

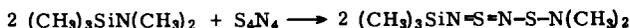
Notiz über die Darstellung von *N*-Sulfinylverbindungen aus $S(NSO)_2$

Herbert W. Roesky* und Wolfgang Schaper

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt a. M.,
D-6000 Frankfurt a. M. 50, Niederurseler Hang

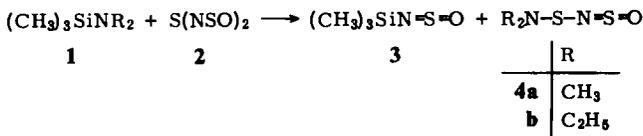
Eingegangen am 11. April 1974

In einer Reihe von Arbeiten¹⁻³⁾ konnten wir zeigen, daß S_4N_4 oder $S_3N_2Cl_2$ für Einschleibungsreaktionen geeignet ist. Besonders interessante Reaktionsprodukte entstanden bei der Spaltung der Zinn-Stickstoff- oder der Silicium-Stickstoff-Bindung. Beispielsweise reagiert *N*-(Trimethylsilyl)dimethylamin mit S_4N_4 folgendermaßen:



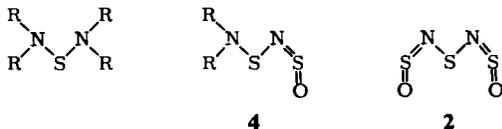
Diesen Reaktionsablauf deuteten wir so, daß das Stickstoffatom des Trimethylsilylamins nucleophil ein Schwefelatom des S_4N_4 -Rings angreift und gleichzeitig die Silicium-Stickstoff-Bindung elektrophil gespalten wird.

Es erschien deshalb vielversprechend, auch nicht cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber Silicium-Stickstoff-Verbindungen zu untersuchen. Dazu haben wir *N*-(Trimethylsilyl)dialkylamine **1** und *N,N'*-Disulfinylsulfoxyssäurediamid (**2**), hergestellt aus Ammoniak und Thionylchlorid⁴⁾, in Methylenechlorid umgesetzt.



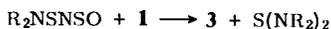
Als Nebenprodukte treten S_4N_4 , $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ und $(CH_3)_3SiNSNSNR_2$ auf. Die Ausbeute beträgt an **4a** 38 und **4b** 34%. **4a** und **4b** sind intensiv gelbe Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen.

Sie sind wenig hydrolysenempfindlich und lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln, wie Methylenechlorid, Äther oder Aceton. Sie stellen das Mittelglied zwischen den lange bekannten Sulfoxyssäurediamiden und **2**⁵⁾ dar.



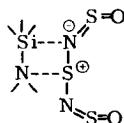
- 1) H. W. Roesky und M. Dietl, *Angew. Chem.* **85**, 453 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 424 (1973).
- 2) H. W. Roesky und H. Wiezer, *Angew. Chem.* **85**, 722 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 674 (1973).
- 3) H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* **107**, 3186 (1974).
- 4) M. Goehring und J. Heinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **272**, 297 (1953); D. A. Armitage und A. W. Sinden, *Inorg. Chem.* **11**, 1151 (1972).
- 5) J. Weiß, *Z. Naturforsch.* **16B**, 477 (1961).

Aber auch von Abkömmlingen mit Alkyl- oder Arylsubstituenten haben wir sehr spärliche Kenntnisse. Bekannt sind beispielsweise CF_3SNSO ⁶⁾ und Ar-SNSO ⁷⁾. Mit weiterem Silylamin erfolgt Substitution der zweiten Sulfinylaminogruppe und man erhält die entsprechenden Schwefeldiamine.



4

Den Reaktionsablauf kann man wie beim S_4N_4 deuten: zunächst greift das Stickstoffatom des Silylamins das Schwefelatom von **2** nucleophil an und es kommt zu einer nucleophilen Substitution einer Sulfinylaminogruppe am Siliciumatom.



4a und **4b** konnten anhand ihrer Massenspektren eindeutig charakterisiert werden. Man findet die Molekülionen mit einer relativen Intensität von 30 und 62%.

Aus den IR-Spektren werden die Banden bei 1186 und 1182 cm^{-1} den $\nu_{\text{as}}(\text{NSO})$ -Schwingungen zugeordnet. Sie liegen um etwa 60 cm^{-1} nach niederen Frequenzen verschoben im Vergleich zu aliphatischen *N*-Sulfinylaminen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Alle Versuche werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrophotometer 157, die NMR-Spektren im Variangerät A 56/60 und die Massenspektren mit dem Varian CH-7-Massenspektrometer aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 0.05 mol $\text{S}(\text{NSO})_2$ (**2**) in 100 ml getrocknetem CH_2Cl_2 läßt man unter Rückfluß 0.05 mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ so zutropfen, daß das Methylenchlorid gerade siedet. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abgezogen, der entstandene Feststoff (S_4N_4) abfiltriert und die Flüssigkeit unter reduziertem Druck fraktioniert destilliert.

N,N-Dimethyl-*N'*-sulfinylsulfoxylsäureamid (**4a**): Sdp. 48–50°/12 Torr. — IR (Film): 2940 st, 2880 st, 2790 s, 1473 m, 1450 st, 1255 s, 1186 sst, 1143 m, 1042 m, 968 sst, 625 cm^{-1} st. — NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -2.83$ ppm. — MS (70 eV): *m/e*: M 138 (30%), $(\text{CH}_3)_2\text{NS}$ 76 (77%), CH_3NSN 75 (100%), $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 44 (88%), $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$ 42 (80%).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}_2$ (138.2) Ber. C 17.38 H 4.38 N 20.27 S 46.40

Gef. C 17.4 H 4.4 N 20.4 S 46.5

⁶⁾ E. C. Stump, *Inorg. Chem.* **3**, 610 (1964).

⁷⁾ G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla und A. Trede, *Angew. Chem.* **74**, 135 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 89 (1962).

N,N-Diäthyl-*N'*-sulfinylsulfoxyssäureamid (**4b**): Sdp. 28–30° C/0.01 Torr. — IR (Film): 2950 st, 2910 m, 2840 m, 1458 m, 1442 m, 1378 st, 1362 s, 1339 s, 1182 sst, 1168 st, 1110 s, 1084 m, 1061 st, 1037 st, 918 st, 795 cm⁻¹ m. — NMR (CH₂Cl₂): δCH₃ = -1.21 ppm, δCH₂ = -3.17 ppm, *J*_{H-H} = 7.2 Hz. — MS (70eV): *m/e*: M 166 (62%), C₃H₇NSNSO 151 (39%), (C₂H₅)₂NS 104 (84%), (CH₃)₂NS 76 (71%), (C₂H₅)N 72 (85%), C₃H₆N 56 (100%).

C₄H₁₀N₂OS₂ (166.3) Ber. C 28.90 H 6.06 N 16.85 O 9.62 S 38.57

Gef. C 28.8 H 6.0 N 16.8 O 9.9 S 39.0

[148/74]