

## Darstellung und Reaktionen silylierter Amidoschwefelsäure- derivate mit Schwefel(IV)-halogeniden

Rolf Appel\* und Mathias Montenarh

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

Eingegangen am 23. Dezember 1974

Die Silylierung von *N,N*-Dialkylsulfamiden, Amidoschwefelsäure und deren Methylester mit Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorosilan/Triäthylamin wird beschrieben. Einige der dabei gebildeten Silylverbindungen (**4**, **7**) werden mit Thionylchlorid zu *N*-Sulfinylamiden (**8**) umgesetzt. Durch Einwirkung von Schwefeltetrafluorid auf *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamid (**4**) werden *N*-Difluorsulfuranyliden-*N',N'*-dimethylsulfamid (**12**) und *N,N'*-Bis(dimethylsulfamoyl)schwefeldiimid (**11**) erhalten, die ebenfalls aus *N,N*-Dimethyl-*N'*-sulfinylsulfamid (**8a**) und SF<sub>4</sub> zugänglich sind. Aus **12** entsteht mit Tris(trimethylsilyl)amin das unsymmetrisch substituierte *N*-Dimethylsulfamoyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**13**).

### The Preparation of Silylated Amidosulfuric Acid Derivatives and their Reaction with Sulfur(IV) Halides

The silylation of *N,N*-dialkylsulfamides and of amidosulfuric acid and its methyl ester with hexamethyldisilazane and trimethylchlorosilane/triethylamine is described. Some of the silylated compounds (**4**, **7**) obtained were treated with thionyl chloride to produce *N*-sulfinylamides (**8**). Sulfur tetrafluoride reacts with *N,N*-dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamide (**4**) to yield *N*-difluorosulfuranylidene-*N',N'*-dimethylsulfamide (**12**) and *N,N'*-bis(dimethylsulfamoyl)sulfur diimide (**11**), which can also be obtained by reaction of *N,N*-dimethyl-*N'*-sulfinylsulfamide (**8a**) with SF<sub>4</sub>. Reaction of **12** with tris(trimethylsilyl)amine gives the unsymmetrically substituted *N*-dimethylsulfamoyl-*N'*-(trimethylsilyl)sulfur diimide (**13**).

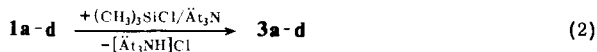
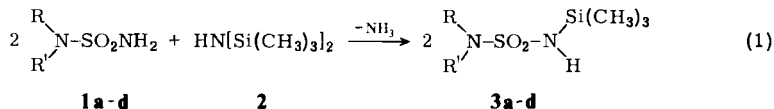
Bei der Silylierung von Sulfamid<sup>1)</sup> hatten wir festgestellt, daß der Amidstickstoff von Hexamethyldisilazan (**2**) nur einfach substituiert wird. Analog reagiert **2** mit *N,N*-dialkylierten Sulfamiden (**1**) unter Bildung von monosilylierten *N,N*-Dialkylsulfamiden (**3**) [Gl. (1)]. Diese werden noch einfacher und mit etwa 5% höherer Ausbeute durch Umsetzung von **1** mit Trimethylchlorosilan und Triäthylamin erhalten [Gl. (2)].

**3a** und **c** wurden in geringerer Ausbeute erstmals von Safari und Blaschette<sup>2)</sup> aus (Dialkylsulfamoyl)trimethylammoniumhalogeniden und **2** hergestellt. Hier findet sich auch ein Hinweis, daß diese nach Gl. (1) zugänglich sind. **3a–d** sind kristalline farblose Substanzen, die sich ohne Zersetzung i. Vak. sublimieren lassen. Sie lösen sich gut in

<sup>1)</sup> R. Appel und M. Montenarh, Chem. Ber. 108, 1442 (1975).

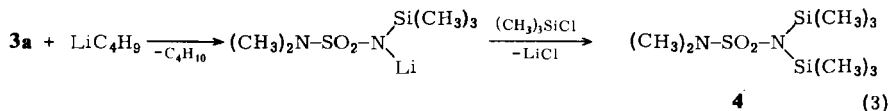
<sup>2)</sup> H. Safari und A. Blaschette, Monatsh. Chem. 101, 1373 (1970).

Dichlormethan, Acetonitril, Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und nur wenig in Petrol-  
äther. Von Wasser werden sie langsam zu den Amiden **1a–d** hydrolysiert.

