechneter Menge ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid sofort mit einer Umkehrfritte abgetrennt und das Oligomergemisch **3a/4** durch Zugabe von viel Petroläther (60–90°) in reiner Form ausgefällt. Nach Abritzen und Befreien des dem 8-Ring anhaftenden Benzols (1:2-Addukt) durch Evakuieren und Erwärmen mit dem Fön werden 23.7 g (87%) Ringoligomere **3a/4** erhalten. Nach Ausweis der Protonenresonanz handelt es sich hierbei um 14.8 g (54%) 8-Ring **3a** und 8.9 g (33%) 12-Ring **4**, entsprechend einem Molverhältnis **3a:4** wie 5:2. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol — die Ringgrößenreinheit wird dabei mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie an den in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> getrennt erscheinenden *S*-Methyl-Absorptionen kon-

<sup>13)</sup> Fa. C. Roth, Karlsruhe.

<sup>14)</sup> Fa. T. Schuchardt, München.

<sup>15)</sup> E. Larsson und L. Bjellerup, J. Amer. chem. Soc. **75**, 995 (1953).

trolliert — können 19.1 g (70%) **3a** und 3.1 g (12%) **4** isoliert werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß zur Lösung des Oligomergemisches nur kurzzeitig erhitzt wird, da sich der 12-Ring beim Erwärmen langsam in den thermodynamisch stabileren 8-Ring umwandelt.

Eigenschaften: 8-Ring **3a**: farblose, blättchenförmige Kristalle (Benzol), die bei ca. 70° ihr Kristallbenzol verlieren; Schmp. 210°. — 12-Ring **4**: farblose, pulvrig anfallende Substanz (Benzol), die sich bei der Schmelzpunktbestimmung weitgehend in **3a** umwandelt und je nach Aufheizgeschwindigkeit im Bereich von 198–209° schmilzt. Beide Cyclothiazasilane sind leicht löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Aceton und Essigester, wenig löslich in kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrahydrofuran, unlöslich in Äther sowie Petroläther. In Benzol weist **3a** eine geringere Löslichkeit auf als **4**. Deshalb wird aus diesem Lösungsmittel fraktioniert umkristallisiert. In protischen Lösungsmitteln wie Methanol erfolgt Zersetzung. Beide Ringe werden beim Liegen an der Luft langsam hydrolysiert.

#### 8-Ring **3a**:

$C_{28}H_{32}N_4S_2Si_2$  (544.9) Ber. C 61.72 H 5.92 N 10.28 S 11.77 Si 10.31  
Gef. C 61.64 H 5.81 N 10.12 S 11.69 Si 10.23  
Mol.-Masse 528 (kryoskop. in Nitrobenzol),  
530 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

#### 12-Ring **4**:

$C_{42}H_{48}N_6S_3Si_3$  (817.3) Gef. C 61.65 H 6.05 N 10.22 S 11.70 Si 10.11  
Mol.-Masse 780 (dampfdruckosmometr. in Chloroform)

MS: 8-Ring **3a**: Neben dem Molekül-Ion mit  $m/e$  544 (3% relat. Häufigkeit) beobachtet man folgende charakteristischen Fragmente:  $m/e$  529 (M – CH<sub>3</sub>) (Base-Peak = 100%), 514 (M – 2CH<sub>3</sub>), 499 (M – 3CH<sub>3</sub>), 484 (M – 4CH<sub>3</sub>), 467 (M – Ph), 452 (M – Ph – CH<sub>3</sub>), 437 (M – Ph – 2CH<sub>3</sub>), 422 (M – Ph – 3CH<sub>3</sub>), 407 (M – Ph – 4CH<sub>3</sub>) sowie weitere Bruchstücke nach (M – xPh – yCH<sub>3</sub>) mit x, y = 1–4, 77 (Ph). Das Isotopenverhältnis wird hier nicht angegeben. Die Massenlinien höchster relativer Häufigkeit in der Reihenfolge abnehmender Intensität entsprechen (M – CH<sub>3</sub>), (M – Ph), (M – Ph – CH<sub>3</sub>) und Ph. — 12-Ring **4**: Neben dem gerade noch registrierbaren Molekül-Ion mit  $m/e$  816 sind im überlagerten Spektrum bis zur Molekülmasse des 8-Rings folgende Fragmente, nach abnehmender Intensität geordnet, charakteristisch:  $m/e$  739 (M – Ph), 801 (M – CH<sub>3</sub>), 724 (M – Ph – CH<sub>3</sub>), 709 (M – Ph – 2CH<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR: 8-Ring **3a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ(SCH<sub>3</sub>) –2.42 ppm, δ(m + p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –7.17 bis –7.45, δ(o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –7.97 bis –8.21; in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ(SCH<sub>3</sub>) –2.88 ppm, δ(m + p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –7.20 bis –7.47, δ(o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –7.57 bis –7.87. — 12-Ring **4** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: δ(SCH<sub>3</sub>) –2.59 ppm, δ(m + p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –7.17 bis –7.45, δ(o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) –7.84 bis –8.17; in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ(SCH<sub>3</sub>) –2.88 ppm (s. o.).

