

Darstellung, Substitution und Abbau von Phosphazo-Cyclotri(thiazen)-Verbindungen¹⁾

Ingo Ruppert, Volker Bastian und Rolf Appel*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1

Eingegangen am 4. Juni 1974

Die silylierten Triorganyliminophosphorane $RR'_2P=N-Si(CH_3)_3$ **1a–c** ($R, R' = CH_3, Ph$) reagieren mit S_4N_4 unter Abspaltung von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid (**3**) und elementarem Schwefel zu den cyclischen *S*-(Phosphoranylidenamino)trithiatriazinen **2a–c**, das Bis(iminophosphoran) $(CH_3)_2P[NSi(CH_3)_3]-[CH_2]_3-P(CH_3)_2[NSi(CH_3)_3]$ (**5**) entsprechend zu $(CH_3)_2P(S_3N_4)-[CH_2]_3-P(CH_3)_2(S_3N_4)$ (**6**). **2a–c** sind durch Substitution des jeweiligen Phosphazo-Restes mit silyliertem Phosphinimin **1** ineinander überführbar. Die Reaktionsordnung und Gleichgewichtskonstante dieser Austauschreaktionen wird bestimmt. Die Spaltung des Cyclotri(thiazen)-Systems **2b** durch *N*-(Trimethylsilyl)dimethylamin wird untersucht und mit dem entsprechenden S_4N_4 -Abbau verglichen. Die GC-MS-Aufklärung der Nebenprodukte bringt neue Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf. Durch ESR-spektroskopische Untersuchung der thermischen Zersetzung von **2a–c** und **6** sowie von $(CH_3)_2N-S-NSN-Si(CH_3)_3$ können SN_2^- -Anionradikale unterschiedlich hoher Konzentration nachgewiesen werden.

Synthesis, Substitution, and Degradation of Phosphazo-Cyclotri(thiazene) Compounds¹⁾

The silylated triorganyliminophosphoranes $RR'_2P=N-Si(CH_3)_3$ **1a–c** ($R, R' = CH_3, Ph$) react with S_4N_4 with splitting off of *N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulphur(IV) diimide and elementary sulphur to give the cyclic *S*-(phosphoranylidenamino)trithiatriazines **2a–c**; the bis(iminophosphorane) $(CH_3)_2P[NSi(CH_3)_3]-[CH_2]_3-P(CH_3)_2[NSi(CH_3)_3]$ (**5**) reacts analogously to yield $(CH_3)_2P(S_3N_4)-[CH_2]_3-P(CH_3)_2(S_3N_4)$ (**6**). **2a–c** can be converted in to each other by replacing the respective phosphazo residue with a silylated phosphinimine **1**. The reaction order and equilibrium constant of this exchange reaction were determined. The cleavage of the cyclotri(thiazene) system **2b** by the action of *N*-(trimethylsilyl)dimethylamine was studied and compared with the corresponding degradation of S_4N_4 . The determination of the by-products of this reaction by means of GC and m. s. methods has furnished new information regarding the reaction course. E. s. r. spectroscopic studies of the thermal decomposition of **2a–c** and **6** as well as of $(CH_3)_2N-S-NSN-Si(CH_3)_3$ proved the presence of SN_2^- -anionic radicals in different concentrations.

Über die Darstellung des 1-(Triphenylphosphoranylidenamino)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,2,4,6-trithiatriazin (**2c**) haben zuerst *Becke-Goehring* et al.²⁾ sowie *Krauss* und *Jung*³⁾ berichtet. Die Autoren erhielten es durch nucleophilen Abbau des S_4N_4 -Käfigsystems

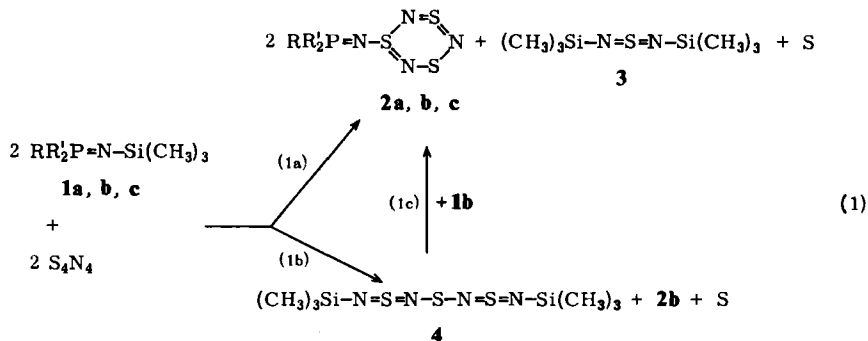
1) 55. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 54. Mitteil.: *R. Appel* und *R. Milker*, Chem. Ber. 107, 2658 (1974).

2) *E. Fluck*, *M. Becke-Goehring* und *G. Dehoust*, Z. Anorg. Allg. Chem. 312, 60 (1961).

3) *H. L. Krauss* und *H. Jung*, Z. Naturforsch. 16B, 624 (1961).

mit Triphenylphosphin³⁾ bzw. Methyltriphenylphosphoran²⁾ in Ausbeuten bis zu 20%, wobei als weitere isolierbare Abbauprodukte noch Triphenylphosphinsulfid und Thioformaldehyd anfallen. Die Struktur von **2c** wurde als die eines am S-Atom durch den Iminophosphoranrest substituierten cyclischen Trithiazyls angenommen; sie konnte inzwischen auch durch eine Röntgenstrukturbestimmung von *Holt* und *Holt*⁴⁾ bestätigt werden.

Einen besseren und mit hoher Ausbeute verlaufenden Zugang zu dieser Verbindungsklasse fanden wir jetzt in der Umsetzung der Triorganylimino-*N*-(trimethylsilyl)-phosphorane **1a–c** mit Tetraschwefeltetranitrid. Schon beim Zusammengeben äquimolarer Mengen S_4N_4 und **1a–c** in Methylenchlorid wird eine intensive Rotfärbung beobachtet. Die roten Iminophosphoran-substituierten Cyclotri(thiazene) **2a–c** können in Ausbeuten zwischen 71 und 86% isoliert werden. Außerdem läßt sich neben Schwefel im Kondensat der vorgeschalteten Kühlfalle noch *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-schwefel(IV)-diimid (**3**) nachweisen.

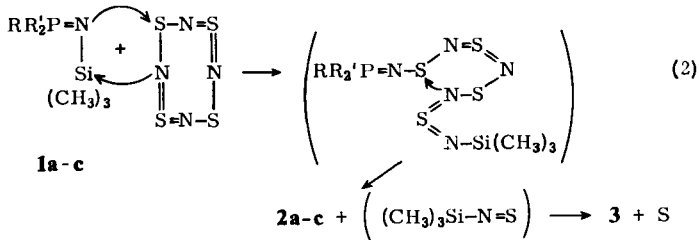


1,2	R	R'
a	Ph	CH ₃
b	CH ₃	Ph
c	Ph	Ph

Die weitaus höheren Ausbeuten des neuen Verfahrens sind u. a. darauf zurückzuführen, daß der Triorganylphosphazorest bereits als Iminophosphoran eingeführt wird und nicht erst mit einem N-Atom des S_4N_4 -Gerüsts aufgebaut werden muß. Vermutlich erfolgt nach der Ringöffnung durch den nucleophilen Angriff des Iminophosphorans am Schwefel und anschließender Abspaltung des silylierten Thiazyls eine erneute Cyclisierung zum 6gliedrigen Ring. Das kurzlebige und nicht nachweisbare Silylthiazyl zerfällt dabei zu stabilem **3** und elementarem Schwefel (s. Gl. (2)). Mit dieser Annahme stimmt die Massenbilanz der Gl. (1a) gut überein.

Von Vorteil ist ferner, daß im Unterschied zum Phosphin-Abbau keine Schwierigkeiten bei der Isolierung von **2a–c** auftreten. Das Phosphinsulfid ist wegen der ähnlichen Lösungseigenschaften nur schwer von **2a–c** abzutrennen, während der nach Gl. (1a) entstehende Schwefel relativ leicht durch fraktionierte Umkristallisation entfernt werden kann und mengenmäßig nicht ins Gewicht fällt.

