

Darstellung und Reaktionsverhalten monosilylierter Organylschwefeldiimide¹⁾

Ingo Ruppert, Volker Bastian und Rolf Appel*

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

Eingegangen am 23. Dezember 1974

Organylschwefeldiimide des Typs $R-N=S=N-Si(CH_3)_3$ ($R = \text{Ät, tBu, Ph}$) (**2a, b, c**) können durch Umsetzung der entsprechenden Sulfinylamine $R-NSO$ mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in einem Eintopfverfahren gewonnen werden. Durch Übertragung dieses Synthesepinzips auf die kohlenstoffanaloge Isocyanate $R-NCO$ wird erstmals ein Monoorganylmonosilylcarbodiimid, $R-N=C=N-Si(CH_3)_3$ (**5**, $R = \text{tBu}$), zugänglich. Die thermische Symmetrisierung des Schwefeldiimids **2b** zu $(\text{tBu}-N=)_2S$ (**6**) und $[(CH_3)_3Si-N=]_2S$ (**7**) sowie die Rückreaktion von **6** und **7** zum gemischt substituierten **2b** wird ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und die Gleichgewichtskonstante ermittelt. **2b** wird beim Erwärmen mit Triphenylphosphin langsam zu den Iminophosphoranen $Ph_3P=N-tBu$ und $Ph_3P=N-Si(CH_3)_3$ sowie Phosphinsulfid abgebaut. Mit PF_5 -Ätherat reagiert **2b** unter Halosilan-Kondensation zu dem Sulfazo-fluorosphonium-Salz $[F_2P(-N=S=N-tBu)_2]^+PF_6^-$ (**8**), mit Schwefeldichlorid entsprechend zum kettenförmigen Trischwefeltetranitrid **9**.

Preparation and Reactions of Monosilylated Organylsulfur Diimides¹⁾

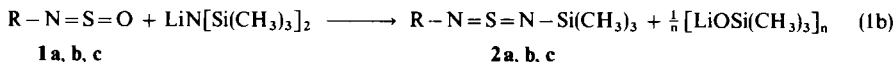
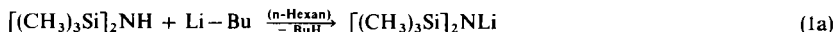
Organylsulfur diimides of the type $R-N=S=N-Si(CH_3)_3$ ($R = \text{Et, tBu, Ph}$) (**2a, b, c**) are obtained by the single stage reaction of sulfinylamines $R-NSO$ with lithium bis(trimethyl)silylamide. Application of this principle to the carbon analogue isocyanate made it possible to prepare a monoorganylmonosilylcarbodiimide $R-N=C=N-Si(CH_3)_3$ (**5**, $R = \text{tBu}$) for the first time. The thermal symmetrization of the sulfur diimide **2b** to $(\text{tBu}-N=)_2S$ (**6**) and $[(CH_3)_3Si-N=]_2S$ (**7**) as well as the reverse reaction of **6** with **7** giving compound **2b** with mixed substitution are studied by means of ¹H n. m. r., and the equilibrium constant is determined. On heating with triphenylphosphine **2b** is degraded slowly to the iminophosphoranes $Ph_3P=N-tBu$ and $Ph_3P=N-Si(CH_3)_3$ and to phosphine sulfide. **2b** undergoes a halosilane condensation with PF_5 -ether adduct to yield the sulfazofluorophosponium salt $[F_2P(-N=S=N-tBu)_2]^+PF_6^-$, with sulfur dichloride **2b** gives the corresponding straight-chain trisulfur tetranitride.

Kürzlich²⁾ berichteten wir über die massenspektrometrische Identifizierung des beim Abbau der Cyclothiazin-Verbindungen S_4N_4 bzw. $CH_3Ph_2P=N-S_3N_3$ mit silyliertem Dimethylamin als Nebenprodukt entstehenden *N*-Methyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimids. Einen präparativen Zugang zu dieser unseres Wissens unbekanntem Verbindungs-kategorie fanden wir jetzt in der Umsetzung der *N*-Sulfinylamine **1a–c** mit dem Li-Salz des

¹⁾ 63. Mittel. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 62. Mittel.: R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. 108, 919 (1975).

²⁾ I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. 107, 3426 (1974).

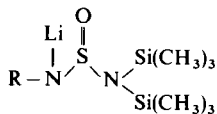
Hexamethyldisilazans. Dazu wird Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (10proz. Überschuß) aus einer äquimolaren Menge Silazan und Butyllithium in *n*-Hexan jeweils frisch hergestellt und ohne Isolierung bei Raumtemperatur mit den flüssigen Thionylaminen **1** in einer Eintropfreaktion umgesetzt.



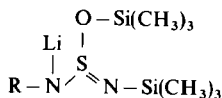
1, 2	a	b	c
R	C_2H_5	tBu	Ph

Die monosilylierten Monoorganylschwefeldiimide **2** lassen sich mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (**2a**) oder durch Destillation (**2b, c**) abtrennen. Es sind gelbgrünliche bis rötliche (**2c**) Flüssigkeiten, die an feuchter Luft unter Siloxan-Abspaltung hydrolysieren und die in sämtlichen aprotischen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Das gemäß Gl. (1b) entstandene Lithium-trimethylsilanolat konnte im Falle der Darstellung des *tert*-Butylderivates **2b** durch Hochvakuum-Sublimation des festen Destillationsrückstandes nachgewiesen und an Hand von Literaturangaben³⁾ IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Sein Massenspektrum zeigt jedoch im Gegensatz zu den von Weiss et al.⁴⁾ durchgeführten Untersuchungen nicht ausschließlich das Vorliegen von maximal hexameren Struktureinheiten ($n = 6$) an, sondern beweist die Existenz auch höher oligomerer Assoziante in der Gasphase. Anders dürfte das Auftreten des relativ intensitätsstarken Fragment-Ions mit einem Masse/Ladungsverhältnis von 635 ($\text{R}_7\text{Li}_6 - 2\text{CH}_3$, mit $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{SiO}$) nicht zu deuten sein.

