

Zur Synthese von cyclophosphazeny-substituierten siliciumhaltigen Heterocyclen

Herbert W. Roesky* und Bernhard Kutzt

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

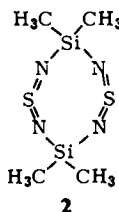
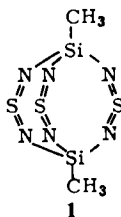
Eingegangen am 27. Januar 1975

$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ reagiert mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ unter Ringschluß zu **3**. Die Heterocyclensynthese zu einem $\text{N}_3\text{Si}_2\text{S}$ -Ringsystem **4** gelingt auch durch SnN -Spaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}=\text{S}=\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$ mit $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. Mit $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ wird in **3** eine weitere SnN -Bindung gespalten und **8** gebildet. Die cyclischen Derivate **10** und **11** können aus $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ und **6** oder **7** erhalten werden. Die Konstitution der neu dargestellten Verbindungen wurde mit Hilfe von NMR- und Massenspektren sowie von Molekülmassebestimmungen charakterisiert.

The Synthesis of Cyclophosphazeny-substituted Silicon Containing Heterocycles

$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ reacts with $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ to yield the heterocyclic compound **3**. Ring closure to a $\text{N}_3\text{Si}_2\text{S}$ -ring system **4** is achieved by SnN -cleavage of $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}=\text{S}=\text{NSn}(\text{CH}_3)_3$ with $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$. A further SnN -bond in **3** is cleaved by $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ with formation of **8**. The cyclic derivatives **10** and **11** are obtained from $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ and **6** or **7**, respectively. The constitution of the newly prepared compounds has been characterized by means of n.m.r. and mass spectra as well as by molecular weight determinations.

Aufgrund von Röntgenstrukturuntersuchungen von Krebs¹⁾ und Weiss²⁾ an den siliciumhaltigen Schwefel-Stickstoffverbindungen **1**³⁾ und **2**⁴⁾ konnte der cyclische Aufbau bestätigt werden.



Beide Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie thermodynamisch besonders stabil sind. Wir waren deshalb daran interessiert, herauszufinden ob es möglich ist, diese oder ähnliche Ringe mit den von uns länger untersuchten cyclischen Phosphazenen zu verknüpfen.

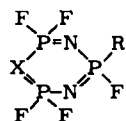
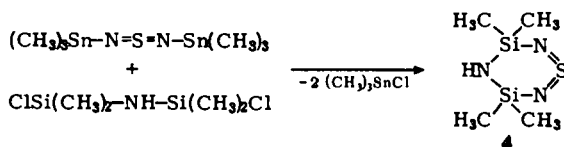
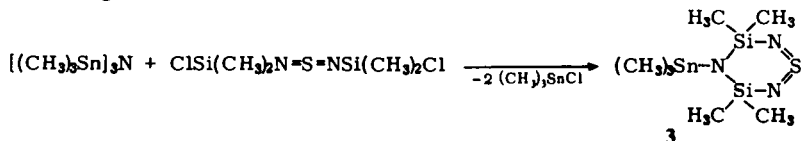
¹⁾ B. Krebs, Univ. Bielefeld, persönliche Mitteil.

²⁾ G. Ertl und J. Weiss, Z. Naturforsch. **29B**, 803 (1974).

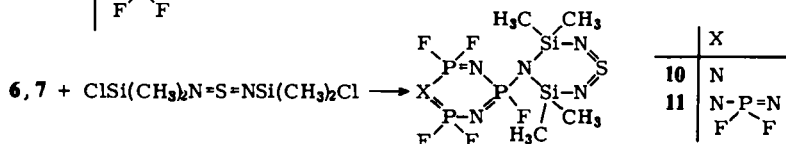
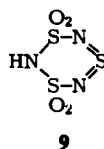
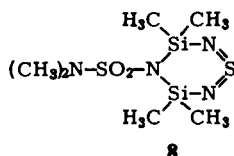
³⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, Angew. Chem. **86**, 130 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 146 (1974).

⁴⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, Chemiker-Ztg. **97**, 661 (1973).

Für die Synthese bieten sich zwei Möglichkeiten an, indem eine leicht substituierbare Gruppe am siliciumhaltigen Ring eingeführt wird oder direkte Cyclisierungsreaktionen am Phosphazenring ausgeführt werden. Wir setzten dazu Tris(trimethylstannyl)amin mit Silylchloriden⁵⁾ um. Unter Spaltung zweier Sn – N-Bindungen entsteht 3 als destillierbare Flüssigkeit, die bei 15 – 18 °C erstarrt.