⁴⁾ *E. M. Holt* und *S. L. Holt*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 1704.



Neben der Identifizierung durch Vergleich mit einer authentischen Probe im Falle von **2c** konnte die Struktur und Reinheit der übrigen Cyclothiazene durch vollständige Elementaranalyse sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch gesichert werden (s. Tab. im exp. Teil). Da die massenspektrometrischen Untersuchungen an den Heterocyclen mit dem Auftreten des intensitätsschwachen Fragment-Ions ($\text{M}^+ - \text{SN}_3$) nur einen Hinweis auf die mögliche Molekülgröße gestatteten und ansonsten unter den Aufnahmebedingungen eine weitgehende Zersetzung der schwerflüchtigen Proben in der Ionenquelle eintrat, wurde die Molekülmasse von **2b** kryoskopisch in Benzol ermittelt. Sie stimmte mit der berechneten im Rahmen der Fehlergrenze überein.

Bei der Darstellung von **2b** entstand in sehr geringer Menge noch das disilylierte Trischwefeltetranitrid **4** (Gl. 1b). Es konnte durch fraktionierte Sublimation in Spuren isoliert und massenspektrometrisch vor allem durch das Molekül-Ion identifiziert werden. Eine nach einem Literaturhinweis⁵⁾ aus Trithiazylchlorid und Hexamethyldisilazan synthetisierte Vergleichsprobe bestätigte durch ihre Fragmentierungsmuster diese Vermutung. Um die Entstehung dieses Nebenproduktes aufzuklären, wurde der S_4N_4 -Abbau mit dem Iminophosphoran **1b** NMR-spektroskopisch verfolgt. Hierbei zeigte sich im Protonenbereich wie auch im Phosphorkernresonanz-Spektrum, daß die Triorganylphosphor-Gruppierung des eingesetzten Iminophosphorans ohne Bildung von nachweisbaren Zwischenprodukten direkt und quantitativ zum Phosphazo-Cyclothiazen reagiert. Im Silylbereich tritt jedoch neben dem Methylsignal des silylierten Schwefeldiimids **3** nach tieferem Feld zunächst eine weitere relativ intensitätsstarke Absorption auf. Diese läßt sich durch die gleiche chemische Verschiebung gegenüber dem Standard dem disilylierten Trischwefeltetranitrid **4** zuordnen. Ein gesondert durchgeführtes Experiment belegt ferner, daß **4** und **1b** sehr langsam zum Cyclothiazen **2b** und Schwefeldiimid **3** reagieren (Gl. 1c). Diese Reaktion erklärt auch, daß das disilylierte Trischwefeltetranitrid als reaktives Zwischenprodukt nur in Spuren isoliert werden kann. Mit Gleichung (1a) kommt nur die Stöchiometrie der Hauptreaktion zum Ausdruck, da auf Grund nicht identifizierter Si-Methylsignale während der ^1H -NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung weitere Nebenreaktionen vom Typ (1b) unter Bildung phosphorfreier SN-Verbindungen nicht auszuschließen sind.

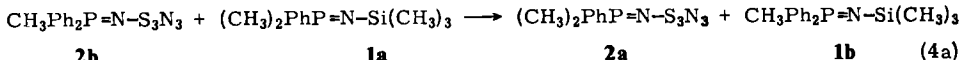
Nach Deutung des Reaktionsablaufs bot sich eine Erweiterung dieser Umsetzung auf Bis(iminophosphorane) an. Während Versuche mit Bis[diphenyl(trimethylsilyl-

⁵⁾ M. Becke-Goehring und E. Fluck in C. B. Colburn, Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry, S. 198, Elsevier, Amsterdam 1966, hieraus Original-Lit.-Zitat: W. Fries, Dissertation, Univ. Heidelberg 1962.

Während *Roesky* und *Hänssgen* bei der Umsetzung von silylierten⁸⁾ bzw. stannylierten^{9,10)} sekundären Aminen mit S_4N_4 eine mehrfache Ringspaltung des Cyclo-tetra(thiazen)-Gerüsts nachwiesen, wirken Iminophosphorane als nucleophile Stickstoffbasen auf das gleiche Substrat nur ringkontrahierend unter Eliminierung einer Thiazyleinheit ein. Versuche, das Cyclo-tri(thiazen)-System **2b** entsprechend den Experimenten dieser Arbeitskreise mit überschüssigem Phosphinimid einem weiteren Abbau zu unterwerfen, führten zu Austauschreaktionen.

Austauschgleichgewichte am Cyclo-tri(thiazen)-Ring

Auf Grund des präparativen Befundes, daß in der Reihe der untersuchten Imino-phosphorane **1a**–**c** der S_4N_4 -Abbau mit dem am stärksten basischen **1a** besonders leicht eintritt, versetzten wir **2b** mit einer nahezu äquimolaren Menge an **1a** und verfolgten die Reaktion mit Hilfe der Phosphorkernresonanz. Neben den sich verkleinern-den Signalen der Ausgangssubstanzen wachsen im Verlauf der Umsetzung zwei intensitäts-gleiche Absorptionen, die durch ihre bekannten Verschiebungswerte dem nach Gl. (4a) entstehenden, korrespondierenden Cyclo-tri(thiazen) **2a** bzw. Iminophosphoran **1b** zugeordnet werden müssen. Der Befund, daß nach ca. 3 Tagen keine Änderung in den relativen Intensitäten aller vier noch registrierbaren ^{31}P -NMR-Signale zu beobachten ist, läßt die Einstellung eines Gleichgewichts vermuten; die Richtigkeit dieser Vermutung wird durch die Beobachtung der Rückreaktion zum gleichen Konzentrations-verhältnis der Komponenten (s. unten) gesichert. Die untersuchten Austausch-reaktionen [Gl. (4a)–(c)] sind in Richtung ihrer bevorzugten Gleichgewichtslage formuliert. Die Gleichgewichtskonstante wurde aus dem Flächenverhältnis der Phosphor-Signale abgeschätzt. Eine kritische Betrachtung des dieser Methode anhaftenden Fehlers ist dem experimentellen Teil zu entnehmen.



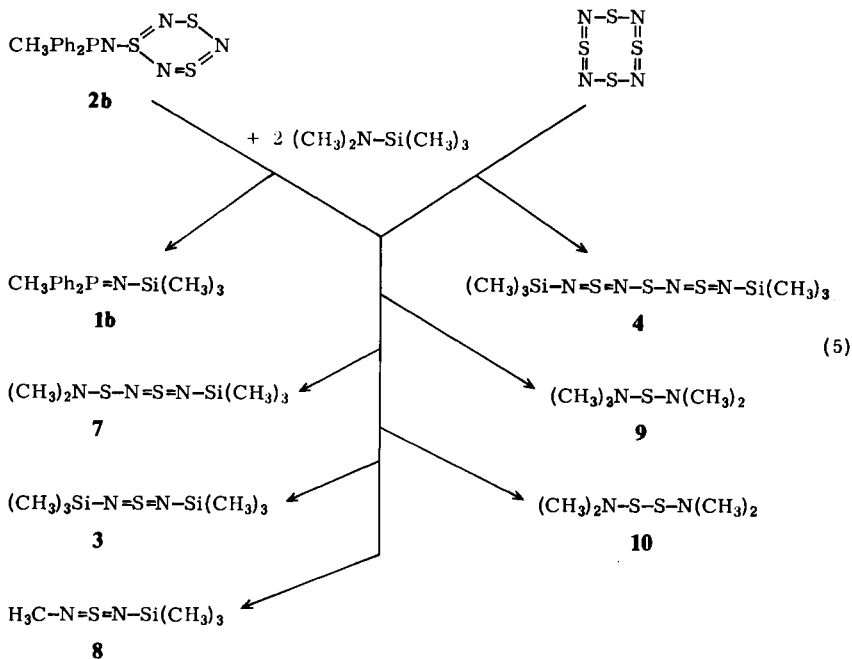
Gl.	K	
(4a)	10	z. B. $K = \frac{[2a] \cdot [1b]}{[2b] \cdot [1a]}$
(4b)	100	
(4c)	10	

Aus den *K*-Werten ist ersichtlich, daß die Bildung des höher methylierten Phosphazo-Cyclo-tri(thiazens) jeweils bevorzugt ist. Dies kommt vor allem in Reaktion (4b) zum Ausdruck, es spiegelt sich auch im S_4N_4 -Abbau wider. Die größenordnungsmäßige

⁸⁾ *H. W. Roesky* und *M. Dieltl*, *Angew. Chem.* **85**, 453 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 424 (1973).