Die in allen Fällen beobachteten geringen Ausbeuten an **2**, der trotz strengster Absolutbedingungen ¹H-NMR-spektroskopische Nachweis von wechselnden Mengen Siloxan sowie das gleichzeitige Auftreten des symmetrisch disilylierten Schwefeldiimids **7** bei der Darstellung von **2a** bzw. c lassen vermuten, daß Gl. (1b) nur einen der möglichen Zerfallswege des primären Additionskomplexes aus Sulfinylamin und Lithiumhexamethyldisilazan A bzw. seines Umlagerungsproduktes B wiedergibt.



A



B

Wir halten es aber für wenig wahrscheinlich, daß unter den angewendeten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen die Siloxanbildung auf thermische Zersetzung des Lithium-trimethylsilanolates (Zers.-P. $\geq 120^\circ\text{C}$ ³⁾) und die Entstehung von **7** auf eine nachträgliche Symmetrisierung der zunächst entstandenen Monoorganylmonosilylschwefel-

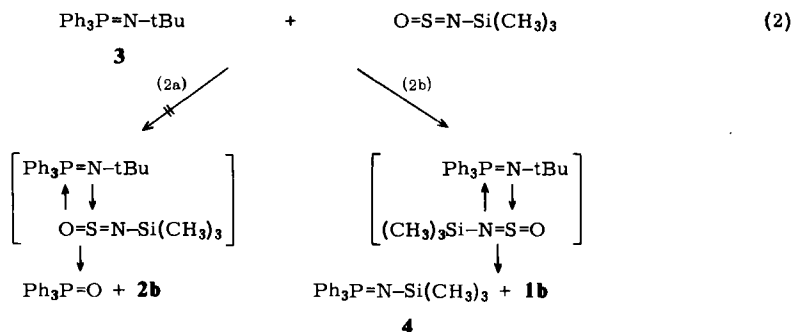
³⁾ H. Schmidbaur, I. A. Perez-Garcia und H. S. Arnold, Z. Anorg. Allg. Chem. **105**, 328 (1964).

⁴⁾ E. Weiss, K. Hoffmann und H. F. Grützmacher, Chem. Ber. **103**, 1190 (1970).

diimide **2** zurückzuführen ist, auch wenn diese Disproportionierung tatsächlich in geringem Umfang abläuft [s. Gl. (6)]. Die Annahme einer reaktiven Zwischenverbindung wie **A** oder **B**, die noch in anderer Weise als nach Gl. (1b) reagieren kann, läßt sich durch weitere Beobachtungen stützen. So konnten *Scherer et al.*⁵⁾ durch Addition von Lithium-alkyl-(trimethylsilyl)amiden an *N*-Sulfinylanilin (**1c**) *N*-Lithium-*N'*-(trimethylsilyl)schwefelsäurediimide, also zu **A** analoge alkylierte Produkte isolieren und chemisch charakterisieren. Im Falle der Darstellung des Phenylderivates **2c** läßt sich nach erfolgter Umsetzung der Komponenten und Abziehen des Lösungsmittels unter schonenden Bedingungen i. Vak. eine farblose Festsubstanz isolieren, die sich erst beim anschließenden Erwärmen zu den angegebenen Produkten zersetzt.

Das auf dem Sauerstoff/Imid-Austausch an Sulfinylaminen beruhende Verfahren zur Synthese der Monoorganylschwefeldiimide **2** wird vor allem durch die Zugänglichkeit⁶⁾ und Beständigkeit⁷⁾ der Thionyl-Verbindungen eingeschränkt. Z. B. gelang es uns bislang weder durch Umsulfinylierung von **1c** mit Methylamin^{8,9)} noch durch die übliche Umsetzung von überschüssigem Amin mit Thionylchlorid, eine ausreichende Menge an *N*-Sulfinylmethylamin zu gewinnen, obgleich dieser Grundtyp der aliphatischen Reihe in der Literatur – allerdings ohne Ausbeuteangaben – hinreichend beschrieben ist. Daher suchten wir nach weiteren Darstellungsmöglichkeiten für die Substanzklasse der monosilylierten Schwefeldiimide.

Versuche, den ylidischen Charakter von *N*-Organyliminophosphoranen in einer „Wittig“-analogen Reaktion mit dem beständigen *N*-Sulfinyl(trimethylsilyl)amin zu nutzen, führten nicht zu den gewünschten Schwefeldiimiden¹⁰⁾.



Statt der erwarteten Phosphinoxid-Abspaltung [Gl. (2a)] erfolgt die Addition des Phosphinimins hier überraschenderweise an der (SN)-Doppelbindung des Sulfinylamins, und es bilden sich in Methylenchlorid bei Raumtemp. das korrespondierende Silyliminophosphoran und **1b**. Diese Transimidierungsreaktion [Gl. (2b)] ist auch auf das *N*-

⁵⁾ O. J. Scherer und P. Hornig, *Angew. Chem.* **78**, 776 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 729 (1966).

⁶⁾ Zusammenfassung: K. Meyer, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XI/2, S. 738, Thieme, Stuttgart 1958.