	X	R
5	N	F
6	N	N[Sn(CH ₃) ₃] ₂
7	N-P(=N)(F) ₂	N[Sn(CH ₃) ₃] ₂



N,N'-Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid⁶⁾, leicht zugänglich aus S₄N₄ und [(CH₃)₃Sn]₃N, reagiert mit ClSi(CH₃)₂NHSi(CH₃)₂Cl⁷⁾ ebenfalls unter Ringschluß zu 4. Erwartungsgemäß setzen sich (CH₃)₃SnN=S=NSn(CH₃)₃ und ClSi(CH₃)₂N=S=NSi(CH₃)₂Cl zu der bereits auf anderem Wege hergestellten Verbindung 2⁴⁾ um.

Zwischen 3 und 5 wird keine merkliche Reaktion beobachtet, obwohl 3 und (CH₃)₂NSO₂Cl unter Trimethylstannylchlorid-Abspaltung glatt zu 8 reagieren. Die Verknüpfung mit dem Phosphazenring zu 10 gelingt jedoch in guter Ausbeute, wenn 6, hergestellt aus 5 und N[Sn(CH₃)₃]₃, mit ClSi(CH₃)₂N=S=NSi(CH₃)₂Cl umgesetzt wird. 11 wird analog aus dem tetrameren cyclischen Phosphazenen 7 gewonnen.

Eigenschaften

Besonders erwähnenswert ist, daß bei den Cyclisierungsreaktionen zu 10 und 11 nicht nach dem Verdünnungsprinzip gearbeitet werden muß. Die Bildung eines silicium-

⁵⁾ O. J. Scherer und R. Wies, Z. Naturforsch. **25B**, 1486 (1970).

⁶⁾ H. W. Roesky und H. Wiezer, Chem. Ber. **107**, 3186 (1974).

⁷⁾ J. P. Mooser, H. Nöth und W. Tinhof, Z. Naturforsch. **29b**, 166 (1974).

haltigen sechsgliedrigen Ringsystems ist offensichtlich stark begünstigt⁵⁾. Werden die Ausgangsverbindungen selbst ohne Lösungsmittel zusammen auf 90°C erhitzt, so entsteht **10** in 68proz. und **11** in 79proz. Ausbeute. Während die Ausgangsverbindungen wie $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{S}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ heftig mit Wasser reagieren, hydrolysieren **10** und **11** langsam. Es sind gelborangefarbene Festkörper, die unzersetzt destillierbar sind.

Charakterisierung

Neben den oben angegebenen Strukturvorschlägen wären Ringe denkbar, die die doppelte oder sogar mehrfache Molekülgröße haben. Diese können wir anhand von Molekülmassebestimmungen und Massenspektren ausschließen. Für **10** ergibt die osmometrische Molekülmassebestimmung in Chloroform 432 (ber. 420). Im Massenspektrum beobachten wir keine Fragmente oberhalb des Molekül-Ions. **10** und **11** ergeben im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Signal, dies deutet auf äquivalente Methylgruppen hin, oder die Methylgruppen tauschen bei Raumtemperatur schnell aus. Weiterhin spricht die verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit von **10** (Sdp. 53–55°C/0.1 Torr) und **11** (Sdp. 58–60°C/0.1 Torr) gegen größere Ringe.

Auffallend ist bei **4** die charakteristische N–H-Valenzschwingung bei 3325 cm⁻¹, deren Lage auf das Fehlen einer Wasserstoffbrückenbindung hinweist. Deshalb ist die Verbindung auch leicht flüchtig (Sdp. 32–35°C/0.2 Torr). Zum Vergleich können wir die von uns kürzlich hergestellte Substanz **9** anführen⁸⁾, die bei 139°C unter Zersetzung schmilzt. Im ¹H-NMR-Spektrum wird für **4** kein NH-Resonanzsignal beobachtet.

Der Hoechst AG Frankfurt danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. – ¹H-NMR-Spektren: Varian Gerät XL 100 in CH₂Cl₂ mit (CH₃)₄Si als inneren Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 157. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian.