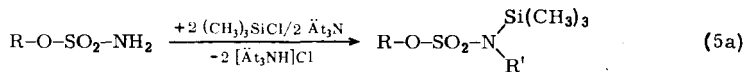


	R	R'
<b>1, 3a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -
<b>d</b>		-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -

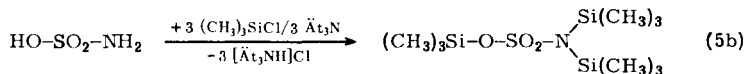
Metallierung von **3a** mit Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorosilan liefert *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamid (**4**), das sich auch aus **1a** mit 2 mol Trimethylchlorosilan und Triäthylamin gewinnen läßt.



Die bequeme Silylierung mit Trimethylchlorosilan/Triäthylamin eignet sich auch zur Synthese der di- und trisilylierten Amidoschwefelsäuren **6a** bzw. **7**, sowie des disilylierten Amidoschwefelsäure-methylesters (**6b**). Mit Hexamethyldisilazan reagiert Amidoschwefelsäure dagegen nur unter Disubstitution zu **6a**. **7** kann außerdem noch durch Anlagerung von Schwefeltrioxid an Tris(trimethylsilyl)amin gewonnen werden.



	R	R'
<b>5a</b>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si

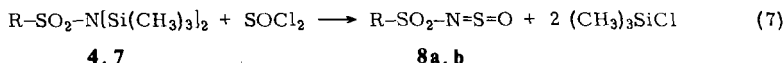


Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Lösungen von 7 in polaren Solventien zeigen ein einziges Signal, während in unpolaren Lösungsmitteln (Benzol und CCl<sub>4</sub>) 2 Signale im Verhältnis 2:1 auftreten. Bei Zugabe von polaren Lösungsmitteln rücken beide Signale wieder zusammen und kommen schließlich ganz zur Deckung. Man könnte daher annehmen, daß die Silylgruppe am O-Atom in polaren Solventien unter Ausbildung einer Betain-Struktur zum Stickstoff wandert.

Die <sup>13</sup>C-Spektren der Substanz ergeben aber sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln jeweils zwei Signale im Verhältnis 2:1. Diese Befunde beweisen eindeutig, daß die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen der N- und O-silylierten Gruppen in polaren Lösungsmitteln zufällig zusammenfallen und keine Wanderung der O-Silylgruppe an das N-Atom erfolgt.

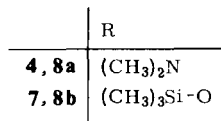
### Reaktionen mit Thionylchlorid und Schwefeltetrafluorid

Nach Scherer und Schmitt<sup>3)</sup> sind silylierte Amide gute Ausgangsverbindungen zur Darstellung sonst schwer zugänglicher N-Sulfinylamide. Wir fanden, daß auch 4 und 7 mit Thionylchlorid zu den N-Sulfinylamiden 8a, b reagieren.

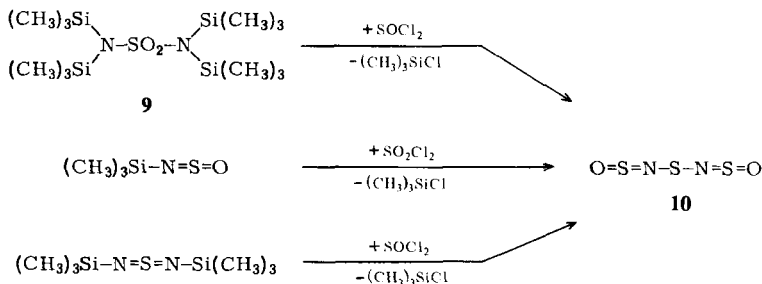


4, 7

8a, b



Dagegen geht N,N,N',N'-Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamid (9)<sup>1)</sup> mit Thionylchlorid eine Redoxreaktion unter Bildung von N,N'-Thiobis(sulfinylamin) (10) ein. 10 entsteht auch bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf N-Sulfinyl(trimethylsilyl)amin und von Thionylchlorid auf N,N'-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid. Es gelang nicht, die bei diesen 3 Reaktionen noch entstehenden Schwefel-Stickstoff-Verbindungen zu identifizieren, stöchiometrische Reaktionsgleichungen können daher nicht formuliert werden.