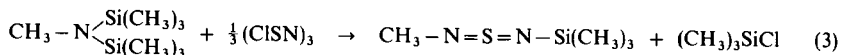
⁷⁾ D. Klamann, C. Sass und M. Zelenka, *Chem. Ber.* **92**, 1910 (1959).

⁸⁾ A. Michaelis und O. Storbeck, *Liebigs Ann. Chem.* **274**, 187 (1893).

⁹⁾ A. B. Burg und H. W. Woodrow, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 219 (1954).

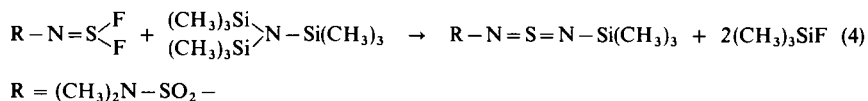
¹⁰⁾ I. Ruppert, Dissertation, Univ. Bonn 1975.

Methyliminotriphenylphosphoran übertragbar, jedoch ließ sich das entsprechende *N*-Sulfinylmethylamin hierbei wiederum nicht abfangen. Auch die kürzlich zur Darstellung von Schwefeldiimiden¹¹⁾ herangezogene Kondensation sekundärer Amine mit Trithiazyltrichlorid konnte nur mit bedingtem Erfolg auf die Schwefeldiimide **2** angewendet werden¹⁰⁾.



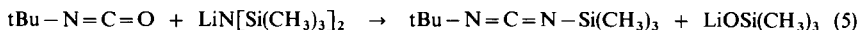
Zwar kondensiert Heptamethyldisilazan mit Trithiazyltrichlorid unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung zum gesuchten *N*-Methyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid, die geringe Ausbeute steht jedoch in keinem Verhältnis zum präparativen Aufwand dieser Darstellungsmethode, besonders der mühsamen Synthese des $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$. Die kürzlich²⁾ angegebenen massen- und vor allem ¹H-NMR-spektroskopischen Kenndaten des methylsubstituierten Grundkörpers konnten auf diesem unabhängigen Wege zusätzlich bestätigt werden.

Ein weiteres Halosilan-Kondensationsverfahren besteht in der Umsetzung des bifunktionellen Difluorsulfuranylideno-Restes mit Tris(trimethylsilyl)amin¹²⁾.



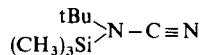
Obwohl es unseres Wissens bislang nur zur gezielten Synthese sulfamoylierter Schwefeldiimide nach Gl. (4) herangezogen wurde, sollte es von allgemeiner Anwendbarkeit sein.

Wir fanden weiter, daß die Imidierungsreaktion mit lithiiertem Hexamethyldisilazan auf Isocyanate, die ein den Sulfinylaminen ähnliches kumuliertes Doppelbindungssystem besitzen, übertragbar ist.



5

tert-Butylisocyanat wird dabei in 56proz. Ausbeute in das entsprechende Monoorganylmonosilylcarbodiimid **5** umgewandelt. Ein zu **5** strukturisomeres *N*-*tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)cyanamid **5'** kann aufgrund der typischen Carbodiimid-Bande bei 2130 cm^{-1} im IR-Spektrum, ein Gleichgewicht (Silylgruppenwanderung) zwischen beiden Formen aus der Anzahl der ¹H- und vor allem der ¹³C-NMR-Signale ausgeschlossen werden.



5'

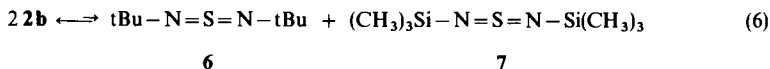
Symmetrisierung

Da bei der Darstellung von **2a** und **c** disilyliertes Schwefeldiimid **7** isoliert werden konnte, untersuchten wir das Verhalten der monosilylierten Monoorganylschwefeldiimide gegenüber thermischer Symmetrisierung. Diese Austauschreaktion kann quantitativ ¹H-NMR-

¹¹⁾ A. Golloch und M. Kuss, Z. Naturforsch. **29B**, 320 (1974).

¹²⁾ R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. **108**, 2340 (1975), nachstehend.

spektroskopisch am bequemsten am Butylderivat verfolgt werden, obwohl gerade hier bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes das entsprechende Schwefeldiimid **7** nicht beobachtet wurde.



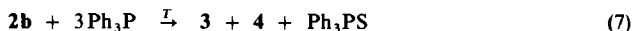
Wird eine geringe Menge **2b** in Substanz auf 150°C erwärmt, so läßt sich nach 18 h eine 6 mol-proz., nach 42 h eine 29 mol-proz. Umsetzung im Sinne von Gl. (6) feststellen.

Der Gleichgewichtszustand ist nach ca. 90 h bei 35 proz. Symmetrisierung erreicht. Die relativen Signalintensitäten der beteiligten Komponenten erfahren bei weiterem Erwärmen keinerlei Änderung. Die in Richtung des Austausches formulierte Gleichgewichtskonstante beträgt $K_{\text{hin}}^{(6)} = 0.07$. Die Untersuchung des Symmetrisierungsverhaltens zeigt also, daß zumindest im Falle der Butylverbindung **2b** eine Reaktion zu den korrespondierenden Diorganylschwefeldiimiden und **7** nur unter drastischen Bedingungen und zudem sehr langsam abläuft und daß das Gleichgewicht stark auf der Seite der monosilylierten Verbindung liegt. Die Gleichgewichtshypothese konnte zusätzlich durch die Rückreaktion nach Gl. (6) gesichert werden: äquimolare Mengen **6** und **7** reagieren unter denselben Temperaturbedingungen zu **2b**. Hierbei stellt sich das gleiche Konzentrationsverhältnis der Äquilibrierungspartner ein.

