

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 1

S. 1—362

Zur Synthese von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen aus *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid

*Herbert W. Roesky** und *Bernhard Kuhlz*

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt,
D-6000 Frankfurt, Niederurseler Hang

Eingegangen am 17. Mai 1973

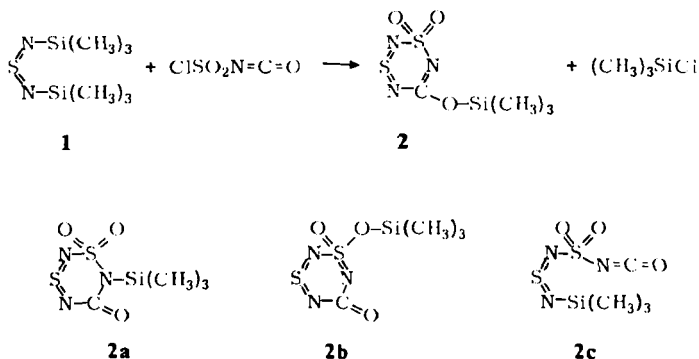
N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**1**) reagiert mit Chlorsulfonylisocyanat und Imidobis-schwefelsäurechlorid zu zwei neuen Heterocyclen, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCN}_3\text{S}_2\text{O}_2$ **2** und $\text{HN}_3\text{O}_4\text{S}_3$ **3**. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert. **2** und **3** wurden durch IR- und Massenspektren charakterisiert.

The Synthesis of Sulfur-Nitrogen Compounds from *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)sulfur Diimide

N,N'-Bis(trimethylsilyl)sulfur diimide (**1**) reacts with chlorosulfonyl isocyanate and imido-bissulfonic acid chloride to give the two new heterocycles $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCN}_3\text{S}_2\text{O}_2$ **2** and $\text{HN}_3\text{O}_4\text{S}_3$ **3**. The reaction mechanism is discussed. **2** and **3** were characterized by i. r. and mass spectra.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid^{1,2)} (**1**) kann als Schlüsselsubstanz für die Darstellung cyclischer Schwefeldiimide eingesetzt werden. Besonders interessante Beispiele sind $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_4$ ³⁾, $\text{S}_3\text{N}_5\text{PF}_2$ ⁴⁾, $\text{S}_2\text{N}_4(\text{AsCH}_3)_2$ ⁵⁾ und $\text{S}_3\text{N}_3\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ ⁶⁾. Allen Reaktionen ist gemeinsam, daß **1** unter Trimethylhalogensilan-Abspaltung an beiden Enden reagiert. Wir fragten uns, ob auch Additionsreaktionen anstelle von Spaltungen möglich sind. Dazu haben wir **1** mit Chlorsulfonylisocyanat im Molverhältnis 1:1 umgesetzt.

- 1) *U. Wannagat* und *H. Kuckertz*, *Angew. Chem.* **74**, 117 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 113 (1962).
- 2) *O. J. Scherer* und *R. Wies*, *Z. Naturforsch.* **25B**, 1486 (1970).
- 3) *H. W. Roesky* und *O. Petersen*, *Angew. Chem.* **84**, 946 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 918 (1972).
- 4) *H. W. Roesky* und *O. Petersen*, *Angew. Chem.* **85**, 413 (1973).
- 5) *O. J. Scherer* und *R. Wies*, *Angew. Chem.* **83**, 882 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 812 (1971).
- 6) *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, *Angew. Chem.* **84**, 684 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 642 (1972).

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCN}_3\text{S}_2\text{O}_2$ (**2**)

Das Reaktionsprodukt **2** ist ein hellgelber, bei 40°C im Ölpumpenvakuum flüchtiger Festkörper, der sich an feuchter Luft unter Schwefeldioxidentwicklung zersetzt.