3,3,7,7-Tetramethyl-1λ⁴,5λ⁴-dithia-2,4,6,8-tetraaza-3,7-disila-1,4,5,8-cyclooctatetraen (**2**): Zu 5.8 g (0.015 mol) Me₃SnNSNSnMe₃⁵⁾ in ca. 50 ml CH₂Cl₂ werden 3.7 g ClSiMe₂NSNSiMe₂Cl in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach ca. 3 h Rühren kocht man 7 h unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel und das entstandene Me₃SnCl i. Vak. ab und sublimiert. Ausb. 1.3 g (35%), nach den Spektren mit der von uns früher hergestellten Verbindung⁴⁾ identisch.

3,3,5,5-Tetramethyl-4-trimethylstannyl-1λ⁴-thia-2,4,6-triaza-3,5-disila-1,6-cyclohexadien (**3**): Zu 12.3 g (0.05 mol) ClSiMe₂NSNSiMe₂Cl in ca. 100 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemp. so langsam 25.4 g (0.05 mol) (Me₃Sn)₃N in 70 ml CH₂Cl₂ getropft, daß sich das Reaktionsgemisch nicht merklich erwärmt. Nach ca. 3 h Rühren wird noch 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel und der größte Teil des entstandenen Me₃SnCl mit der Ölpumpe abgezogen und der Rückstand zweimal i. Ölpumpenvak. destilliert. Ausb. 12.6 g (71%), Schmp. 15–18°C, Sdp. 72–74°C/0.1 Torr.

¹H-NMR: CH₃Si δ = –0.21, CH₃Sn –0.39 ppm, J(¹H-¹¹⁹Sn) = 56.7, J(¹H-¹¹⁷Sn) = 54.5 Hz. – IR (kapillar zwischen NaCl-Platten): 2930 m, 2890 m, 1405 m, 1255 sst, 1200 sst, 1125 sst, 955 sst, 875 sst, 842 st, 825 st, 790 sst, 755 st, 685 m, 675 cm⁻¹ m. – MS: MZ = 355 (M⁺, 7%), 340 (M⁺ – CH₃, 84), 191 (Me₃SiN=S=NSiMe₂?, 29), 176 (Me₂SiN=S=NSiMe₂, 93), 165

⁸⁾ H. W. Roesky und B. Kuhtz, Chem. Ber. **107**, 1 (1974).

(Me₃Sn, 100), 161 (Me₂SiN=S=NSiMe, 83), 150 (Me₂Sn, 26), 135 (MeSn, 58), 132 (NSiMe₂-N=S=N, 32), 120 (Sn, 19), 115 (Me₂SiNSiMe, 22), 100 (MeSiNSiMe, 23), 86 (NSMe₂N?, 11), 73 (Me₃Si, 27), 62 (?), 46 (NS, 32).

C₇H₂₁N₃SSi₂Sn (354.2) Ber. C 23.73 H 5.97 N 11.87 S 9.05

Gef. C 23.7 H 5.8 N 11.8 S 9.0

Mol.-Masse 320 (kryoskop. in Benzol)

3,3,5,5-Tetramethyl-1λ⁴-thia-2,4,6-triaza-3,5-disila-1,6-cyclohexadien (4): Analog **3** werden zu 15.4 g (0.04 mol) Me₃SnNSNSnMe₃⁴⁾ in CH₂Cl₂ 7.6 g (0.04 mol) ClSiMe₂NHSiMe₂Cl⁷⁾ getropft, das ebenfalls mit CH₂Cl₂ verdünnt ist. Zur Destillation empfiehlt sich ein Ölpumpenvakuum nicht besser als 0.2 Torr, da sonst schon bei Raumtemp. große Mengen von **4** in die Schutzfalle übergehen. **4** bildet flache, stäbchenförmige Kristalle, die hellgelb und durchsichtig sind. Schon bei Raumtemp. und Normaldruck sublimieren sie langsam. Ausb. 3.2 g (43%), Schmp. 38–40°C, Sdp. 32–35°C/0.2 Torr.

¹H-NMR: CH₃ δ = –0.22 ppm. – IR (CH₂Cl₂-Lösung zwischen NaCl-Platten): 3325 m, 3250 s, 3020 m, 2940 m, 1410 m, 1265 sst, 1255 sst, 1200 sst, 1150 st, 1125 sst, 905 st, 880 st, 845 st, 830 st, 800 sst, 740 sst, 710 st, 685 cm^{–1} m. – MS: MZ = 191 (M⁺, 6%), 176 (M⁺ – CH₃, 100), 160 (NSiMeNSNSiMe, 3), 147 (Me₃SiOSiMe₂, 3), 132 (NSiMe₂NSN, 10), 115 (Me₂SiNSiMe, 10), 100 (MeSiNSiMe, 9), 94 (?), 86 (NSiMe₂N, 7), 73 (Me₃Si, 8), 70 (SiNSi, 7), 60 (NSN, 3), 58 (Me₂Si, 4), 46 (NS, 15), 43 (MeSi, 9).

