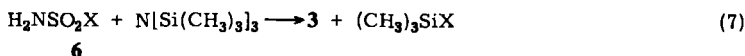
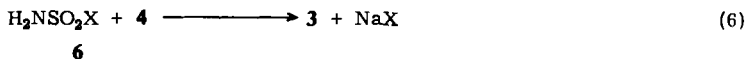
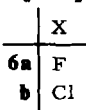
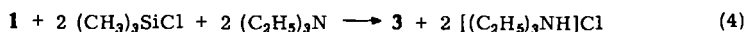
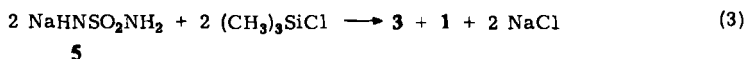
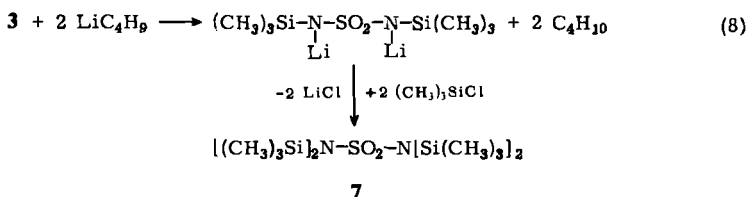


Wie unsere Versuche weiter zeigten, ist die Bildungstendenz des symmetrisch disubstituierten **3** so groß, daß sich weder das monosubstituierte noch das unsymmetrisch di- und trisubstituierte Sulfamid-Derivat gewinnen lassen. **3** entsteht nämlich auch bei Umsetzung von **5** mit einem mol Trimethylchlorsilan neben **1**, bei der Einwirkung von 1, 2 oder 3 mol Trimethylchlorsilan/Triäthylamin auf Sulfamid (**1**) und bei den Reaktionen der Amidoschwefelsäurehalogenide **6a, b** mit Hexamethyldisilazan (**2**), Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid (**4**) oder Tris(trimethylsilyl)amin.

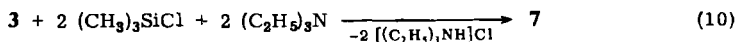
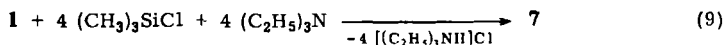


Von allen angeführten Reaktionen zur Darstellung von **3** hat sich die Umsetzung von Sulfamid (**1**) mit Hexamethyldisilazan (**2**) im Lösungsmittel Benzol als besonders günstig erwiesen. Kocht man 50 mmol beider Substanzen in 50 ml absol. Benzol 10 h unter Rückfluß, so fällt **3** beim Erkalten quantitativ in Form langer farbloser Spieße aus.

Die Darstellung des *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamids (**7**) gelang zunächst nach Metallierung von **3** mit Butyllithium oder **4** und anschließender Umsetzung des Lithium(Natrium)-Salzes mit Trimethylchlorsilan.

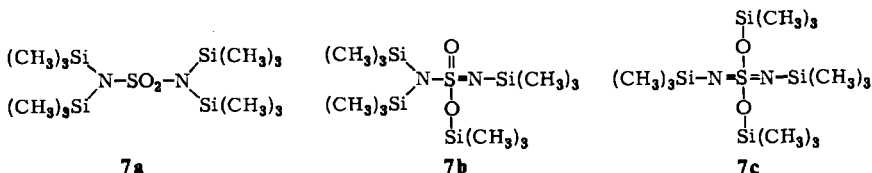


Einfacher kann **7** entweder durch Reaktion von **1** mit 4 mol Trimethylchlorsilan/Triäthylamin oder von **3** mit 2 mol Trimethylchlorsilan/Triäthylamin gewonnen werden.

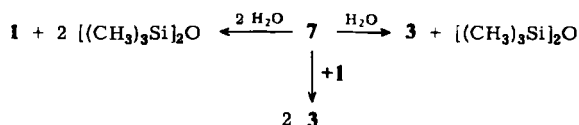


7 ist eine wasserklare Flüssigkeit, die in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Identifizierung erfolgte durch Elementaranalyse, kryoskopische Mol.-Masse-Bestimmung und IR- und MS-Untersuchungen. Wider Erwarten lieferten ¹H-NMR-

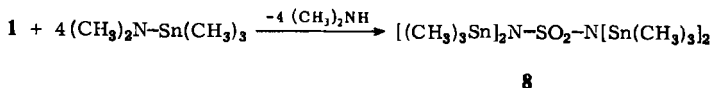
Messungen jedoch nicht das erwartete Singulett für 4 äquivalente $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen, sondern je nach Lösungsmittel eine unterschiedliche Anzahl von Signalen, die teilweise überlagert sind. Sie fallen erst bei $+140^\circ\text{C}$ zu einem deutlich verbreiterten Signal zusammen. ^{13}C -NMR-Untersuchungen in Deuterioaceton ergaben aufgrund der größeren Verschiebungen in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie vier getrennte Signale. Aufgrund dieser Befunde halten wir es für denkbar, daß neben der Struktur **7a** auch die Strukturen **7b** und **7c** im Gemisch vorliegen. Die noch nicht restlos deutbaren NMR-Untersuchungen werden fortgesetzt.