IR (KBr): 8-Ring **3a**: ν<sub>as</sub>(S=N) 1228 (vs), ν<sub>s</sub>(S=N) 1143 (vs), ν<sub>as</sub>(NSiN) 920 cm<sup>-1</sup> (m). — 12-Ring **4**: ν<sub>as</sub>(S=N) 1268 (vs), ν<sub>s</sub>(S=N) 1190 (vs), ν<sub>as</sub>(NSiN) 915 cm<sup>-1</sup> (w).

*Hydrolyse der Verbindungen 3a und 4*: Zu ca. 1 g der Substanz werden 10 ml Wasser gegeben. Die Mischung wird 2 Tage gerührt. Sodann wird fünfmal mit Äther extrahiert, und die wäbr. sowie äther. Phase werden getrennt eingeengt. Die wäbr. Lösung enthält nach Abdampfen Dimethylsulfodiimid **1**, die äther. Phase Diphenylpolysiloxan. Alle Hydrolyseprodukte wurden durch IR-Vergleich identifiziert.

*1,1,3,3,5,5,7,7-Octamethyl-1,5,2,4,6,8,3,7-dithia(VI)tetrazadisilocin (3b)*: Zu einer Lösung von 9.22 g (100 mmol) frisch sublimiertem Diimid **1** und 20.2 g (200 mmol) Triäthylamin in 200 ml unter Rückfluß siedendem Benzol werden unter heftigem Rühren innerhalb von 2 h 12.9 g (100 mmol) Dimethyldichlorsilan (**2b**) in 100 ml Benzol getropft. Nach weiterem

2stdg. Rückflußkochen läßt man auf Raumtemp. abkühlen. Das ausgefallene Triäthylaminhydrochlorid wird abgefrittet, das Benzol der verbleibenden klaren Reaktionslösung i. Ölpumpenvak. abgezogen und das Reaktionsprodukt zur Befreiung von Spuren **1** bei 85°/0.01 Torr fraktioniert sublimiert, wobei die ersten Sublimationsanteile verworfen werden. Alternativ kann aus Cyclohexan/Petroläther (60–90°) umkristallisiert werden. Ausb. 13.5 g (91%), Schmp. 153°; Sublimationsbereich 85–90°/0.01 Torr. Farblose kristalline, hydrolyseanfällige Substanz, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in polarerer aprotischen organischen Lösungsmitteln.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta(\text{SiCH}_3) - 0.48$  ppm,  $\delta(\text{SCH}_3) - 2.60$ ; ( $\text{CCl}_4$ )  $\delta(\text{SiCH}_3) - 0.05$ ,  $\delta(\text{SCH}_3) - 2.94$ . — IR (KBr): Übereinstimmend mit dem IR-Spektrum eines authent. Präparats<sup>4)</sup>. (Der hier angegebene direkte Syntheseweg ist präparativ vorteilhafter als der in l. c.<sup>4)</sup> eingeschlagene.)