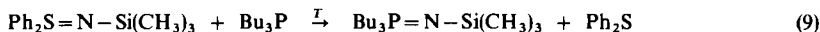
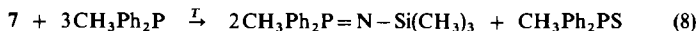
Zur präparativen Darstellung von **2b** ist diese Umkehrreaktion wegen der in diesem Falle dicht beieinanderliegenden Siedepunkte der Ausgangsverbindungen **6** und **7** und des zu isolierenden Produktes **2b** allerdings nicht geeignet.

Abbaureaktion mit Triorganylphosphinen

³¹P-NMR-Spektroskopisch läßt sich gut verfolgen, daß das Schwefeldiimid **2b** in der Hitze mit 3 mol Triphenylphosphin langsam zu den Iminophosphoranen **3** und **4** sowie Phosphinsulfid abgebaut wird.



Diese gegenüber Triorganylphosphinen beobachtete imidierende Eigenschaft vierbindiger, silylierter Schwefelimide scheint von allgemeiner Natur zu sein, wie weitere, gesondert durchgeführte Experimente¹⁰⁾ belegen.

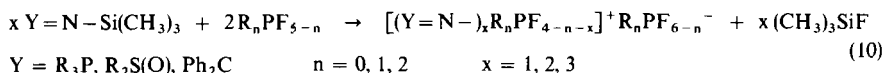


Versuche, die leichter zugänglichen Phosphinimine in Umkehr der Gl. (9) als Imidierungsreagenz niedervalenter Thioverbindungen zur Synthese von Schwefelimidinen heranzuziehen, schlugen fehl.

Halosilan-Kondensation mit Phosphorpentafluorid und Schwefeldichlorid

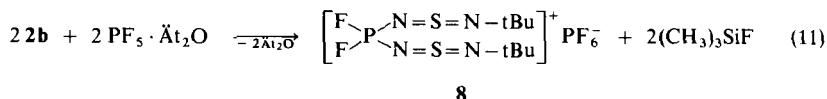
Über die Spaltung der Silicium-Stickstoffbindung¹³⁾ silylierter Element-Imide mit Phosphor(V)-fluoriden als wertvolle Synthesemethode zur Darstellung von Phosphazo- bzw. Sulfazophosphonium-Salzen wurde wiederholt berichtet.

¹³⁾ Zusammenfassung: O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. A3, 281 (1968).



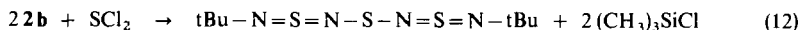
Hierbei zeigen sämtliche eingesetzten Imide, ob vom Phosphor^{14, 15, 16}, sechsbindigen Schwefel¹⁵ oder Kohlenstoff¹⁶ nach Gl. (10) prinzipiell das gleiche Kondensationsverhalten, nämlich Substitution unter Salzbildung. Entsprechend reagieren bifunktionelle Vertreter¹⁷ zu ringförmigen Phosphonium-Kationen. Exzeptionell gegenüber Fluorphosphoranen R_nPF_{5-n} ($n = 0, 1, 2$) verhält sich jedoch das disilylierte Schwefeldiimid **7**. In einem komplexen Reaktionsverlauf werden hierbei neutrale bicyclische Phosphor-trischwefelpentanitrid-Verbindungen $R_nF_{2-n}PN_5S_3$ ($n = 0, 1$) gebildet^{18, 19, 20}.

Daher war es interessant, **2b** als monofunktionelles vierbindiges Schwefeldiimid mit Phosphorptafluorid umzusetzen.



Wie wir fanden, entsteht nach Gl. (11) mit 80proz. Ausbeute das Sulfazo-fluorphosphonium-Salz **8**. Somit zeigt **2b** ein den übrigen Imiden der Gl. (10) analoges Reaktionsverhalten. Die salzartige Struktur des PF_5 -Substitutionsproduktes **8** ergibt sich einerseits aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum, das für die kationisch bzw. anionisch gebundenen Fluoratome jeweils ein durch Wechselwirkung mit den entsprechenden Phosphoratom bedingtes Dublett zeigt. Komplementär dazu zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum ein Triplet für das durch 2 Fluoratome aufgespaltene Phosphoratom des Kations und ein Septett für das Phosphoratom des PF_6^- -Anions. Kopplungsparameter und chemische Verschiebung im Fluor- sowie Phosphorbereich stehen in Übereinstimmung mit den Daten der übrigen Fluorphosphonium-fluorophosphate^{15, 16}.

Die Umsetzung von **2b** mit dem bifunktionellen Schwefeldichlorid führt in glatter Reaktion zum offenkettigen Trischwefeltetranitrid **9**, dessen strukturanaloger disilylierter Vertreter nach dem gleichen Kondensationsverfahren²¹ kürzlich aus **7** erhalten wurde.



Wie im Falle anderer Sulfazen-Heteroatomsequenzen wiederholt beobachtet^{2, 19}, zersetzen sich **8** und **9** unterhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von SN_2^- -Radikalanionen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

¹⁴ W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **385**, 142 (1971).

¹⁵ R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, *Chem. Ber.* **105**, 2492 (1972).

¹⁶ R. Appel und I. Ruppert, *Chem. Ber.* **108**, 589 (1975).

¹⁷ R. Appel und I. Ruppert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 131 (1974).

¹⁸ H. W. Roesky und O. Petersen, *Angew. Chem.* **85**, 413 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).