7 reagiert mit 1 mol Wasser zu **3** und Hexamethyldisiloxan, mit 2 mol Wasser zu **1** und 2 mol Hexamethyldisiloxan. Mit **1** entstehen 2 mol **3**.



Das *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylstannyl)sulfamid läßt sich nicht nach den oben beschriebenen Verfahren herstellen. Jedoch reagiert *N,N*-Dimethyl(trimethylstannyl)amin glatt mit **1** zu *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylstannyl)sulfamid (**8**).



8 ist eine farblose kristalline Substanz, die in gängigen organischen Lösungsmitteln löslich ist und von Spuren Feuchtigkeit sofort hydrolysiert wird. Ihre Struktur konnte durch Elementaranalyse sowie IR-, NMR- und massenspektroskopisch gesichert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigt sich im Unterschied zu **7** erwartungsgemäß ein Signal für vier äquivalente $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppen.

Experimenteller Teil

IR: IR-Spektrometer Typ 325 der Firma Perkin-Elmer. Die Aufnahmen erfolgten in vortrocknetem Kaliumbromid als Preßlinge und in CCl_4 -Lösung zwischen Natriumchloridplatten. — ^1H -NMR: NMR-Spektrometer Typ A 56/60 der Firma Varian Associates mit Tetramethylsilan als innerem Standard. — ^{13}C -NMR: NMR-Spektrometer Typ CFT-20 der Firma Varian Associates. — MS: Typ 9000 S der Firma LKB Produkter im Direkteinlaß nach der Ionenstoßmethode.

Ausgangsmaterialien: Sämtliche Substanzen wurden unter Argonatmosphäre in vorher getrockneten Glasapparaturen gehandhabt. Sulfamid³⁾, Amidosulfonsäurechlorid⁴⁾, Amidosulfonsäurefluorid⁵⁾, Tris(trimethylsilyl)amin⁶⁾, Hexamethyldisilazan⁶⁾, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid⁷⁾ und *N,N*-Dimethyl(trimethylstannyl)amin⁸⁾ stellten wir nach Literaturvorschriften her.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)sulfamid (3)

a) Aus Sulfamid (1) und Hexamethyldisilazan (2): 4.8 g (50 mmol) 1 werden mit 8.1 g (50 mmol) 2 in 50 ml absol. Benzol 10 h unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten der Lösung fallen feine lange Nadeln aus, die über eine geschlossene Fritte abgesaugt und getrocknet werden. Ausb. 11.8 g (98%). Schmp. 105°C (Lit.¹⁾: 104–105°C).

¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = -0.21$ ppm. – ¹³C-NMR ((CD₃)₂CO): $\delta = -3.5$ ppm. – IR (KBr): 3265 sst; 2960 m; 1375 st; 1260 sst; 1247 sst; 1142 st; 940 st; 845 sst; 600 cm⁻¹ m.

b) Aus 1 und Trimethylchlorsilan in Gegenwart einer Hilfsbase: 4.8 g (0.05 mol) 1 und 10.8 g (0.1 mol) Trimethylchlorsilan werden in 150 ml absol. Äther vorgelegt. Dazu tropft man unter Rühren bei 0–5°C 10.1 g (0.1 mol) Triäthylamin, wobei ein farbloser voluminöser Niederschlag von Triäthylammoniumchlorid ausfällt. Nach dem Zutropfen wird noch 2 h weiter gerührt, der Niederschlag über eine geschlossene Fritte abgesaugt und die Ätherphase i. Vak. eingengt. Es bleibt eine farblose kristalline Substanz zurück, die i. Ölpumpenvak. sublimiert werden kann. Ausb. 11.07 g (92%).

Mononatriumsalz des Sulfamids (5): 4.8 g (50 mmol) 1 und 9.2 g (50 mmol) 4 werden in 100 ml absol. Benzol auf 80–90°C erhitzt. Nach etwa 2 h trübt sich die Lösung, und ein Niederschlag beginnt auszufallen. Nach weiteren 5 h Kochen unter Rückfluß wird der Niederschlag über eine Fritte abgetrennt und getrocknet. Ausb. quantitativ. Die physikalischen Daten stimmen mit einem nach Lit.⁹⁾ hergestellten Präparat überein.

Umsetzung von 5 mit Trimethylchlorsilan: Zu 5.9 g (50 mmol) 5 in 50 ml Benzol werden 5.4 g (50 mmol) Trimethylchlorsilan getropft. Dabei tritt leichte Erwärmung auf. Nach dem Zutropfen wird die Lösung zur Vervollständigung der Reaktion kurz auf 80°C erwärmt. Nach dem Abkühlen saugt man das Natriumchlorid ab und engt die Lösung ein. Aus dem hellbraunen Niederschlag läßt sich 3 heraussublimieren. Der Sublimationsrückstand erweist sich als 1.