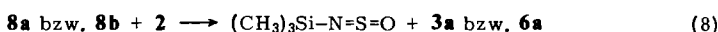
Die Sulfinylamide 8a, b sind orangefarbene Flüssigkeiten, die von Feuchtigkeit sehr leicht hydrolysiert werden und sich beim Destillieren zersetzen. In allen gängigen Lösungsmitteln sind sie gut löslich. 10 sublimiert in großen gelben Kristallen, es kann aus Trimethylchloresilan umkristallisiert werden<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> O. J. Scherer und R. Schmitt, Chem. Ber. 101, 3303 (1968).

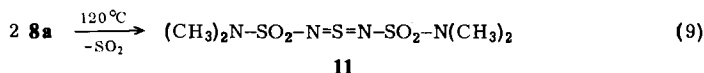
<sup>4)</sup> D. A. Armitage und A. W. Sinden, Inorg. Chem. 11, (5), 1151 (1972).

Die IR-Spektren von **8a**, **b** zeigen die charakteristischen  $\text{SO}_2$ -Schwingungen bei 1385 und im Bereich von  $1160 - 1190 \text{ cm}^{-1}$ . Eine starke Bande bei  $1245 \text{ cm}^{-1}$  bei **8a** ordnen wir den Schwingungen des  $-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ -Gerüsts zu. Die gleiche Bande tritt bei **8b** auf, ist jedoch von CH-Schwingungen überlagert. Die etwas schwächeren Banden bei  $1098 \text{ cm}^{-1}$  bei beiden Verbindungen sind den symmetrischen Schwingungen der  $-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ -Gruppe zuzuordnen.

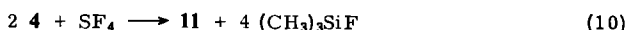
Mit Hexamethyldisilazan (**2**) gehen die Sulfinylamide **8a**, **b** eine Transsulfinylierungsreaktion ein. So erhält man nach Gl. (8) aus **8a** bzw. **b** *N*-Sulfinyl(trimethylsilyl)amin neben **3a** bzw. **6a**. Diese Reaktion läuft immer dann ab, wenn das entstehende Amin eine geringere Basizität als das eingesetzte hat. Danach ist es unmöglich, die monosilylierten Sulfamide mit **2** in die disilylierten Sulfamide zu überführen, da die Basizität von **3** nicht ausreicht, um das Silicium erneut nucleophil anzugreifen.



Aus *N*-Sulfinylsulfonamiden entstehen unter dem Einfluß von tertiären Basen oder Aluminiumchlorid *N,N'*-Disulfonylschwefeldiimide<sup>5)</sup>. Erwärmt man **8a** auf  $120^\circ\text{C}$ , so erfolgt die Abspaltung von Schwefeldioxid zum Disulfamoylschwefeldiimid **11** auch ohne Zusatz eines Katalysators.

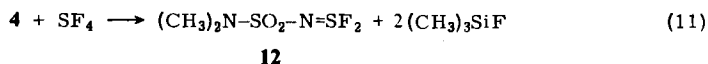


Durch Reaktion von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid mit Dimethylsulfamoylchlorid ist **11** nicht zu erhalten. Es kann aber mit wesentlich besserer Ausbeute als bei der Pyrolyse nach Gl. (9) durch Umsetzung von 2 mol **4** mit 1 mol Schwefeltetrafluorid gewonnen werden.

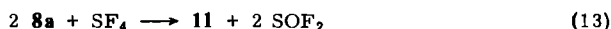


**11** ist eine orangefarbene Festsubstanz, die sich bei  $10^{-3}$  Torr unzersetzt destillieren läßt. Sie ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Setzt man **4** und  $\text{SF}_4$  im Molverhältnis 1 : 1 um, so entsteht das *N*-(Difluorsulfuranyliden)sulfamid **12**, das ebenfalls aus **8a** mit  $\text{SF}_4$  nach Gl. (12) zugänglich ist. Diese Darstellung entspricht der Umsetzung von Isocyanaten mit Schwefeltetrafluorid, die bei erhöhter Temperatur zu Difluorsulfuranylidenverbindungen reagieren<sup>6)</sup>.



Werden 2 mol **8a** mit Schwefeltetrafluorid umgesetzt, so erhält man neben 2 mol Thionylfluorid wiederum **11**.