¹⁹ R. Appel, I. Ruppert, R. Milker und V. Bastian, *Chem. Ber.* **107**, 380 (1974).

²⁰ J. Weiss, I. Ruppert und R. Appel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 329 (1974).

²¹ W. Lidy, W. Sundermeyer und W. Verbeek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 228 (1974).

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen

Die Mikroanalysen führten die Laboratorien I. Beetz, Kronach/Obfr., und F. Pascher, Bonn, durch. Die Zers.-P. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in ausgeheizten, unter Argon beschickten und hiernach abgeschmolzenen Kapillaren mit einer Temperatursteigerungsrate von 1 °C/min bestimmt. — Die IR- und MS-Daten sind beim Autor auf Anfrage erhältlich. IR: Perkin-Elmer Typ 325, Flüssigkeiten wurden als Film auf KBr-Trägern, Preßlinge in nachgetrocknetem KBr vermessen. MS: Modifizierte GC-MS-Einheit Typ 9000 S der Fa. LKB Produkter nach der Elektronenstoßmethode. Während die leichterflüchtigen Substanzen über den analytischen Gaschromatographen (Pye 104) aufgegeben und vermessen wurden, konnten die Massenspektren der schwer verdampfbaren Molekülverbindungen (z. B. **2c** und Lithium-trimethylsilanolat) nur im geheizten Direktinlaßverfahren registriert werden. Spezielle Aufnahmebedingungen werden jeweils vermerkt. — ¹H- und ¹⁹F-NMR: Varian A 56/60 bei Feldsweep und externem Protonen-Lock. — ¹³C-NMR: Varian CFT/20 nach der PFT-Aufnahmetechnik mit Protonenbreitband-Entkopplung und internem Deuterium-Hetero-Lock. — ³¹P-NMR: Jeol C 60/HL, hierbei wurden die Protonen bei Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock nach dem Synchron-Sweep-Verfahren entkoppelt. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonen(60 MHz)- und ¹³C(20 MHz)-Bereich Tetramethylsilan, im Fluor-Gebiet (56.4 MHz) Monofluortrichlormethan sowie extern im Phosphor-Bereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für chem. Verschiebungen zu höheren Feldstärken allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt. — PGC: Pye 105. Zur Reindarstellung von **2a** wurde eine 8 m lange Säule (Durchmesser 10 mm) benutzt, die mit 15% Silicongummi (SE 52) auf Chromosorb P 60/80 mesh belegt war. Als Trägergas wurde nachgereinigtes N₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 120 ml/min bei temperaturprogrammierter Arbeitsweise (70 °C Anfangsisotherme 10 min, 2 °C/min Temperatursteigerung 12.5 min, 95 °C Endisotherme) verwandt und **2a** in einer Elektro-Kühlfalle (Cotrell-Filter-Prinzip, 20 kV) ausgefroren. Pro Zyklus wurden 500 µl Flüssigkeit aufgegeben. — ESR: Gerätetyp und Aufnahmebedingungen s. Lit.²⁾

Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten Sulfinylamine bzw. von Butyllithium sowie der dargestellten Silylimide und des Kondensationsproduktes **8** bedingt die Arbeitsweise unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß²⁾. Zu spektroskopischen Untersuchungen wurden die synthetisierten Präparate in einem mit Argon gefüllten Handschuh-Sack²²⁾ gehandhabt.

Ausgangsmaterialien: *N*-Sulfinyläthylamin (**1a**)⁶⁾, *N*-Sulfinyl-*tert*-butylamin (**1b**)⁵⁾ und *N*-Sulfinylanilin (**1c**)²³⁾ sowie Hexamethyldisilazan²⁴⁾ sind nach bekannten Synthesevorschriften zugänglich. Die spektroskopischen Vergleichspräparate Triphenyl(*tert*-butylimino)phosphoran (**3**)²⁵⁾, Triphenyl(trimethylsilylimino)phosphoran (**4**)²⁶⁾ sowie *N,N'*-Di(*tert*-butyl)schwefeldiimid (**6**)²⁷⁾ und *N,N'*-Diphenylschwefeldiimid²⁷⁾ stellten wir ebenfalls nach Literaturangaben her. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**7**) wurde analog den monosilylierten Schwefeldiimiden aus Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Thionylchlorid bei -78 °C in 77proz. Ausb. gewonnen. Dieses Syntheseverfahren bringt gegenüber der Verwendung des Natrium-hexamethyldisilazans

²²⁾ Instruments for Research and Industry, Cheltenham, Penna., USA.

²³⁾ G. Kresce, 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).

²⁴⁾ H. F. Holtzlaw, *Inorganic Syntheses*, Bd. 8, S. 20, McGraw Hill, New York 1966.

²⁵⁾ H. Zimmer und G. Singh, *J. Org. Chem.* **28**, 483 (1963).

²⁶⁾ L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).

²⁷⁾ G. Kresce und W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79**, 109, und zwar 125 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 149 (1967).

und seiner Isolierung^{28, 21)} vor allem den Vorteil einer zeitsparenden Aufarbeitung durch die Reaktionsführung als „Eintopfreaktion“.