⁹⁾ *H. W. Roesky* und *H. Wiezer*, *Angew. Chem.* **85**, 722 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 674 (1973).

¹⁰⁾ *D. Hänssgen* und *W. Roelle*, *J. Organomet. Chem.* **56**, C 14 (1973).



1) Hexamethyldisiloxan (entstanden durch die unvermeidbare Hydrolyse der silylierten Schwefelimide), 2) Bis(dimethylamino)sulfan (9), 3) *N*-Methyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid (8), 4) disilyliertes Schwefeldiimid 3, 5) Bis(dimethylamino)disulfan (10) und 6) (Aminothio)schwefeldiimid 7. 7 destilliert bei der Aufarbeitung in geringer Menge mit über und läßt sich deshalb ebenfalls im Kondensat nachweisen.

Das Totalionenstrom-Chromatogramm der GC-MS-Auftrennung ist in der Abb. wiedergegeben.

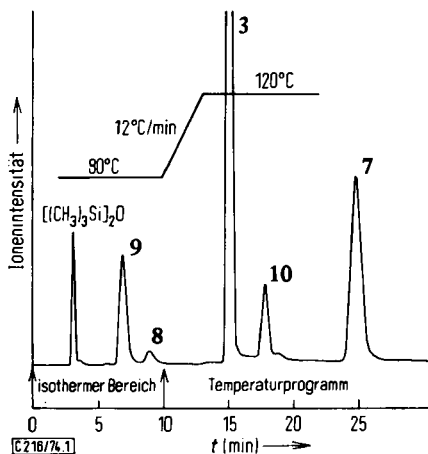


Abb. Totalionenstrom-Chromatogramm der Nebenprodukte des Abbaues von 2b

Nach der Öffnung des S_4N_4 -Käfigs zu einer linearen (SN)-Sequenz mit präformierten Schwefeldiimid-Gruppierungen erfolgt eine weitere Spaltung an der Sulfan-Imid-Bindung. Durch nucleophilen Angriff (jeweilige Pfeilrichtung) werden nach (6b) 2 mol Hauptprodukt **7** (symmetrische Spaltung) oder Aminosulfan **9** + Trischwefeltetranitrid **4** [Gl. (6a)] gebildet. **4** stellt das zentrale Zwischenprodukt dar. Es reagiert entweder mit Aminosilan schnell zu **7** und dem disilylierten Schwefeldiimid **3** (6c), oder es wird mit bereits gebildetem Sulfan **9** nach (6d) langsam zu 2 mol **7** abgebaut. **9** greift also nach Verbrauch von Silylamin ebenfalls im Sinne einer Ausbeute-Erhöhung von **7** in das Reaktionsgeschehen ein.

Neben der spektroskopischen Verfolgung läßt sich der vorgeschlagene Reaktionsablauf durch folgende Beobachtungen und Überlegungen untermauern:

1) Die Teilgleichungen (6c) und (6d) konnten 1H -NMR-spektroskopisch in gesonderten Experimenten durch Abbau von **4** bestätigt werden. Hierbei ist die Bildung von **9** nach (6c) von Interesse. Da nämlich eine weitere Spaltung von primär gebildetem **7** mit Silylamin entfällt, muß der Sulfanschwefel nach einem anderen Mechanismus herausgeschält werden.

2) Schema (6) erklärt die Isolierung der Nebenprodukte **9** und **3** zufriedenstellend. Da **7** mit überschüssigem Silylamin nach Gl. (6e) nicht mehr abbaubar ist — selbst durch 24stündiges Erwärmen auf $80^\circ C$ ist keine Umsetzung zu erzielen — müssen sie durch Reaktion an einem Zwischenprodukt wie **4** gebildet werden.

3) Das disilylierte Trischwefeltetranitrid **4** läßt sich nach Aufarbeitung des Destillationssumpfes massenspektrometrisch durch fraktionierte Verdampfung in geringer Menge nachweisen.

Schema (6) erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Denkbar wäre z. B. auch, daß der primäre Additionskomplex partiell unter Bildung von **3** und Bis(dimethylaminothio)schwefeldiimid zerfällt, das dann seinerseits mit Silylamin ähnliche Spaltungsreaktionen wie **4** eingeht. Obgleich auch radikalische Nebenreaktionen nicht ausgeschlossen werden, gibt (6) die Ergebnisse unseres Erachtens am besten wieder.

Der Aminosulfan-Eingriff erklärt die Entstehung des Disulfans **10** [s. Gl. (5)]. Wie aus gesonderten Experimenten hervorgeht, läßt sich bei der Einwirkung von **9** auf S_4N_4 **10** neben Bis(dimethylaminothio)schwefel(IV)-diimid nachweisen.

Abschließend erscheint uns ein Vergleich mit dem System S_4N_4/NH_3 bzw. KNH_2 von Bedeutung. Hier konnten je nach Reaktionsführung entsprechende Substanzen isoliert werden¹¹⁾: $S_2N_2 \cdot NH_3$, $K_2(SN_2)$ und $K(SN)$. Wird Silylamin in seiner Funktion als spaltendes Nucleophil durch Ammoniak ersetzt, so ist die Bildung des Dischwefeldinitrid-Ammoniakats und des Dikalium-Salzes vom Schwefel(IV)-imid in Analogie zu **7** bzw. **3** ohne weiteres zu verstehen. An Stelle des Sulfans **3** wäre ein hypothetisches Schwefel(II)-diamid zu erwarten, das unter NH_3 -Eliminierung und Salzbildung in das Imid $K(NS)$ übergeht.

ESR-Spektroskopische Untersuchungen

Die tiefrote Farbe der Reaktionslösungen und das Schmelzverhalten der Cyclothiazene veranlaßten uns, Untersuchungen auf eventuell gebildete Radikalspezies mit

¹¹⁾ M. Becke-Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, 1. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1957.