**3a** und **4** durch Umaminierung: Eine Suspension von 9.22 g (100 mmol) frisch sublimiertem, feinkörnigem *S,S*-Dimethylsulfodiimid (**1**) und 24.2 g (100 mmol) Bis(methylamino)diphenylsilan in 500 ml Benzol wird zunächst 24 h bei Raumtemp. gerührt und dann 12 h unter Rückfluß erhitzt. In dem Maße wie die Reaktion fortschreitet, löst sich der Bodenkörper **1** zu einer klaren Lösung auf. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich nach Kühlung und Anreiben Kristalle ab, die abgefrittet werden. Sie erweisen sich als Benzoladdukt des reinen 8-Ringes **3a**. Ausb. 9.8 g (36%) (nach Entfernen des Addukt-Benzols i. Hochvak. der Ölpumpe). Durch Einengen der Lösung auf ungefähr die Hälfte, gelindes Kühlen, Anreiben und Absaugen der ausgefallenen Festsubstanz können noch 3.0 g (11%) leicht mit 8-Ring „verunreinigter“ 12-Ring gewonnen werden. Das Molverhältnis **4**:**3a** wurde darin durch Integration der *S*-Methyl-Absorptionen zu 5:3 ermittelt, demnach liegen darin noch 2.3 g (8%) **4** und 0.4 g (3%) **3a** vor. Durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol lassen sich aus dem 3 g Oligomergemisch 2 g (7%) reines **4** gewinnen. Vollständiges Eindampfen der Reaktionslösung zeigt  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, daß neben einer Hauptmenge an 12-Ring noch 8-Ring und unumgesetztes Diimid **1** in der klebrigen Produktmasse vorliegt. — Eigenschaften,  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten stimmen mit den durch HCl-Kondensation dargestellten Cyclothiazasilanen überein.

**3a** durch Umsilylierung: Zu einer Lösung von 25.3 g (100 mmol) Diphenyldichlorsilan (**2a**) in 150 ml Benzol werden unter Rühren bei Raumtemp. in 2 h 11.8 g (50.0 mmol) *S,S*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid (**5**) in 50 ml Benzol getropft. Gegen Ende der Reaktion fällt ein weißes Festprodukt aus. Nach weiterem 12stdg. Rühren wird dieses mit einer Umkehrfritte abgesaugt und i. Hochvak. durch gelindes Erwärmen mit einem Fön von anhaftendem Benzol befreit. Die amorph-pulvrige Festsubstanz ist spektroskopisch reines **3a**. Zur Erzeugung von großen, blättchenförmigen Kristallen kann aus siedendem Benzol/Cyclohexan unter langsamem Abkühlen umkristallisiert werden (Substanz neigt zur Kristallisationsverzögerung). Ausb. 10.1 g (74%, bezogen auf eingesetztes **5**).

**3a** durch Ringbrückenaustausch: In einem Kolben mit Gaseinleitungsrohr (1 cm über dem Flüssigkeitsspiegel) und kurzem Rückflußkühler, der mit einer kalibrierten Kühlfalle (Methanol-Trockeneis-Kältemischung) verbunden ist, wird eine Suspension von 2.97 g (10.0 mmol) **3b** in 5.06 g (20.0 mmol) Halogensilan **2a** langsam unter Rühren auf 140° erwärmt. Nachdem noch 4 h bei 140° gerührt wurde, wird die Wasserzufuhr des Rückflußkühlers unterbrochen und noch 10 h auf 200° erhitzt. Dabei wird langsam nachgetrocknetes Argon durch die Apparatur geleitet. Es ist zunächst Auflösung von **3b** zu beobachten. Gegen Ende der Reaktion — das sich an der Menge kondensierten Dimethyldichlorsilans (**2b**) feststellen läßt — tritt bei 180° eine Verfestigung der Reaktionsmischung ein. Nach Abkühlung auf

Raumtemp. wird der Reaktionskuchen zerkleinert und aus 25 ml Benzol in der Hitze umkristallisiert. Das Durchströmen der Apparatur mit Argon fördert die Freisetzung des gegenüber Diphenyldichlorsilan (Sdp. 305°) niedrig siedenden Dimethyldichlorsilans (Sdp. 70°) aus der viskosen Reaktionslösung und verschiebt somit das Gleichgewicht weitgehend zur Produktseite. Es wurden 1.51 g (58 %) **2b** bei -78° in der Kühlfalle aufgefangen und sowohl <sup>1</sup>H-NMR- wie IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert. Ausb. 3.5 g (64 %) benzolfreies **3a**. — Eigenschaften, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-spektroskopische Daten stimmen überein mit denen der vorstehend gewonnenen Präparate.

[386/72]