Butyllithium²⁹⁾ in Form einer 20proz. n-Hexan-Lösung und Phosphorpentafluorid-ätherat³⁰⁾ wurden im Handel bezogen, *tert*-Butylisocyanat wurde uns dankenswerterweise von der Fa. Bayer, Leverkusen, überlassen.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der N-Organyl-N'-(trimethylsilyl)schwefeldiimide 2a, b, c und des monosilylierten Carbodiimids 5: Zur Darstellung des Lithium-hexamethylidisilazans werden zunächst bei Raumtemp. (gelinde Wasserkühlung) unter Magnetühren 17.7 g (110 mmol) Hexamethylidisilazan langsam mit 35.2 g einer 20proz. Lösung von Butyllithium (110 mmol) in n-Hexan versetzt. Zu dieser klaren Lösung des Lithium-Salzes werden ebenfalls bei Raumtemp. und unter Magnetühren innerhalb von 2 h 100 mmol frisch dest. *N*-Sulfinylamin **1a** – c bzw. *tert*-Butylisocyanat getropft (leicht exotherme Reaktion). Man läßt ca. 4 h nachrühren und destilliert anschließend unter Normaldruck das Lösungsmittel bei kontinuierlicher Steigerung der Badtemp. bis 120°C über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Wegen der unterschiedlichen Aufarbeitung wird die Isolierung der Produkte im folgenden getrennt beschrieben.

N-Äthyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**2a**): Nach Entfernung des Lösungsmittels werden aus dem restlichen dunkelroten bis schwarzen Rückstand die leicht flüchtigen Anteile langsam i. Wasserstrahlvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (beschildet mit flüssigem N₂, um die Hydrolysewirkung zurückschlagenden Wasserdampfs zu vermeiden) bis zu einer Badtemp. von 150°C abdestilliert. Das Destillat (ca. 4 g) besteht nach ¹H-NMR-spektroskopischer sowie analytischer GC-MS-Untersuchung neben einer Hauptmenge an **2a** aus *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**7**) und Hexamethylidisiloxan. Da sich eine destillative Aufarbeitung der Substanzmischung aufgrund ähnlicher Sdp. und des geringen Flüssigkeitsvolumens als unmöglich erwies, wurde sie unter den angeführten Bedingungen einer präparativ gaschromatographischen Auftrennung unterworfen (Retentionszeiten: [(CH₃)₃Si]₂O < **2a** < **7**). Hierdurch konnten neben 2.1 g **7** 1.5 g (9%) **2a** als leicht grünelbliche Flüssigkeit isoliert werden.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = -0.22 ppm (s, SiCH₃), -1.23 (t, *J*(H-CC-H) = 7.4 Hz, CH₃), -3.85 (q, *J* s. o., CH₂).

C₅H₁₄N₂SSi (162.3) Ber. C 37.00 H 8.69 N 17.26 S 19.75 Si 17.30
Gef. C 37.13 H 8.72 N 17.39 S 19.74 Si 16.80
Mol.-Masse 162 (MS)

N-*tert*-Butyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**2b**): Fraktionierte Destillation des zähflüssigen Rückstandes über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen i. Wasserstrahlvak. ergibt neben einem geringen Vorlauf an n-Hexan und Hexamethylidisiloxan (Kühlfallenkondensat) leicht (ca. 4 Mol-%) mit letzterem verunreinigtes **2b**. Nach Redestillation lassen sich 12.3 g (65%) schwach gelbliches **2b** vom Sdp. 55°C/14 Torr isolieren. Die symmetrisch substituierten Schwefeldiimide **6** bzw. **7** sind als Nebenprodukte nicht nachweisbar.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = -0.19 ppm (s, SiCH₃), -1.46 (s, C(CH₃)₃), -¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.05 ppm (s, SiCH₃), -29.75 (s, C(CH₃)₃), -61.59 (s, C(CH₃)₃).

C₆H₁₈N₂SSi (190.4) Ber. C 44.16 H 9.53 N 14.71 S 16.84 Si 14.75
Gef. C 44.08 H 9.65 N 14.67 S 16.74 Si 14.62
Mol.-Masse 184 (kryoskop. in Benzol), 190 (MS)

Durch praktisch rückstandslose Sublimation einer geringen Menge des blaßgelben, festen Destillationsrückstandes bei 120°C i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe (0.001 Torr) kann

²⁸⁾ O. J. Scherer und R. Wies, Z. Naturforsch. **253**, 1486 (1970).

²⁹⁾ Fa. Merck, Darmstadt.

³⁰⁾ Aldrich Co., Inc., USA.