Hilfe der paramagnetischen Elektronenspinresonanz vorzunehmen. Während frisch destilliertes (Aminothio)schwefeldiimid **7** sowie **2a** schon bei Raumtemperatur eine beträchtliche Radikalaktivität zeigen und sich von **2b** und **6** unter gleichen Aufnahmebedingungen ein nur relativ schwaches Signal registrieren läßt, müssen **2c** bzw. **4** zur Sichtbarmachung von ESR-Signalen bis dicht unter den Zersetzungspunkt erwärmt werden. Eine Temperatursteigerung bewirkt in allen Fällen eine Erhöhung der Radikalkonzentration. Die ESR-Spektren bestehen in Lösung bzw. in der Schmelze jeweils aus 5 äquidistanten Linien mit einem ungefähren Intensitätsverhältnis von 1:2:3:2:1. Diese Hyperfeinstruktur muß 2 äquivalenten, ESR-aktiven ^{14}N -Kernen zugeordnet werden. Ein Vergleich⁷⁾ nach Kopplungskonstante und g -Faktor erlaubt die Identifizierung als $\text{SN}_2^{\cdot-}$ -Radikalanion. Die ESR-spektroskopische Reaktionsverfolgung der Darstellung von Cyclothiazen **2b** und **c** nach Gl. (1) weist auf radikalische Zwischenprodukte hin. Obwohl **2b** bei Raumtemperatur in Lösung (1,2-Dimethoxyäthan) nur ein schwaches, **2c** kein Signal ergibt, werden während des Reaktionsverlaufs SN_2 -Radikale hoher Konzentration frei. Interessanterweise ließ sich im Falle von **2b** bei vorgelegtem Überschuß an **1b** und einer geringen S_4N_4 -Zugabe zusätzlich ein 1:1:1-Hyperfeinstruktur-Triplett bei höherem Feld aufnehmen. Dieses 3-Linien-Signal kann möglicherweise einem SN -Radikal⁷⁾ zugeordnet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung des ESR-Spektrometers, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Die Mikroanalysen führten die Laboratorien I. Beetz, Kronach/Obfr., und F. Pascher/Bonn, durch. Die Schmp. bzw. Zers.-P. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in ausgeheizten, unter Argon beschickten, abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt (Aufheizgeschwindigkeit max. $1^\circ\text{C}/\text{min}$). — IR: Perkin Elmer Typ 325 (Preßlinge in vorgetrocknetem KBr). — UV: Spektrophotometer Typ Cary 15. Aufnahmebereich: 800 bis 240 nm mit 1-cm-Küvette. Zur Bestimmung der molaren Extinktion wurde über jeweils drei Konz. gemittelt. — ^1H -NMR: Varian A 56/60 bei Feldsweep und externem Protonen-Lock; ^{31}P -NMR: Jeol Typ C 60/HL. Hierbei wurden die Protonen bei Feldsweep und ebenfalls externem Protonen-Hetero-Lock nach dem Synchron-Sweep-Verfahren entkoppelt. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan und extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Bezogen auf die jeweilige Standardsubstanz gelten für Verschiebungen zu höheren Feldstärken allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt. — MS: Elektronenstoßmethode, kombinierte GC-MS-Einheit Typ 9000 S (Fa. LKB Produkter). Während die leichter flüchtigen Substanzen über den Gaschromatographen aufgegeben und vermessen wurden, konnten die Massenspektren der schwer verdampfbaren Verbindungen nur im geheizten Direkteinlaßverfahren registriert werden. — ESR: in Lösung oder Substanz, V-4502 EPR-Spektrometer (Va. Varian) in X-Band bei einer Modulationsfrequenz von 100 KHz. Die Rotating Cavity V 4533 war mit der variablen Temperiereinrichtung V-4557 verbunden. Hierdurch konnte die Radikalbildung in Abhängigkeit der Proben temperatur mühelos verfolgt werden. Die g -Faktoren wurden ermittelt, indem das aufgezeichnete Spektrum mit dem Signal von festem Diphenylpikrylhydrazyl überlagert wurde, die Kopplungskonstanten durch Vergleich mit „Fremys Salz“ $[\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2]_2$ berechnet, dessen Absorptionsmultipllett zunächst unter gleichen Bedingungen aufgenommen worden war.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Während die synthetisierten Cyclotri(thiazene) weniger feuchtigkeitsempfindlich und kurzzeitig an der Luft handhabbar sind, bedingt die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten trimethylsilylierten Iminophosphorane, Silylamine und silylierten Schwefelimide sowie die leichte Oxidierbarkeit des ditertiären Bis(phosphins) die Verwendung trockener bzw. sauerstofffreier, vakuumdichter Apparaturen aus Solidex-Glasgeräten. Diese wurden vor Beginn der Umsetzung heiß zusammengesetzt, mehrfach i. Ölpumpenvak. mit leuchtender Flamme ausgeheizt und mit nachgetrocknetem Ar belüftet. Die Reaktionsgefäße wurden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionsspritzen dosiert; Lösungsmittel, einschließlich der zu spektroskopischen Untersuchungen benötigten, wurden nach gebräuchlichen Trocknungsverfahren absolutiert.

Ausgangsmaterialien: Die silylierten Triorganyliminophosphorane Dimethylphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1a**)¹², Methylidiphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1b**)¹³ und Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**1c**)¹⁴ sowie *N*-(Trimethylsilyl)-dimethylamin¹², Azidotrimethylsilan¹⁵, 1,3-Bis(dimethylphosphino)propan¹⁶ und Tetraschwefel-tetranitrid¹⁷ sind nach bekannten Synthesevorschriften zugänglich. S₄N₄ wurde der gefahrloseren und schnelleren Aufarbeitung wegen mit absol. Dioxan unter Vak. aus dem anfallenden Reaktionsrohprodukt extrahiert und nach Umkristallisation aus Benzol massenspektrometrisch auf weitgehende Schwefelfreiheit überprüft. Die spektroskopischen Vergleichspräparate 1-(Triphenylphosphoranylidenamino)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,2,4,6-trithiatriazin (**2c**)³, *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid (**3**)¹⁸ und *N*-(Dimethylaminothio)-*N'*-(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid (**7**)⁸ sowie Bis(dimethylamino)sulfan (**9**)¹⁹ und Bis(dimethylamino)-disulfan (**10**)²⁰ stellten wir ebenfalls nach Literaturangaben dar.

1,7-Bis(trimethylsilyl)-2 λ^4 ,6 λ^4 -tetraazathia-1,2,5,6-tetraen (4) wurde nach einem Literaturhinweis⁷ synthetisiert: 9.65 g (60.0 mmol) Hexamethyldisilazan²¹ werden unter Magnetrühren in 45 min zu einer Lösung von 2.45 g (10.0 mmol) Trithiazylchlorid²² in 15 ml Methylenchlorid getropft. Hierbei nimmt die leicht siedende Lösung (exotherme Reaktion) eine dunkelrotbraune Farbe an. Man läßt über Nacht rühren, filtriert vom anfallenden Niederschlag (weitgehend als NH₄Cl und S₄N₄, IR-spektroskopisch identifiziert) ab und dampft i. Ölpumpenvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (Methanol/Trockeneis-Kältemischung) vorsichtig, gegen Ende unter gelindem Erwärmen, ein. Im Kondensat der Kühlfalle lassen sich neben dem Lösungsmittel und überschüss. Hexamethyldisilazan Trimethylchlorsilan und disilyliertes Schwefeldiimid (¹H-NMR in CD₂Cl₂: δ = -0.23 ppm, s, CH₃) NMR-spektroskopisch nachweisen. Der rötlichbraune Rückstand wird mit wenig Methylenchlorid kurzzeitig digeriert, von Spuren Festsubstanz wird abgefrittet und wieder zur Trockene eingengt. Ausb. bis zu 0.7 g massenspektroskopisch reines **4** vom Schmp. 65–66°C (Lit.⁵) 69–70°C). **4** ist bei Raumtemp. bzw. unter leichter Einwirkung eines Föns in Form orangefarbener, filziger Kristalle sublimierbar.

¹² R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber. **105**, 2492 (1972).

¹³ I. Ruppert, Dissertation, Univ. Bonn 1974.

¹⁴ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).

¹⁵ S. S. Washburne und W. R. Peterson, J. Organomet. Chem. **33**, 153 (1971).

¹⁶ A. Wold und J. K. Ruff, Inorganic Syntheses, Bd. 14, S. 17, McGraw Hill, New York 1973.

¹⁷ S. Y. Tyree, Inorganic Syntheses, Bd. 9, S. 98, McGraw Hill, New York 1967.

¹⁸ O. J. Scherer und R. Wies, Z. Naturforsch. **25B**, 624 (1961).

¹⁹ E. S. Blake, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1267 (1943).

²⁰ K. Meyer in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 11/2, S. 749, Thieme, Stuttgart 1958.

²¹ H. F. Holtzlaw, Inorganic Syntheses, Bd. 8, S. 20, McGraw Hill, New York 1966.

²² S. Lit.¹¹), S. 155.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.28$ ppm (s, CH_3). — MS (70 eV, Probentemp. 30°C , Ionenquellentemp. 230°C): Sämtliche Fragment-Ionen $>5\%$ relativer Intensität, bezogen auf den Basispeak gleich 100% , sind erfaßt, Isotopensignale werden nicht angegeben: $m/e = 298$ (16% , M^+), 252 (31% , $\text{M}^+ - \text{SN}$), 191 [14% , $(\text{CH}_3)_3\text{SiSN}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 119 [11% , $(\text{CH}_3)_3\text{SiNS}$], 73 [100% , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 45 (10%), 43 (7%).