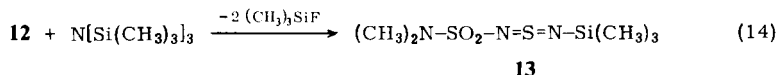


<sup>5)</sup> G. Kresze und W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **79**, 125 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 149 (1967).

<sup>6)</sup> W. C. Smith, *Angew. Chem.* **74**, 742 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 467 (1962).

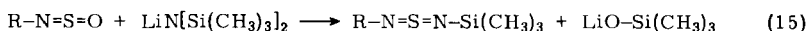
**12** ist eine intensiv gelbe Flüssigkeit, die i. Vak. unzersetzt destilliert werden kann, sich aber beim längeren Stehenlassen langsam braun färbt. Sie löst sich gut in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden für die Sulfonylgruppe bei 1385 und 1173  $\text{cm}^{-1}$  und bei 1260  $\text{cm}^{-1}$  für die S=N-Schwingung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Signal durch die beiden Fluoratome zu einem Triplett mit einer Kopplungskonstanten von  $J_{\text{H-F}} = 1$  Hz aufgespalten.

Den ersten Vertreter der unseres Wissens noch nicht beschriebenen Stoffklasse der *N*-Sulfamoyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimide erhielten wir aus Tris(trimethylsilyl)amin und **12** nach Gl. (14).



**13** ist eine orangefarbene, extrem feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die i. Hochvak. destilliert werden kann.

Die Synthese der bislang ebenfalls unbekanntenen *N*-Organyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimide gelang gleichzeitig durch Umsetzung von *N*-Sulfinylorganylaminen mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid <sup>7)</sup>.



Wie wir früher berichtet haben, weisen eine Vielzahl von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen beim Tempern eine hohe Radikalkonzentration auf. Von den hier beschriebenen Verbindungen zeigte nur **10** beim Erwärmen auf 60°C Radikalaktivität. Das Signal weist eine Quintettstruktur mit der Kopplungskonstante von  $a_{\text{N}} = 3.3$  G und einem *g*-Faktor von  $2.0107 \pm 0.0001$  auf. Dieses Radikal ist identisch mit dem schon früher erwähnten  $\text{S}_2\text{N}_2^{\cdot+}$ -Radikal <sup>8)</sup>. Die gleiche Spezies kann man aus **11**, **12** und **13** erhalten, wenn die Verbindungen mit konz. Schwefelsäure versetzt werden.

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

## Experimenteller Teil

Die Mikroanalysen führten die Laboratorien Fa. Pascher, Bonn, und I. Beetz, Kronach/Oberfr., durch. Die nicht korrigierten Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät der Firma Büchi, Flawil/Schweiz, in verschlossenen Kapillaren bestimmt. — Die IR- und MS-Daten sind beim Autor auf Anfrage erhältlich. IR: IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Typ 325 in vorgetrocknetem Kaliumbromid als Preßlinge oder als Lösung in Tetrachlorkohlenstoff zwischen Natriumchloridküvetten. MS: Gerät Typ 9000 der Fa. Produkter, Bromma/Schweden, nach der Ionenstoßmethode im Direkteinlaß. — NMR: NMR-Spektrometer der Fa. Varian Associates Typ 56/60 mit Tetramethylsilan als innerem Standard bei  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahmen und mit Fluortrichlormethan als innerem Standard bei  $^{19}\text{F}$ -NMR-Aufnahmen. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: NMR-Spektrometer der Fa. Varian Associates Typ CFT-20 mit Tetramethylsilan als innerem Standard. — ESR: EPR-Spektrometer V 4502 der Fa. Varian Associates. Die Spektren wurden im X-Band bei einer Modulationsfrequenz von 100 kHz

<sup>7)</sup> I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, Chem. Ber. **108**, 2329 (1975), vorstehend.

<sup>8)</sup> R. Appel, I. Ruppert, R. Milker und V. Bastian, Chem. Ber. **107**, 380 (1974).

aufgezeichnet. Die Rotating Cavity V-4533 war mit einer variablen Temperiereinrichtung V-4557 verbunden. Die  $g$ -Faktoren wurden gemessen, indem das Spektrum mit einem Signal von festem Diphenylpikrylhydrazyl überlagert wurde. Die Kopplungskonstanten wurden durch einen Vergleich mit „Fremy's Salz“ ermittelt.