reines *Lithium-trimethylsilanolat* in Form einer farblosen Kristallmasse isoliert werden, dessen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten³⁾ mit Literaturangaben übereinstimmen. Sein Massenspektrum zeigt jedoch bei ähnlicher Intensitätsverteilung der häufigsten Fragment-Ionen, Bruchstücke mit einem Masse/Ladungsverhältnis > 561 ($[(\text{CH}_3)_3\text{SiOLi}]_6 - \text{CH}_3$), was den spektroskopischen Befunden des Arbeitskreises Weiss et al.⁴⁾ widerspricht.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.05$ ppm (s, SiCH_3). – MS (Direkteinlaßverfahren, 70 eV, Proben-temp. 70–90°C, Ionenquellentemp. 190°C): Sämtliche Fragment-Ionen $\geq 5\%$ relativer Häufigkeit bis zum Masse/Ladungsverhältnis 700 sind erfaßt, jedoch nur diejenigen mit dem Li-Isotop der Masse 7 (93% natürliche Häufigkeit) berücksichtigt. Isotopensignale werden nicht angegeben. Der Übersichtlichkeit halber werden die Ionen in der sonst üblichen Fragmentierungssymbolik charakterisiert, die jedoch in diesem Falle keine Aussage über den eigentlichen Abspaltungsprozess beinhalten soll. $m/e = 635$ (4%, $\text{R}_7\text{Li}_6 - 2\text{CH}_3$), 561 (86, $\text{R}_6\text{Li}_6 - \text{CH}_3$), 443 (6, $\text{R}_3\text{Li}_4 - 2\text{CH}_3$), 369 (100, $\text{R}_4\text{Li}_4 - \text{CH}_3$), 354 (6, $\text{R}_4\text{Li}_4 - 2\text{CH}_3$), 295 (21, R_3Li_4), 251 (6, $\text{R}_3\text{Li}_2 - 2\text{CH}_3$), 177 (79, $\text{R}_2\text{Li}_2 - \text{CH}_3$), 163 (5), 162 (5), 161 (8), 155 (5, $\text{R}_2\text{Li} - 2\text{CH}_3$), 111 (6), 103 (86, RLi_2), 81 (21, $\text{RLi} - \text{CH}_3$), 75 (37, $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$), 45 (6, CH_3SiH_2) mit $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{SiO}$. Somit werden keine Ionen der Zusammensetzung R_nLi_n beobachtet, die den „Molekül-Ionen“ der oligomeren Lithium-silanolate zugeordnet werden könnten. Statt dessen lassen sich in der Reihenfolge abnehmender Intensität hauptsächlich Bruchstücke des Typs $[\text{R}_n\text{Li}_n - \text{CH}_3]^+$ ($n = 1, 2, 4, 6$), $[\text{R}_n\text{Li}_{n+1}]^+$ ($n = 1, 3$) und $[\text{R}_n\text{Li}_{n-1} - 2\text{CH}_3]^+$ ($n = 2, 3, 5, 7$) nachweisen. Die beiden zunächst erwähnten Ionentypen entstehen erwartungsgemäß durch Abspaltung eines Methyl- bzw. Trimethylsiloxy-Restes, der letztere wird von Weiss nicht erwähnt.

N-Phenyl-N'-(trimethylsilyl)schwefeldiimid (2c): Der tief dunkelrote, zähflüssige Destillationsrückstand wird folgendermaßen aufgearbeitet: Langsame, fraktionierte Destillation i. Wasserstrahlvak. bis zu einer Badtemp. von 120°C ergibt nach einem geringen Vorlauf von n-Hexan und Hexamethyldisiloxan 4.10 g (19.9 mmol) **7** vom Sdp. 59°C/14 Torr. Nach Abkühlen des weitgehend festen Sumpfes wird **2c** bei schrittweiser Temperaturerhöhung des Heizbades bis auf 140°C bei 0.1 Torr in eine Vorlage destilliert. Da hierbei eine orangefarbene bis rote Festschubstanz in die Vigreux-Kolonnen sublimiert, muß diese, um eine Verstopfung zu vermeiden, einen möglichst großen Innendurchmesser haben. Durch Redestillation des Rohproduktes lassen sich 5.50 g (26%) **2c** vom Sdp. 47°C/0.05 Torr als rötliche viskose Flüssigkeit isolieren. Im Destillationsrückstand kann massenspektrometrisch durch Vergleich mit einer authent. Probe²⁷⁾ *N,N'*-Diphenylschwefeldiimid nachgewiesen werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.21$ ppm (s, SiCH_3), -7.07 bis -7.78 (m, Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.07$ ppm (s, SiCH_3), -124.51 (s, *o*-C-Ph), -126.85 (s, *p*-C-Ph), -128.81 (s, *m*-C-Ph), -145.41 (s, CN). Die Zuordnung der ^{13}C -Signale des Phenylkerns wurde versuchsweise in Analogie zum Phenylisocyanat vorgenommen. Der Wert der chem. Verschiebung des direkt *N*-gebundenen Kohlenstoffatoms ist aufgrund seiner geringen Intensität im PFT-Spektrum fraglich.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Si}$ (210.4) Ber. C 51.38 H 6.71 N 13.32 S 15.24 Si 13.35
Gef. C 51.62 H 6.87 N 13.24 S 15.10 Si 13.14
Mol.-Masse 210 (MS)

N-tert-Butyl-N'-(trimethylsilyl)carbo-diimid (5): Wiederholte, fraktionierte Destillation i. Wasserstrahlvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (flüssiges N_2) ergibt neben einem geringen Vorlauf an Hexamethyldisiloxan 9.50 g (56%) wasserklares **5** mit einem an Rettich erinnernden Geruch, Sdp. 53°C/14 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -0.17$ ppm (s, SiCH_3), -1.25 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.78$ ppm (s, SiCH_3), -31.79 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -54.24 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -130.53 (s, CN). Das ^{13}C -

NMR-Signal des Carbodiimid-Kohlenstoffatoms ist gegenüber den übrigen Absorptionen, hervorgerufen durch die beiden benachbarten Stickstoffatome, stark verbreitert.

$C_8H_{18}N_2Si$ (170.3) Ber. C 56.41 H 10.65 N 16.45 Si 16.49
Gef. C 56.43 H 10.77 N 16.28 Si 16.28 Mol.-Masse 170 (MS)

Symmetrisierungsreaktion von 2b: Ca. 1 ml frisch dest. **2b** wird in Substanz unter Magnetrühren auf 150°C Badtemp. erwärmt. In gewissen Zeitabständen (8 h) werden Proben des flüssigen Reaktionsgutes entnommen, in wenig CD_2Cl_2 gelöst und 1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Aus dem Flächenverhältnis der Silyl- bzw. *tert*-Butyl-Signale der Komponenten **2b**, **6** und **7** wird nach Spreizung auf 100 Hz-Frequenzbreite der momentane Grad der Umsetzung bzw. die Gleichgewichtskonstante ermittelt. Zur Verfolgung der Rückreaktion wurde mit einer äquimolaren Lösung der symmetrischen Schwefeldiimide **6** und **7** (jeweils 10.0 mmol) analog verfahren.