1-(Dimethylphenylphosphoranylidenamino)-1 λ ,3 λ ,5,2,4,6-trithiatiazin (2a)

a) Aus S_4N_4 : Zu 11.3 g (50.0 mmol) frisch dest. **1a** [Sdp. $56^\circ\text{C}/0.04$ Torr, $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = \pm 0$ ppm (s, SiCH_3), -1.57 (d, $J = 13.0$ Hz, PCH_3), $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): $\delta = \pm 0.0$ ppm (s)] werden unter intensivem Magnetrühren während eines Tages bei 5°C portionsweise 9.21 g (50.0 mmol) feinkristallines S_4N_4 aus einer Feststoffdosiereinrichtung gegeben. Zu diesem Zweck hat sich ein abgewinkelter Birnenkolben bewährt, der durch leichte Drehung um die Schliffachse die Zugabe des Reaktionsgutes erlaubt. Schon die erste geringe Menge S_4N_4 ruft eine tief dunkelrote Farbe der viskosen Flüssigkeit hervor. Die weitere Dosierung sollte stetig in dem Maße erfolgen, wie das zugegebene S_4N_4 abreagiert, d. h. sich löst. Man läßt anschließend auf Raumtemp. kommen und rührt 2 d nach. Hierbei wird die Suspension etwas flüssiger. Unter Rühren lassen sich über Nacht bei Raumtemp. i. Ölpumpenvak. 4.0 g (77% , bezogen auf Reaktionsgl. **1a**) silyliertes Schwefeldiimid vorsichtig in eine nachgeschaltete Kühlfalle (gekühlt mit flüssigem N_2) einkondensieren.

Der ölige Rückstand wird in 10 ml Acetonitril gelöst, vom Niederschlag (nach IR weitgehend Schwefel und unumgesetztes S_4N_4) klar abgefrittet und die Lösung i. Ölpumpenvak. vom Acetonitril befreit. Dieser Reinigungsvorgang wird mit jeweils 5 ml Acetonitril noch zweimal wiederholt. Das zurückbleibende, hochviskose, dunkelrote Öl wird anschließend 1 d zur Entfernung leicht flüchtiger Bestandteile im Quecksilberdampfstrahlvak. bei Raumtemp. nachbehandelt. Es erweist sich nach ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischer Untersuchung (geringe, unaufgeklärte Verunreinigung (CH_2Cl_2): $\delta = -21.0$ (s, ^{31}P)) sowie Elementaranalyse als praktisch reines **2a** (Ausb. 10.0 g, 69%). Sämtliche Versuche, das Öl zur Kristallisation zu bringen, schlugen fehl. **2a** ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther, jedoch sehr gut löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Methylenchlorid und Acetonitril und zeigt im Gegensatz zu **2b** und **c** schon bei Raumtemp. in Substanz eine starke ESR-Absorption, die auf langsame thermische Zersetzung hinweist. — IR (Film auf KBr-Fenstern): 3050 m, 2980 m, 2905 m, 1586 m, 1485 m, 1435 st, 1410 m(b), 1305 m(Sch), 1298 m, 1287 m, 1115 sst(b), 1023 m, 996 m, 935 sst(Sch), 913 sst(b), 865 st, 765 m(Sch), 740 st, 730 st, 715 m(Sch), 690 st, 640 m, 510 s, 480 m, 418 m cm^{-1} . — NMR-, UV- sowie analytische Daten s. Tab.

Die Massenspektren der Cyclothiazene **2a–c** wurden sämtlich im geheizten Direkteinlaß (Probentemp. bis ca. 120°C) bei 20 und 70 eV Ionisierungsenergie vermessen und weisen als dominierenden Peak höchster Massenzahl jeweils den des Phosphinsulfids auf (**2a, b** bzw. **c** $m/e = 170$, 232 bzw. 294). Als weiteres, charakteristisches Fragment-Ion wurde das der Masse $\text{M}^+ - \text{SN}_3$ ($m/e = 216$, 278 bzw. 340) mit wechselnder, jedoch sehr geringer Intensität in Abhängigkeit der Aufnahmebedingungen gefunden. Diese SN_3 -Eliminierung steht im Einklang mit der Bruchstückbildung der von uns massenspektrometrisch untersuchten Phosphor-trisulfid-pentanitrid-Ringverbindungen⁷⁾ ($\text{M}^+ - \text{SN}_3$ hier Basis-Peak!), die ebenfalls ein, wenn auch durch den Bicyclus stabilisiertes, Cyclothiazin-Strukturelement aufweisen. Aus dem Fehlen des Molekül-Peaks, der Abwesenheit entsprechender intensitätsstarker Fragment-Ionen, die dem Heterocyclus zuzuordnen sind, sowie der Überlagerung des Massenspektrums mit dem des leichter verdampfbaren Sulfides schließen wir auf eine weitgehende thermische Zersetzung der Probe in der Ionenquelle vor der eigentlichen Ionisierung. Die Massenspektren sind deshalb von geringer strukturchemischer Aussage.

NMR-, UV-spektroskopische sowie analytische Daten

	¹ H-NMR ^{a)} [ppm]	³¹ P-NMR ^{b)} [ppm]	UV ^{c)} [nm]	log ε	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	Zers.-P. ^{e)} [°C]
2a	-1.83 (d, J = 13.6 Hz, CH ₃) -7.25 bis 8.03 (m, Ph)	-33.2 (s)	478	3.67	C ₈ H ₁₁ N ₄ PS ₃ (290.4)	Ber. C 33.09 H 3.82 N 19.30 P 10.67 S 33.13 Gef. C 33.25 H 3.96 N 19.15 P 10.70 S 33.02	—
2b	-2.13 (d, J = 13.5 Hz, CH ₃) -7.23 bis 7.97 (m, Ph)	-27.4 (s)	478	3.88	C ₁₃ H ₁₃ N ₄ PS ₃ (352.4) ^{d)}	Ber. C 44.30 H 3.72 N 15.90 P 8.79 S 27.29 Gef. C 44.20 H 3.72 N 15.86 P 8.77 S 27.27	92
2c	-7.25 bis 8.00 (m, Ph)	-24.4 (s)	478 485	3.81 3.74 ³⁾	C ₁₈ H ₁₃ N ₄ PS ₃		131 (Lit. ³⁾ 128)
6	-1.68 (d, J = 13.0 Hz, CH ₃) -1.90 bis 2.20 (m, CH ₂)	-44.0 (s)	478	3.94	C ₇ H ₁₈ N ₈ P ₂ S ₆ (468.6)	Ber. C 17.94 H 3.87 N 23.91 P 13.22 S 41.05 Gef. C 18.14 H 4.01 N 23.89 P 13.01 S 40.86	110—111

a) 2a—c in gesättigter CD₂Cl₂-Lösung bei Raumtemperatur, 6 seiner geringen Löslichkeit wegen bei 60°C in CDCl₃.

b) 2a—c in CH₂Cl₂, 6 wurde in Hexamethylphosphorsäuretriamid, Dimethylformamid bzw. Dimethylsulfoxid in der Wärme vorgelöst und direkt bei Raumtemperatur vermessen. Aus der Tatsache, daß jeweils nur ein ³¹P-NMR-Signal bei gleicher chem. Verschiebung gefunden wurde, läßt sich eine Reaktion mit dem Lösungsmittel ausschließen.

c) In Uvasol-CHCl₃.

d) Gef. 324 (kryoskop. in Benzol).

e) s. exp. Teil S. 3435.