**Allgemeine Arbeitsbedingungen:** Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit sowohl der silylierten Verbindungen, als auch der Schwefeldiimide und der Sulfinylamide werden die Apparaturen mit nachgetrocknetem Argon belüftet und sämtliche Substanzen im Argongegenstrom zugegeben. Die Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Verfahren getrocknet.

**Ausgangsmaterialien:** *N,N*-Dimethylsulfamid<sup>9)</sup>, *N,N*-Diäthylsulfamid<sup>10)</sup>, Amidoschwefelsäurepiperidid<sup>11)</sup>, Amidoschwefelsäure-morpholid<sup>11)</sup>, Hexamethyldisilazan<sup>12)</sup>, *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)sulfamid<sup>1)</sup>, Amidoschwefelsäure-methylester<sup>13)</sup> und Schwefeltetrafluorid<sup>14)</sup> stellten wir nach Literaturvorschriften her. Alle anderen verwendeten Substanzen waren Handelsprodukte.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–d mit Hexamethyldisilazan (2) [Gl. (1)]:** 50 mmol *N,N*-Diorganylsulfamid **1a–d** werden zusammen mit 25 mmol **2** in 100 ml absol. Benzol bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung unter Rückfluß gekocht. Die dann klare benzolische Lösung hinterläßt nach Einengen bei Raumtemp. i. Vak. einen farblosen kristallinen Rückstand, der i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe bei einer Badtemp. zwischen 60 und 80 °C sublimiert wird.

**Darstellung von 3a–d mit Trimethylchlorsilan/Triäthylamin [Gl. (2)]:** 50 mmol **1a–d** werden zusammen mit 50 mmol Trimethylchlorsilan in 150 ml absol. Äther vorgelegt. Dazu werden unter Rühren 50 mmol Triäthylamin getropft. Dabei fällt sofort Triäthylammoniumchlorid aus. Nach weiterem 4stdg. Rühren wird der Niederschlag über eine geschlossene Fritte abgetrennt und die Ätherphase i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird sublimiert (Tab.).

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4 bzw. 6a, b und 7:** 50 mmol **1a** bzw. **5a, b** werden zusammen mit 0.1 mol Trimethylchlorsilan in 150 ml absol. Äther vorgelegt. Dazu werden unter Rühren bei Raumtemp. 0.1 mol Triäthylamin getropft. Nach weiterem 3stdg. Rühren wird das Triäthylammoniumchlorid über eine geschlossene Fritte abgetrennt und mehrmals mit Äther gewaschen. Die Ätherphase wird bei Raumtemp. i. Vak. eingengt, der Rückstand destilliert.

*N,N*-Dimethyl-*N',N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamid (**4**): Sdp. 73 °C/0.3 Torr. Ausb. 81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -0.31$  ppm (s),  $-2.63$  (s).

C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SSi<sub>2</sub> (268.5) Ber. C 35.78 H 9.00 N 10.43

Gef. C 35.62 H 8.92 N 10.60 Mol.-Masse 268 (MS)

(Trimethylsilyl)amidoschwefelsäure-trimethylsilylester (**6a**): Sdp. 82 °C/0.1 Torr (Lit.<sup>15)</sup> 84 °C/0.001 Torr). Schmp. 57 °C. Ausb. 81 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -0.21$  ppm (s),  $-0.31$  (s).

C<sub>6</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>SSi<sub>2</sub> (241.5) Ber. C 29.85 H 7.91 N 5.80 S 13.28

Gef. C 29.56 H 7.73 N 6.11 S 13.08 Mol.-Masse 241 (MS)

Bis(trimethylsilyl)amidoschwefelsäure-methylester (**6b**): Sdp. 79 °C/0.8 Torr. Ausb. 90 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -0.34$  ppm (s),  $-3.60$  (s).

C<sub>7</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>SSi<sub>2</sub> (255.5) Ber. C 32.91 H 8.24 N 5.48 S 12.55

Gef. C 33.15 H 8.40 N 5.52 S 12.32

<sup>9)</sup> S. Petersen, Chem. Ber. **83**, 551 (1950).

<sup>10)</sup> A. Vandi, T. Moeller und L. Audrieth, J. Org. Chem. **26**, 1136 (1961).

<sup>11)</sup> Farbenfabrik Bayer (Erf. K. Hamann), D.B.P. 869065 (20. Nov. 1943) [C. **1955**, 10137].