Umsetzung der Amidosulfonsäurehalogenide 6a, b mit den Silylaminen 2, 4 und Tris(trimethylsilyl)amin

a) 0.1 mol 6a,b in 50 ml absol. Benzol werden tropfenweise zu 16.1 g (0.1 mol) 2 und 10.1 g (0.1 mol) Triäthylamin in 100 ml absol. Benzol gegeben. Unter Erwärmen fällt Triäthylammoniumsalz aus. Nach dem Abtrennen des Niederschlages wird die benzolische Lösung i. Vak. eingengt, dabei bleibt 3 zurück.

b) Bei Verwendung von 4 trennt man an Stelle von Triäthylammoniumchlorid(-fluorid) Natriumhalogenid ab und arbeitet, wie unter a) beschrieben, auf.

c) Setzt man Tris(trimethylsilyl)amin als Silylierungsreagenz ein, so zieht man das entstehende Trimethylchlorsilan mit dem Lösungsmittel ab und erhält dann sofort 3. Die Ausbeuten bei den Verfahren a)–c) liegen zwischen 60 und 70% und damit wesentlich unter den anderen Verfahren.

³⁾ Lit.²⁾, S. 713.

⁴⁾ R. Appel und G. Berger, Chem. Ber. 91, 1339 (1958).

⁵⁾ H. Jonas und D. Voigt, Angew. Chem. 70, 572 (1958).

⁶⁾ C. Krüger und H. Niederprüm, Inorg. Syn. 9, 15 (1966).

⁷⁾ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

⁸⁾ K. Jones und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 1944.

⁹⁾ A. Meuwesen und T. Papenfuß, Z. Anorg. Allg. Chem. 318, 190 (1962).

N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamid (7)

a) 9.6 g (0.1 mol) **1** und 43.4 g (0.4 mol) Trimethylchlorosilan werden in 150 ml absol. Äther vorgelegt. Dazu tropft man unter kräftigem Rühren 40.4 g (0.1 mol) Triäthylamin. Das sofort ausfallende Triäthylammoniumchlorid wird nach 2 h Rühren über eine geschlossene Fritte abgetrennt, die Ätherlösung eingeengt. Es bleibt eine klare, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, die i. Ölpumpenvak. destilliert wird. Ausb. 24.7 g (64%). Sdp.: 57–58°C/0.05 Torr.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = –0.35 ppm; –0.31. – ¹³C-NMR ((CD₃)₂CO): δ = –7.01 ppm; –5.77; –4.33; –4.09. – IR (CCl₄): 2940 sst; 1310 sst; 1240 sst; 1175 sst; 1142 s; 1045 s; 950 st; 900 sst; 830 cm^{–1} sst. – MS (70 eV): *m/e* = 384 (15%, M⁺); 369 (31); 279 (26); 281 (10); 147 (83); 146 (43); 133 (16); 130 (20); 73 (100); 59 (19); 46 (24).

C₁₂H₃₆N₂O₂SSi₄ (384.9) Ber. C 37.45 H 9.42 N 7.27 S 8.33 Si 29.18

Gef. C 37.32 H 9.48 N 7.35 S 8.13 Si 29.18

(Mol.-Masse 381 (kryoskop. in Benzol))

b) Zu 12 g (0.05 mol) **3** in 100 ml absol. Äther läßt man unter Rühren bei –50°C 0.1 mol Butyllithium (als 2.5 M Lösung in n-Heptan) zutropfen. Nach 10 h Rühren tropft man langsam 10.8 g (0.1 mol) Trimethylchlorosilan zu der gerührten Lösung. Im Laufe von 8–10 h fällt Lithiumchlorid aus. Diese Zeit läßt sich verkürzen, wenn man etwa 4 h unter Rückfluß kocht. Der Niederschlag wird über eine geschlossene Fritte abgesaugt, die Ätherphase i. Vak. eingeengt und die zurückbleibende Flüssigkeit i. Ölpumpenvak. destilliert. Sie ist mit der nach a) gewonnenen Verbindung identisch.

N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylstannyl)sulfamid (8): Aus einem Tropftrichter werden unter Rühren 8.3 g (40 mmol) *N,N*-Dimethyl(trimethylstannyl)amin tropfenweise zu 0.96 g (10 mmol) **1** gegeben. Dabei tritt leichte Erwärmung auf. Nach etwa 2 h Rühren wird das Dimethylamin i. Vak abgezogen, es bleibt analysenreines **8** zurück. Ausb. quantitativ, Schmp. 93°C.

¹H-NMR (CD₃CN): δ = –0.36 ppm. – IR (Nujol): 1200 st; 1190 st; 1080 st; 915 sst; 750 sst; 600 s; 535 st; 515 cm^{–1} st. – MS (70 eV): *m/e* = 737 (5%); 572 (100); 407 (36); 393 (13); 329 (30); 276 (35); 185 (22); 165 (30); 135 (9); 93 (11).

C₁₂H₃₆N₂O₂SSn₄ (747.3) Ber. C 19.28 H 4.85 N 3.74 S 4.29

Gef. C 19.43 H 4.98 N 3.73 S 4.27

[426/74]