ESR: Schon bei Raumtemp. in Substanz sowie in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung (DME) kann ein intensitätsstarkes 5-Linien-ESR-Spektrum registriert werden. Seine Quintett-Hyperfeinstruktur mit einer Kopplungskonstanten von $a_N = 5.16 \pm 0.05$ Gauss und einem Flächenverhältnis von nahezu 1:2:3:2:1 wird einem SN_2^- -Radikalanion mit zwei chemisch äquivalenten ^{14}N -Kernen zugeordnet. Der g -Faktor stimmt mit dem des durch thermische Zersetzung der bicyclischen Phosphortrischwefelpentanitrid-Ringverbindungen⁷⁾ gewonnenen und identifizierten Radikalspezies überein ($g = 2.0105 \pm 0.0005$).

b) *Durch Substituentenaustausch aus 2b*: 3.52 g (10.0 mmol) **2b** und 9.00 g (40.0 mmol) **1a** werden 5 d bei Raumtemp. in 10 ml Methylenchlorid gerührt. Die nahezu vollständige Umsetzung in Richtung des höher methylierten Phosphazo-Heterocyclus **2a** läßt sich durch tägliche Probenentnahme sehr gut ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgen. Hierbei muß eine Hydrolyse des gebildeten Methylphenyl(trimethylsilylimino)phosphorans (**1b**) zum entsprechenden Phosphinoxid strengstens vermieden werden, da dieses wegen der zufälligen Isochronie der chemischen Verschiebungen noch unumgesetztes **2b** vortäuschen kann. Das Lösungsmittel wird i. Ölpumpenvak. weitgehend abgezogen und das zurückbleibende Öl unter Rühren 3 mal mit je 50 ml Petroläther digeriert, um überschüssiges bzw. entstandenes **1a** und **b** herauszulösen. Die Petrolätherphase wird jeweils vorsichtig dekantiert und verworfen. Anschließend wird **2a** bei Raumtemp. über Nacht i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe von Lösungsmittelsuren befreit. Ausb. 1.51 g (67%) eines tiefroten Öls. Konsistenz, ^{31}P -NMR- sowie IR-Spektrum stimmen mit einer nach a) synthetisierten Probe überein.

1-(Methylphenylphosphoranylidenamino)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,2,4,6-trithiaziazin (2b)

a) *Aus S₄N₄*: 14.4 g (50.0 mmol) frisch dest. **1b** vom Sdp. 105°C/0.01 Torr [1H -NMR-(CD₂Cl₂): $\delta = \pm 0.00$ ppm (s, SiCH₃), -1.87 (d, $J = 13.0$ Hz, PCH₃), ^{31}P -NMR (CH₂Cl₂): $\delta = +1.5$ ppm (s)] werden unter Magnetführen bei Raumtemp. wie bei **2a** während 24 h portionsweise mit 9.21 g (50.0 mmol) S₄N₄ versetzt. Die resultierende dunkelrote, ölige Emulsion verfestigt sich nach 2 bis 3 d anschließenden Rührens weitgehend. Das entstandene silylierte Schwefeldiimid **3** kann bei 30–40°C Badtemp. im Quecksilberdampfstrahlvak. in eine mit flüssigem N₂ gekühlte Kühlfalle einkondensiert und 1H -NMR-spektroskopisch identifiziert werden (Ausb. 1.0–2.0 g, 19–39%). Sorgfältige fraktionierte Umkristallisation des zerkleinerten Reaktionskuchens aus wenig siedendem Methylenchlorid oder Acetonitril bis 60°C unter Aufarbeitung der Mutterlösungen ergibt 15.1 g (86%) **2b** in Form voluminöser, tiefroter Kristalle. Hierbei werden zur Entfernung des Schwefels (ber. 0.80 g) die heißen Lösungen schnell durch eine Umkehrfritte abgesaugt.

Aus einer größeren Menge Reaktionsrohprodukt verschiedener Ansätze lassen sich durch fraktionierte Sublimation bei Raumtemp. bzw. unter leichtem Erwärmen mit einem Fön Spuren disilyliertes Trischwefeltetranitrid **4** in Form orangefarbener, filziger Kristalle isolieren und massenspektrometrisch identifizieren (MS s. Ausgangsmaterialien).

2b: IR (KBr): 3055 s, 2996 s, 2913 s, 1588 m, 1483 m, 1480 m, 1436 st, 1413 m, 1396 m, 1335 m, 1311 m, 1292 m, 1160 m, 1120 sst, 1113 sst, 1073 sst(b), 1025 m, 998 m, 966 st, 932 sst, 896 st, 886 sst, 793 st, 750 m(Sch), 745 st, 730 st, 715 m, 691 st, 684 st, 663 m, 620 m, 610 m(Sch), 566 m, 536 st, 492 m, 463 m, 445 m, 406 m cm⁻¹. — ESR: Kristallines **2b** zeigt bei Raumtemp. schwache Radikalbildung, jedoch beim Erwärmen in Substanz oder DME-Lösung dicht unter dem Zers.-P. ein mit **2a** identisches 5-Linien-ESR-Spektrum hoher Konzentration.

b) *Durch Substituentenaustausch aus 2c*: 4.15 g (10.0 mmol) **2c** in 20 ml Methylenchlorid werden mit 11.5 g (40 mmol) **1b** 5 d bei Raumtemp. gerührt. Einengen der Reaktionslösung und 2maliges Umkristallisieren aus heißem Methylenchlorid ergibt 1.51 g (43%) **2b**. Nach IR-, 1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum identisch mit einer nach a) dargestellten Vergleichsprobe.

Im CH_2Cl_2 -Filtrat läßt sich, neben unumgesetztem **1b**, **1c** durch ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2 : $\delta = \pm 0.0$ ppm, s) nachweisen.

Die jeweils unter a) angegebenen Syntheseverfahren zur Darstellung der Cyclotri(thiazene) sind als einstufige Reaktionen wegen der präparativ einfacheren Durchführung dem Substituentenaustausch nach b) vorzuziehen.

1-(Triphenylphosphoranylidenamino)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5,2,4,6-trithiatiazin (2c): Eine Suspension von 17.5 g (50.0 mmol) **1c** und 9.21 g (50.0 mmol) Tetraschwefeltetranitrid in 30 ml Methylenchlorid wird **5d** bei 40°C intensiv gerührt. Das Reaktionsprodukt **2c** fällt bereits aus, bevor sich das S_4N_4 vollständig gelöst hat. Abfritten des roten Niederschlages, 2maliges Einengen des Filtrates unter Isolierung der hierbei anfallenden Kristalle und sorgfältige fraktionierte Umkristallisation der vereinigten Produktfraktionen aus heißem CH_2Cl_2 zur Entfernung von elementarem Schwefel ergibt 14.7 g (71%) **2c** in Form großer, tiefrot leuchtender Kristalle.

In der Reaktionsmutterlösung können ^1H -NMR-spektroskopisch silyliertes Schwefeldiimid **3** sowie durch ^{31}P -NMR nicht isoliertes **2c** und Spuren unumgesetztes Phosphininim **1c** nachgewiesen werden.

2c: IR (KBr): 3070 s (Sch), 3050 s, 1586 m, 1482 m, 1478 m, 1438 st, 1433 st, 1334 s, 1310 m, 1182 s, 1108 sst, 1080 sst, 1070 st (Sch), 1025 m, 998 m, 970 s, 942 sst, 930 m (Sch), 854 s, 843 s, 778 m, 756 st, 749 st, 731 sst, 720 sst, 695 st (Sch), 688 sst, 673 m, 625 s, 583 m, 553 st, 524 st, 520 st (Sch), 509 m, 464 cm^{-1} . — ESR: Während bei Raumtemp. keine Radikalaktivität beobachtet werden konnte, wird in der violetten Schmelze am Zers.-P. ein zu **2a** und **b** identisches ESR-Spektrum registriert.

1,3-Bis(dimethyl(trimethylsilylimino)phosphoranyl)propan (5): Zu 10.4 g (0.1 mol) oxidfreiem 1,3-Bis(dimethylphosphino)propan [^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +52.9$ ppm (s)] werden unter Rühren bei Raumtemp. im Verlauf von 1 h 26.5 g (0.23 mol) Trimethylsilylazid getropft. In leicht exothermer Reaktion nimmt die Lösung bei minimaler braun-schwarzer Ölabscheidung eine hellbraune Farbe an. Anschließend wird während 12 h unter Rühren langsam auf 140°C Badtemp. erhitzt. Hierbei muß im Temperaturbereich von 40–50°C besonders langsam erwärmt werden, da ansonsten die Gefahr einer äußerst heftigen Stickstoffentwicklung besteht. Nach Beendigung der Umsetzung wird auf 50–60°C abgekühlt und überschüss. Silylazid i. Ölpumpenvak. in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle abgezogen. Bei Raumtemp. tritt spontane, vollständige Kristallisation des leicht bräunlichen Rohproduktes ein. Dest. über eine Kurzwegdestillationsbrücke mit Luftkühlung ergibt 32.4 g (96%) einer farblosen kristallinen Masse vom Sdp. 102–105°C/0.01 Torr und Schmp. 65°C.