<sup>12)</sup> C. Krüger und H. Niederprüm, Inorg. Syn. **9**, 15 (1966).

<sup>13)</sup> R. Appel und W. Senkpiel, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 94 (1961).

<sup>14)</sup> C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. S. Smith und D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 539 (1960).

<sup>15)</sup> M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 (1958).

Tab. Nach Gl. (2) dargestellte Verbindungen 3a – d

Verbindung	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup> NH SO <sub>2</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (δ, ppm) <sup>b)</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si R	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N
<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N'</i> -(tri- methylsilyl)sulfamid (3a)	89 (Lit. <sup>2)</sup> 89–90)	97	3220 1363, 1150	–0.21 (s) –2.60 (s)	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SSi (196.4)	Ber. 30.58 8.21 14.26 Gef. 30.54 8.37 14.21
<i>N,N</i> -Diäthyl- <i>N'</i> -(tri- methylsilyl)sulfamid (3b)	39–41	88	3260 1360, 1140	–0.21 (s) –1.13 (t) –3.15 (q)	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SSi (224.4)	Ber. 37.46 8.98 12.48 Gef. 37.35 8.98 12.59
(Trimethylsilyl)amido- schwefelsäurepiperidid (3c)	96–98 (Lit. <sup>2)</sup> 99)	95	3240 1370, 1155	–0.21 (s) –1.50 bis –1.72 (m) –2.80 bis –3.20 (m)	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SSi (236.4)	Ber. 40.64 8.52 11.85 Gef. 40.67 8.48 11.93
(Trimethylsilyl)amido- schwefelsäuremorpholid (3d)	91	98	3140 1370, 1145	–0.23 (s) –2.80 bis –2.90 (m) –3.50 bis –3.61 (m)	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SSi (238.4)	Ber. 35.27 7.61 11.75 Gef. 35.43 7.55 12.14

<sup>a)</sup> Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromid als Preßlinge vermessen.

<sup>b)</sup> Sämtliche NMR-Spektren sind in Deuterioacetonitril aufgenommen.

Zur Darstellung des *Bis(trimethylsilyl)amidoschwefelsäure-trimethylsilylesters* (**7**) wurden 3 mol Trimethylchlorsilan und 3 mol Triäthylamin mit 1 mol Amidoschwefelsäure umgesetzt. Sdp. 68 °C/0.2 Torr (Lit. <sup>15</sup>) 78 °C/0.05 Torr).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.25 ppm (s), -0.35 (s). - <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): -0.24 ppm, -2.78, Integrationsverhältnis 1 : 2.

*Darstellung von 7 aus Schwefeltrioxid und Tris(trimethylsilyl)amin*: 4 g (0.05 mol) Schwefeltrioxid – aus 65proz. Oleum abdestilliert und einmal umkondensiert – werden in 40 ml trockenem Methylenchlorid aufgenommen. Dazu tropft man unter Rühren 11.7 g (0.05 mol) Tris(trimethylsilyl)amin in 50 ml Methylenchlorid. Nach weiteren 2 h Rühren wird das Methylenchlorid i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 12.14 g (78 %). Die Verbindung ist mit der nach Gl. (5b) hergestellten Probe identisch.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8a, b*: 25 mmol **4** bzw. **7** werden, gelöst in 50 ml absol. Äther, bei -78 °C zu einer Lösung von 25 ml Thionylchlorid in 60 ml absol. Äther getropft. Innerhalb von 5 h erwärmt man die Lösung auf Raumtemp. und zieht dann den Äther i. Vak. ab. Der Rückstand wird i. Vak. destilliert.

*N,N-Dimethyl-N'-sulfinylsulfamid (8a)*: Sdp. 88 °C/0.1 Torr. Schmp. 39 °C. Ausb. 51 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = -2.88 ppm (s).

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 14.11 H 3.55 N 16.46

Gef. C 14.15 H 3.63 N 16.58 Mol.-Masse 170 (MS)

*Sulfinylamidoschwefelsäure-trimethylsilylester (8b)*: Sdp. 45–47 °C/0.001 Torr. Ausb. 36 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = -0.39 ppm (s).