An Stelle der Formel **2** sind noch die Formeln **2a** und **2b** denkbar. Wir können sie aufgrund des IR-Spektrums mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen. Es tritt keine Bande auf, die man der Carbonylgruppe in **2a** und in **2b** zuordnen kann. Eine starke Absorption bei 1520 cm⁻¹ schreiben wir einer N=C-Schwingung zu, obwohl diese Frequenz für eine isolierte N=C-Gruppe zu niedrig liegt. Man kann jedoch im Ring Konjugationseffekte annehmen⁷⁾. Thermodynamisch ist die Bildung von **2** gegenüber **2a** begünstigt, weil beim Entstehen der Si-O-Bindung mehr Energie gewonnen wird.

Nach der oben angegebenen Gleichung könnte man für den Mechanismus der Reaktion als einleitenden Schritt die Bildung von Trimethylchlorsilan ansehen. Das Zwischenprodukt **2c** cyclisiert dann wahrscheinlich intramolekular unter Wanderung des Trimethylsilylrestes.

Dies ist keine zwingende Erklärung, weil **1** auch mit Sulfonyldiisocyanat nach folgender Gleichung reagiert:



Da bei beiden Reaktionen keine Zwischenprodukte isoliert werden konnten, ist als einleitender Schritt die Addition ebenfalls denkbar.

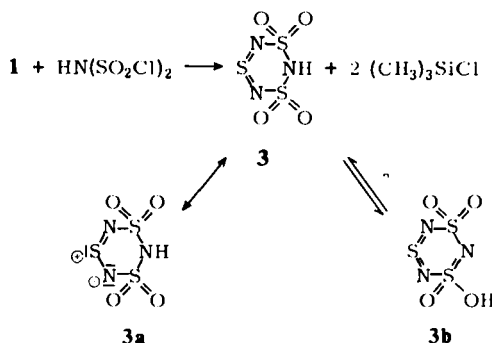
Im ¹H-NMR-Spektrum wird erwartungsgemäß ein Resonanzsignal bei δ -0.46 ppm beobachtet. Die hohe Flüchtigkeit und das Massenspektrum stehen in Einklang mit einem cyclischen Aufbau. Obwohl der Molekülpeak unter 1% relat. Intensität beobachtet wird, erscheint M-CH₃ mit 60%. Im Massenspektrometer läßt sich eine Zersetzung und Hydrolyse nicht völlig ausschließen. Daher treten auch Peaks auf, die der ursprünglichen Verbindung nicht zugeordnet werden können. Diese Ionen werden im experimentellen Teil durch einen Stern * gekennzeichnet.

⁷⁾ N. B. Colthup, L. H. Daly und St. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York 1964.

HN₃O₄S₃ (3)

Imidobisschwefelsäurechlorid reagiert mit **1** zum Schwefel-Stickstoff-Ring **3**.

3 bildet gelbliche Kristalle, schmilzt bei 139°C und spaltet an feuchter Luft SO₂ ab. Die geringe Löslichkeit auch in polaren Lösungsmitteln wie CH₃CN läßt auf einen polaren Bindungscharakter schließen, z. B. unter Beteiligung der Betaingrenzstruktur wie **3a**. Auch ein Gleichgewicht zwischen **3** und **3b** wäre denkbar.



Im IR-Spektrum findet man nur eine Absorption im Bereich der NH- oder OH-Valenzschwingung um 3130 cm⁻¹ und im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Resonanzsignal bei δ = -7.68 ppm. Für Messungen bei tiefen Temperaturen ist die Substanz zu wenig löslich.

Die Verbindung ist unzersetzt in die Gasphase überführbar. Man findet das Molekül-Ion mit einer relat. Intensität von 24%. Der Aufbau von **2** und **3** kann endgültig nur durch eine Strukturanalyse aufgeklärt werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

¹H-NMR-Spektren: Varian-Gerät NV 14 in CH₂Cl₂ mit (CH₃)₄Si als innerem Standard; IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 157; Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian.