IR (KBr): 2970 m (Sch), 2940 m, 2890 m, 2810 s (Sch), 1454 s, 1435 m (Sch), 1416 m, 1310 sst (b), 1278 sst (b), 1252 st, 1233 sst, 1180 m, 1036 s, 1010 s, 990 m, 930 m, 911 s, 852 sst, 823 sst, 772 s, 746 st, 732 st, 704 m, 666 m, 638 m, 546 m, 460 s (Sch), 444 m, 416 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = \pm 0.00$ ppm (s, SiCH_3), -1.38 (d, $J = 12.3$ Hz, PCH_3), -1.57 bis -1.98 (m, CH_2). — ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -5.6$ ppm (s). — MS (70 eV, Probestemp. 45°C, Ionenquellentemp. 230°C). Sämtliche Fragment-Ionen $\geq 5\%$ relativer Intensität werden angegeben. $m/e = 338$ (1%, M^+), 323 (27%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 235 [8%, $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)_2$], 220 [8%, $\text{CH}_3\text{P}(\text{NSi}(\text{CH}_3)_3)_2$], 189 (100%), 178 (94%), 174 (9%), 160 (9%), 154 (6%), 148 (9%), 134 (5%), 118 (6%), 73 [18%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 59 (5%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ (338.6) Ber. C 46.12 H 10.72 N 8.27 P 18.30 Si 16.59

Gef. C 45.86 H 10.92 N 8.52 P 18.50 Si 16.41

Mol.-Masse 311 (kryoskop. in Benzol), s. a. MS

1,3-Bis[dimethyl(1λ⁴,3λ⁴,5,2,4,6-trithiatiazin-1-ylimino)phosphoranyl]propan (6): 13.6 g (40.0 mmol) **5** in 50 ml Methylenchlorid werden bei 35–40°C unter Rühren innerhalb von 24 h portionsweise mit 14.7 g (80.0 mmol) S₄N₄ versetzt. Die tiefrote Emulsion verfestigt sich bei 2- bis 3 tägigem Nachrühren (Raumtemp.) teilweise. Abfiltrieren durch eine Umkehrfritte ergibt 16.4 g (88%) pulvrig-rotes, IR-spektroskopisch reines Rohprodukt. Durch Umkristallisation aus viel siedendem Acetonitril bis zu 80°C Badtemp. können hieraus 12.9 g (69%) analysenreines **6** in Form einer tiefroten Kristallmasse gewonnen werden. Hierbei ist zu beachten, daß **6** zur Auflösung nur kurzzeitig in heißem CH₃CN digeriert werden darf, da sonst schon merkliche Zersetzung eintritt. Schmp.-Verhalten: Gut ausgebildete Kristalle von **6** zersetzen sich wie **2b** und **c** (s. Tab.) zu einer hochvioletten Schmelze. Während jedoch ein kurzzeitiges Erhitzen von **2b** und **c** bis zu 10°C über den Zers.-P. gefahrlos verlief, trat im Verlaufe einer ESR-spektroskopisch verfolgten, thermischen Zersetzung von **6** bei ca. 120°C eine heftige Explosion ein. Ein Erwärmen in Substanz sollte deshalb nur unter Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden, denn der hohe SN-Gehalt der Verbindungen kann – wie beim Tetraschwefeltetranitrid – zu schlagartiger Zersetzung führen.

IR (KBr): 2970 s, 2940 s, 2905 s, 1446 s, 1423 s (Sch), 1410 s, 1392 s, 1385 s (Sch), 1353 s, 1305 m, 1296 m, 1286 m, 1252 s, 1238 m, 1116 sst (b), 1106 sst (b), 1038 s, 990 m (Sch), 975 st, 960 st, 940 st, 910 st, 874 m, 860 m, 828 s, 777 s, 763 s, 749 s, 732 st, 692 s, 673 s, 638 s, 616 s, 604 s, 501 m, 449 s cm⁻¹. – MS (70 eV, Probertemp. ca. 100°C): Spektrum des leichter verdampfbaren Disulfids mit starkem *m/e* = 228 [(CH₃)₂P(S)–[CH₂]₃–P(S)(CH₃)₂], 93 [(CH₃)₂PS] durch Zersetzung, außerdem intensitätsschwaches Fragment-Ion *m/e* = 302 (vermutlich M⁺–S₃N₅). S. a. Erläuterung unter MS von **2a**. – ESR: **6** weist schon als Festsubstanz ein schwaches Singulett mit dem *g*-Faktor des Diphenylpikrylhydrazyls auf, das unter diesen Aufnahmebedingungen wegen des Anisotropie-Effektes nicht weiter aufgelöst ist. In der beginnenden Schmelze kann das übliche Quintett-Signal registriert werden.

Spektroskopische Untersuchung der Austauschreaktionen am Cyclotri(thiazen)-System: Eine gesättigte CH₂Cl₂-Lösung von **2b** bzw. **c** wird im NMR-Röhrchen mit einer nahezu äquimolaren Menge Iminophosphoran **1a** oder **b** nach Gl. 4a, b bzw. **c** versetzt und die Austauschreaktionen am Anwachsen der neu entstehenden bzw. der Verkleinerung der ursprünglichen Absorptionen ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Wird keine Veränderung in den relativen Peakintensitäten mehr beobachtet (max. 5 d), ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Das Flächenverhältnis der Signale erlaubt eine Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten. Diese kann jedoch nur größenordnungsmäßig ermittelt werden, da

1. die Integration der Peaks durch das hohe Signal/Rausch-Verhältnis der relativ unempfindlichen ³¹P-Kernresonanz mit einem großen Fehler behaftet ist und
2. der Proportionalitätsfaktor zwischen Phosphorkonzentration und Fläche des Absorptionssignales durch die angewandte Synchron-Sweep-Entkopplung etwas von der Art des Moleküls abhängt, in dem das P-Atom gebunden ist.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung (Rückreaktion nach Gl. 4c) wird analog verfahren. Hierzu zogen wir jedoch die weitaus empfindlichere Protonenresonanz heran. **1c** und **2b** werden im ungefähren Mol-Verhältnis von 3:1 genau eingewogen, in wenig Dideuteriodichlormethan gelöst und der momentane Grad der Umsetzung – zunächst alle ½ h, später in größeren Zeitabständen – aus dem Integrationsverhältnis der deutlich getrennten *P*-Methyl-Signale des eingesetzten **2b** und gebildeten **1b** ermittelt. Wird nach Lit.²³⁾ der natürliche Logarithmus des Quotienten aus Anfangskonzentrationen und ihrer zeitlichen Abnahme als

²³⁾ A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chem. Reaktionen, S. 16, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Funktion der Reaktionszeit aufgetragen, so erhält man zunächst eine Gerade, die sich im Maße einer wirksamen Rückreaktion allmählich asymptotisch einer zur Zeitachse Parallelen nähert. Dieses Diagramm charakterisiert eine Reaktion 2. Ordnung, die in bezug auf jeden der Ausgangsstoffe (**2b**, **1c**) von 1. Ordnung ist und einem beobachtbaren Gleichgewicht zustrebt. Die aus dem endgültigen Flächenverhältnis der erwähnten *P*-Methyl-Signale $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch gewonnene Gleichgewichtskonstante ($K_{\text{Rück}}^{(4c)} = 0.11$) stimmt mit dem Kehrwert der $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch abgeschätzten (Hinreaktion!) größenordnungsmäßig überein.

N-(Dimethylaminothio)-*N'*-(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid (**7**) durch Abbau von **2b**: 11.5 g (32.5 mmol) **2b** und 7.61 g (65 mmol) *N*-(Trimethylsilyl)dimethylamin werden in ca. 20 ml CH_2Cl_2 3 d bei Raumtemp. gerührt. Mit fortschreitender Umsetzung tritt eine leichte Aufhellung der zunächst dunkelroten Lösung ein. Anschließend wird zunächst bei Normaldruck bis zu einer Badtemp. von 90°C das Lösungsmittel weitgehend über eine kurze Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und zieht i. Ölpumpenvak. bei langsamer Temperaturerhöhung bis ca. 50°C die leichter flüchtigen Nebenprodukte in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle. Hierbei kondensiert eine geringe Menge **7** mit über. Fraktionierte Destillation bis zu einer Badtemp. von 80°C ergeben 4.2 g (62%, bez. auf abspaltbare S_2N_2 -Struktureinheiten im Cyclothiazin-System) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch reines **7** vom Sdp. $41-43^\circ\text{C}/0.1$ Torr. Eine ^1H - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Untersuchung des verbleibenden tiefroten Dest.-Sumpfes zeigt, daß dieser weitgehend aus **1b** besteht, das bei den gewählten Temperaturbedingungen nicht mit übergeht.