C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Si (215.3) Ber. C 16.73 H 4.21 N 6.50 Gef. C 16.87 H 4.31 N 6.64

*N,N'-Thiobis(sulfinylamin) (10)*: Zu 12 g (0.1 mol) Thionylchlorid in 80 ml absol. Äther werden bei -78 °C 19.2 g (50 mmol) **9** getropft. Unter Rühren läßt man die Lösung langsam auf Raumtemp. kommen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. in einer Kühlfalle bei -78 °C aufgefangen, in der sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch Trimethylchlorsilan nachweisen läßt. Der Rückstand wird i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe sublimiert. Ausb. 5.2 g (66 %, bezogen auf eingesetztes **9**), Schmp. 99 °C (Lit. <sup>16</sup>) 100.7 °C).

*N,N'-Bis(dimethylsulfamoyl)schwefeldiimid (11)*

a) *Durch Pyrolyse von 8a*: 3.4 g (20 mmol) **8a** werden etwa 3 h auf 120 °C erwärmt. Dabei ist eine heftige Schwefeldioxidabspaltung zu beobachten. Nach dem Abkühlen liegt eine schmierige orangefarbene Substanz vor, die i. Vak. destilliert wird. Ausb. 1.2 g (43 %).

b) *Durch Reaktion von 4 mit Schwefeltetrafluorid*: 2.7 g (25 mmol) in einer Kühlfalle kondensiertes und ausgewogenes Schwefeltetrafluorid werden bei -78 °C zu einer Lösung von 13.4 g (50 mmol) **4** in 150 ml absol. Äther kondensiert. Man hält die Lösung 24 h bei dieser Temp. und läßt dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Vak. abgezogen. Die zurückbleibende orangefarbene Festsubstanz ist mit der nach a) hergestellten Probe identisch, sie kann i. Vak. destilliert werden. Sdp. 35 °C/0.01 Torr. Schmp. 93 °C. Ausb. 5.6 g (81 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = -2.86 ppm (s).

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (276.4) Ber. C 17.38 H 4.37 N 20.27

Gef. C 17.42 H 4.46 N 20.32 Mol.-Masse 276 (MS)

<sup>16</sup> M. Becke-Goehring und J. Heinke, Z. Anorg. Allg. Chem. **268**, 297 (1953).



*N*-Difluorsulfuranylidene-*N,N'*-dimethylsulfamid (**12**)

a) Durch Reaktion von **4** mit Schwefeltetrafluorid: 10 g (0.1 mol) Schwefeltetrafluorid werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in einen 250-ml-Dreihalskolben einkondensiert. Dazu werden 13.4 g (50 mmol) **4** getropft. Nach 4stdg. Rühren bei  $-60^{\circ}\text{C}$  wird die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die bei Raumtemp. flüchtigen Anteile werden abgezogen und der hellbraune Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 7.71 g (80%).

b) Durch Reaktion von **8a** mit Schwefeltetrafluorid: 7 g (65 mmol) Schwefeltetrafluorid werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu 6.1 g (40 mmol) **8a** in 150 ml absol. Äther kondensiert. Nach 2stdg. Rühren bei dieser Temp. wird die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Das überschüssige Schwefeltetrafluorid, Thionylfluorid und Äther werden i. Vak. abgezogen und der Rückstand wie bei a) i. Vak. destilliert. Ausb. 3.45 g (45%). Sdp.  $64^{\circ}\text{C}/0.4$  Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -2.87$  ppm (t,  $J_{\text{H-F}} = 1$  Hz).  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -55.14$  ppm.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (192.2) Ber. C 12.49 H 3.14 N 14.57 S 33.36

Gef. C 12.55 H 3.23 N 14.46 S 33.64 Mol.-Masse 192 (MS)

*N*-Dimethylsulfamoyl-*N'*-(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**13**): 1.66 g (8.6 mmol) **12** werden 12 h zusammen mit 2 g (8.6 mmol) Tris(trimethylsilyl)amin gerührt. Nach dieser Zeit läßt sich  $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopisch kein **12** mehr feststellen, dafür findet man nun die Signale für Trimethylfluorsilan. Die bei Raumtemp. flüchtigen Anteile werden i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.  $72-73^{\circ}\text{C}/0.001$  Torr. Ausb. 1.1 g (53%).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -2.76$  ppm (s),  $-0.39$  (s).

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}$  (241.4) Ber. C 24.88 H 6.28 N 17.41 S 26.56

Gef. C 25.04 H 6.24 N 17.42 S 26.74

[517/74]