5-(Trimethylsilyloxy)-1,3,2,4,6-dithiatriazin-1,1-dioxid (**2**): 50 ml einer Lösung von 0.1 mol (20.6 g) [(CH₃)₃SiN]₂S (**1**) in CH₂Cl₂ und 50 ml einer Lösung von 0.1 mol (14.1 g) ClSO₂NCO in CH₂Cl₂ werden aus zwei Tropftrichtern langsam unter Rühren und möglichst zu gleichen Teilen in 500 ml CH₂Cl₂ getropft, das auf -30°C abgekühlt ist. Nach der Zugabe wird 1 h lang weitergekühlt und dann unter Rühren aufgetaut. Nach weiteren 5 h wird 6 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das CH₂Cl₂ i. Ölpumpenvak. abgezogen und der gelbbraune Rückstand mit einer größeren Sublimationsanlage zweimal je ca. 60 h bei 40–50°C i. Ölpumpenvak. sublimiert, wobei ein hellgelbes Pulver oder Schuppen anfallen, Ausb. 2.5 g (10%), Schmp. 87°C (Zers., geschlossene Kapillare).

C₄H₉N₃O₃S₂Si (239.4) Ber. C 20.07 H 3.79 N 17.56 S 26.8

Gef. C 19.1 H 3.7 N 17.8 S 26.9

Mol.-Masse 227 (osmometr. in Aceton)

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.46$ ppm. — IR (CH_2Cl_2 -Lösung zwischen NaCl-Platten): 3020 m, 2960 m, 1620 s, 1520 sst, 1420 m, 1360 sst, 1335 sst, 1260 sst, 1195 sst, 1170 st, 1060 st, 970 s, 960 s, 895 m, 855 sst, 840 sst, 705 cm^{-1} sst. — MS: MZ = 239: M^\oplus (<1%), 224: M — CH_3 (60%), 136: $\text{CN}_2\text{O}_2\text{S}_2((\text{CH}_3)_2\text{SiNSO}_2)$ (13%), 135: $\text{C}_3\text{H}_9\text{NOSSi}$ (3%), 115: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCN}$ (2%), 104: $\text{CN}_2\text{O}_2\text{S}$ (6%), 101: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}$ (5%), 100: $(\text{CH}_3)_2\text{SiOCN}$ (46%), 99: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}$ (2%), 87: $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$ (2%), 86: $(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}$ (5%), 85: CH_3SiOCN (7%), 78: SO_2N (2%), 77: HN_2OS^* (6%), 76: N_2OS (4%), 75: CHNOS^* (5%), 74: SNCO (6%), 73: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (38%), 72: CN_2S (13%), 70: SiOCN (10%), 64: SO_2 (19%), 63: HNOS^* (2%), 61: HN_2S^* (2%), 60: N_2S (2%), 59: CH_3SiO (8%), 58: SNC (4%), 56: SiOC (3%), 48: SO (18%), 47: HNS^* (5%), 46: NS (100%), 45: HOSi (19%), 44: SiO (5%), 43: CH_3Si (27%), 42: NCO (3%).

2H-1,3,5,2,4,6-Trithiatriazin-1,1,3,3-tetroxid (3): Darstellung analog 2 mit folgenden Änderungen: Das gelbe Pulver, das während der Reaktion ausfällt und noch nicht näher untersucht wurde, wird mit einer Stickstofffiltrationsanlage abgetrennt. Das Filtrat wird i. Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, wobei 1.5 g (7%) hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 139°C (Zers., geschlossene Kapillare) anfallen.

$\text{HN}_3\text{O}_4\text{S}_3$ (203.2) Ber. H 0.49 N 20.68 O 31.49 S 47.34

Gef. H 0.6 N 20.9 O 31.6 S 47.3

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = -7.68$ ppm. — IR (Nujol): 3130 m, 1420 sst, 1400 sst, 1295 s, 1210 st, 1205 st, 1175 sst, 1110 st, 1080 sst, 890 s, 855 s, 830 m, 710 cm^{-1} sst. — MS: MZ = 203: M^+ (24%), 127: SO_2NHSO (7%), 126: SO_2NSO (3%), 125: HNSO_2NS (54%), 124: NSO_2NS (4%), 80: SO_2NH_2^* (7%), 79: SO_2NH (4%), 78: SO_2N (2%), 64: SO_2 (32%), 63: OSNH (7%), 48: SO (33%), 47: HNS (6%), 46: NS (100%).

[198/73]