Kombinierte GC-MS-Auftrennung sowie Identifizierung der Nebenprodukte: Da die geringe Menge Kühlfallen-Kondensat destillativ nicht in ihre Komponenten zerlegbar war, wurde sie einer GC-MS-Untersuchung unterworfen. Optimale Auftrennung erhielten wir auf einer 3 m langen Säule (Durchmesser 4 mm), die mit 10% Silikongummi (Typ SE 30) auf Chromosorb PDCMS 60–80 mesh belegt war. Als Trägergas wurde nachgereinigtes He mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 ml/min verwandt, das durch einen Becker-Ryhage-Separator vor dem Eintritt in die Ionenquelle des Massenspektrometers weitgehend abgetrennt wurde. Um die Substanzen vor einer möglichen Zersetzung während der chromatographischen Auftrennung zu schützen, wählten wir folgendes Temperaturprogramm: isotherm, 10 min bei 80°C , dann mit einer Temperatursteigerungsrate von $12^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 120°C . Wird diese Ofentemp. überschritten, ist schon eine merkliche Verbreiterung des letzten Peaks (**7**) zu beobachten. Bei dem von uns benutzten Verfahren der direkten Kopplung fungierte das Massenspektrometer als GC-Detektor. Die Abb. gibt das Totalionenstrom-Chromatogramm der Kühlfallenkomponenten wieder. In der Reihenfolge zunehmender Retentionszeiten ließen sich folgende Nebenprodukte durch ihre Massenspektren identifizieren und zusätzlich durch Vergleich der gemessenen Daten (GC-Retention, MS-Fragmentierung, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) mit authentischen Proben sichern.

1) *Hexamethyldisiloxan*: Sdp.²⁴⁾ 100°C (entsteht durch unvermeidbare Hydrolyse der *N*-silylierten Verbindungen). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.06$ ppm (s, SiCH_3). — MS (70 eV): $m/e = 152$ (<1%, M^+), 147 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 131 (5%), 73 [11%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 59 (5%), 45 (5%).

2) *Bis(dimethylamino)sulfan* (**9**): Sdp.¹⁹⁾ $35^\circ\text{C}/14$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -2.98$ ppm (s, NCH_3). — MS (70 eV): $m/e = 120$ (100%, M^+), 105 (5%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 76 [98%, $(\text{CH}_3)_2\text{NS}$], 62 [10%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$], 61, (16%, CH_3NS), 44 [57%, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 43 (18%), 42 (48%).

²⁴⁾ W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, S. 216, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

3) *N-Methyl-N'-(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid* (8): (konnte nicht zusätzlich durch Vergleich mit authent. Probe gesichert werden, da Monoorganylmonosilylschwefeldiimide unseres Wissens unbekannt sind). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -3.40$ ppm (s, NCH_3), -0.23 (s, SiCH_3). Diese Daten sind unsicher, da sie sich entsprechend der im Kühlfallenkondensat nach der Abb. zu erwartenden geringfügigen Substanzmenge auf einen kleinen Nebenpeak im Protonenspektrum (*N*-Methylbereich) beziehen. — MS (70 eV): $m/e = 148$ (2%, M^+), 133 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 119 (25%), 105 (25%), 104 (13%), 91 (11%), 89 (13%), 88 (22%), 86 (20%), 74 (27%), 73 [29%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 59 (35%), 45 (13%), 43 (22%).

4) *N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid* (3): Sdp.¹⁸⁾ $60^\circ\text{C}/14$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.23$ ppm (s, SiCH_3). Die Signale der *Si*-Methylgruppen von 3 und 7 haben die gleiche Lage. Somit kann 3 im Gemisch mit 7 nur an einer Erhöhung des $\text{SiCH}_3/\text{NCH}_3$ -Integrationsverhältnisses über den theor. Wert von $3/2$ erkannt werden. — MS (70 eV): $m/e = 206$ (13%, M^+), 191 (100%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 177 (13%), 146 (9%), 130 (15%), 100 (8%), 73 [24%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 59 (5%).

5) *Bis(dimethylamino)disulfan* (10): Sdp.²⁰⁾ $83^\circ\text{C}/22$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -2.60$ ppm (s, NCH_3). — MS (70 eV): $m/e = 152$ (3%, M^+), 120 (69%, $\text{M}^+ - \text{S}$), 108 [5%, $(\text{CH}_3)_2\text{NS}_2$], 76 [85%, $(\text{CH}_3)_2\text{NS}$], 62 [5%, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$], 61 (10%, CH_3NS), 58 (5%), 44 [100%, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 43 (54%), 42 (100%).

Die beiden Aminosulfane 9 und 10 lassen sich demnach nicht nur durch GC auf Grund ihrer stark differierenden Retentionszeiten, sondern auch massenspektrometrisch bei analoger Fragmentierung an Hand ihrer relativen Ionenintensitäten unterscheiden.

6) *N-(Dimethylaminothio)-N'-(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid* (7): Sdp. $42^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Lit.⁸⁾: $29^\circ\text{C}/0.01$ Torr). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.23$ ppm (s, SiCH_3), -2.88 (s, NCH_3). — MS (70 eV): $m/e = 209$ (30%, M^+), 166 [25%, $(\text{CH}_3)_2\text{NS}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 165 [7%, $\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 163 (18%, $\text{M}^+ - \text{SN}$), 120 (22%), 119 (20%), 102 (10%), 76 [11%, $(\text{CH}_3)_2\text{NS}$], 75 (11%), 73 [100%, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 59 (7%), 45 (13%), 44 [29%, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$], 43 (13%), 42 (13%). Sämtliche Fragment-Ionen $\geq 5\%$, bezogen auf den Basispeak (100%), sind angegeben; die relativen Signalintensitäten sind mit einem hohen Fehler behaftet, da die kontinuierliche Probenzuführung eine ständige Änderung der Substanzkonzentration in der Ionenquelle entsprechend der Form des GC-Peaks bedingt und die Verzerrung des Spektrums nicht durch gleichzeitige Registrierung und Normierung auf konstanten Totalionenstrom korrigiert werden konnte.

7 aus *Tetraschwefeltetranitrid*: Der Abbau von S_4N_4 wurde weitgehend nach der Vorschrift in l. c.⁸⁾ durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Reaktionsuntersuchung hielten wir die Methylenchlorid-Lösung jedoch zusätzlich noch 12 h unter Rückfluß, um eine weitgehende Umsetzung des disilylierten Trischwefeltetranitrids 4 mit dem Aminosulfan 9 schon vor der eigentlichen Destillation zu gewährleisten. Entsprechend der Aufarbeitung beim Cyclotri(thiazien)-Abbau wurde CH_2Cl_2 bei Normaldruck abdestilliert, die leichter flüchtigen Produkte wurden i. Ölpumpenvak. in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle ausgefroren und 7 anschließend rektifiziert. Der Dest.-Sumpf wurde mit wenig Äther digeriert und die anfallende Festsubstanz abgefrittet. Sie besteht weitgehend aus unumgesetztem S_4N_4 , in dem massenspektrometrisch durch fraktionierte Verdampfung im Direktinlaß Spuren von 4 nachgewiesen werden konnten. In 3 Versuchen ließen sich bei einem Molverhältnis $\text{S}_4\text{N}_4/(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ wie 1:2 bis zu $1/10$ der eingesetzten Tetraschwefeltetranitrid-Menge zurückgewinnen. Eine GC-MS-Untersuchung des Kühlfallenkondensats ergab die gleiche qualitative Zusammensetzung der Substanzmischung wie beim Cyclotri(thiazien)-Abbau.

[216/74]