1H -NMR (CD_2Cl_2): **6**: $\delta = -1.38$ ppm (s, $C(CH_3)_3$), **7**: $\delta = -0.24$ ppm (s, $SiCH_3$).

Abbaureaktion mit Triphenylphosphin: 2.36 g (9.0 mmol) Ph_3P werden mit 0.57 g (3.0 mmol) **2b** versetzt und ca. 10 h unter Magnetrühren in Substanz auf 110°C Badtemp. erhitzt. Hierbei tritt in der Wärme Homogenisierung der flüssigen Phase ein. Man läßt abkühlen, nimmt mit wenig Methylenchlorid auf und untersucht die bräunliche Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch. Aufgrund gleicher chem. Verschiebung mit hinzugefügten authent. Substanzproben, lassen sich neben einer großen Menge unumgesetzten Ph_3P , die Iminophosphorane **3** und **4** sowie Triphenylphosphinsulfid identifizieren.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): Ph_3P : $\delta = +5.6$ ppm (s, P), Ph_3PS : $\delta = -40.9$ ppm (s, P), **3**: $\delta = +12.4$ ppm (s, P), **4**: $\delta = +0.4$ ppm (s, P).

Bis(tert-butyliminosulfuranylidenamino)difluorphosphonium-hexafluorophosphat (8): Zu 4.00 g (20.0 mmol) PF_5 -Ätherat in 30 ml Äther werden bei Raumtemp. unter Magnetrühren innerhalb 2 h 3.80 g (20.0 mmol) **2b**, gelöst in 20 ml Äther, getropft. Man beobachtet an der Eintropfstelle direkt die Bildung eines farblosen kristallinen Niederschlages. Nachrühren über Nacht (ca. 15 h), Abfritten von der Ätherphase und Umfällen aus Methylenchlorid/Äther ergibt 3.60 g (80%) **8** in Form filziger Nadeln. **8** ist extrem hydrolyseanfällig und zerfließt an feuchter Luft mit hellroter Farbe. Schmelzverhalten: **8** zersetzt sich ab 112°C unter Rotfärbung. Wird diese Thermolyse in Substanz ESR-spektroskopisch verfolgt, so kann kurz unterhalb des Zers.-P. ein intensitätsstarkes 5-Linien-Radikalspektrum aufgenommen werden, dessen Quintett-Hyperfeinstruktur mit einer Kopplungskonstanten von $a_N = 5.10 \pm 0.05$ G und einem Flächenverhältnis von 1 : 2 : 3 : 2 : 1 einem SN_2^- -Radikalanion mit zwei chemisch äquivalenten ^{14}N -Kernen zugeordnet wird. Der g -Faktor stimmt ebenfalls im Rahmen der Fehlergrenze ($g = 2.0101 \pm 0.0005$) mit dem der durch thermische Zersetzung anderer Sulfazen-Systeme gewonnenen und identifizierten Radikalspezies überein. Wird die erkaltete Schmelze nach 2 d in wenig Tetrahydrofuran gelöst, so ist selbst dann noch eine beträchtliche Radikalaktivität beobachtbar.

1H -NMR (CD_3CN): $\delta = -1.63$ ppm (s, CH_3). - ^{19}F -NMR (CH_3CN): $\delta = +71.9$ ppm (d, $J(PF) = 1040$ Hz, PF_2), $+71.8$ (d, $J(PF) = 720$ Hz, PF_6). - ^{31}P -NMR (CH_3CN): $\delta = +8.8$ ppm (t, $J(PF) = 1030$ Hz, PF_2), $+138.0$ (sept, $J(PF) = 710$ Hz, PF_6).

$[C_8H_{18}F_2N_4PS_2]PF_6$ (448.3) Ber. C 21.43 H 4.05 N 12.50 P 13.82 S 14.30
Gef. C 21.59 H 4.10 N 12.49 P 13.61 S 14.18

1,7-Di(tert-butyl)-2,2',4,6,6'-trithia-1,3,5,7-tetraaza-1,2,5,6-heptatetraen (9): Zu 9.52 g (50.0 mmol) **2b**, gelöst in 50 ml Petroläther (40–60°C), werden unter Magnetrühren bei 0°C innerhalb 1 h 2.58 g (25.0 mmol) frisch dargestelltes Schwefeldichlorid in 30 ml Petroläther getropft. Man läßt die tiefrot-schwarze Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen und rührt 3 h nach.

Dann wird über eine Umkehrfritte von der geringen Menge eines ausgefallenen Festprodukts abgefrittet und die klare Lösung i. Vak. der Ölpumpe bei vorgeschalteter Kühlfalle, gegen Ende unter gelindem Erwärmen bis 60°C eingedampft. Im Kühlfallenkondensat ist durch Zugabe einer authent. Probe $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Trimethylchlorsilan nachweisbar. Nach dreimaliger fraktionierter Sublimation des Rückstandes i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe (0.001 Torr) bei 60°C Badtemp. lassen sich 3.20 g (48%) **9** in Form rotbrauner Kristalle (Auflicht) isolieren, die unter dem Mikroskop (Durchlicht) gelb bis hellrot erscheinen.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -1.43$ ppm (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – ESR: **9** zeigt kurz unterhalb des Zers.-P. (ca. 80°C) ein mit **8** identisches Radikalspektrum.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_3$ (266.4) Ber. C 36.06 H 6.81 N 21.03 S 36.10

Gef. C 36.02 H 6.71 N 21.12 S 35.98 Mol.-Masse 266 (MS)

[516/74]