C₄H₁₃N₃SSi₂ (191.4) Ber. C 25.09 H 6.85 N 21.95 S 16.75

Gef. C 25.0 H 6.7 N 21.8 S 16.9

Mol.-Masse 215 (osmometr. in Chloroform)

3,3,5,5,N,N-Hexamethyl-1λ⁴-thia-2,4,6-triaza-3,5-disila-1,6-cyclohexadien-4-sulfonamid (8): 3.4 g (10.7 mmol) **3** werden mit 1.5 g (10.7 mmol) (CH₃)₂NSO₂Cl unverdünnt unter Rühren in einem Ölbad auf 90°C erhitzt. Alle 2 Tage wird eine Probe der Reaktionslösung im ¹H-NMR-Spektrometer vermessen. Man erhitzt und rührt so lange, bis im Spektrum die Signale der Ausgangsverbindungen nicht mehr zu beobachten sind. Stattdessen erscheinen die Signale von Me₃SnCl und die der neuen Produkte. Die Reaktion ist nach ca. 1 Woche beendet. Das entstandene Me₃SnCl wird i. Ölpumpenvak. abgesaugt und der Rückstand zweimal bei 0.1 Torr destilliert. Ausb. 2.1 g (65%), Schmp. 43–44°C, Sdp. 78°C/0.1 Torr.

¹H-NMR: CH₃Si δ = –0.49, NCH₃ –2.74 ppm. – IR (CH₂Cl₂-Lösung zwischen NaCl-Platten): 3020 s, 2930 m, 2900 m, 2600 s, 1470 m, 1455 m, 1405 m, 1310 sst, 1255 sst, 1210 sst, 1185 m, 1140 sst, 1045 m, 955 st, 930 sst, 910 sst, 855 st, 835 st, 810 sst, 740 sst, 730 st, 710 st, 690 cm^{–1} m. – MS: MZ = 298 (M⁺, 1.5%), 283 (M⁺ – CH₃, 32), 240 (M⁺ – SiMe₂, 8), 224 (M⁺ – N(CH₃)₂, 3), 177 (Me₃Si₂N₂SO, 43), 160 (NSiMeN=S=NSiMe, 14), 133 (?), 20), 132 (NSiMe₂N=S=N, 15), 117 (NSiMeN=S=N, 10), 116 (SiN=S=NSi, 10), 100 (MeSiNSiMe, 15), 78 (NSO₂, 15), 73 (Me₃Si, 16), 58 (Me₂Si, 11), 46 (NS, 27), 44 (NMe₂, 100).

C₆H₁₈N₄O₂S₂Si₂ (298.5) Ber. C 24.14 H 6.08 N 18.77 S 21.48

Gef. C 24.2 H 5.9 N 18.7 S 21.5

Mol.-Masse 305 (osmometr. in Chloroform)

3,3,5,5-Tetramethyl-4-(pentafluor-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorin-2-yl)-1λ⁴-thia-2,4,6-triaza-3,5-disila-1,6-cyclohexadien (10) und 4-(heptafluor-1,3,5,7,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetraazatetraphosphorocin-2-yl)-3,3,5,5-tetramethyl-1λ⁴-thia-2,4,6-triaza-3,5-disila-1,6-cyclohexadien (11): Wie vorstehend werden 28.5 g (0.05 mol) **6** bzw. 32.7 g (0.05 mol) **7** mit jeweils 12.3 g (0.05 mol) ClSiMe₂NSNSiMe₂Cl unverdünnt ca. 3 Tage erhitzt.

10: Ausb. 14.3 g (68%), Schmp. 44–45°C, Sdp. 53–55°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR: δ = –0.52 ppm. – IR (CH₂Cl₂-Lösung zwischen NaCl-Platten): 3030 s, 2960 s, 1422 s, 1265 sst, 1220 st, 1152 st,

1045 st, 1005 m, 945 sst, 882 sst, 840 st, 810 m, 740 sst, 708 cm⁻¹ sst. — MS: MZ = 420 (M⁺, unter 0.5%), 405 (M⁺ — CH₃, 9), 360 (M⁺ — NSN, 6), 355 (P₃N₃F₄N₂Si₂Me₄, 11), 341 (P₃N₃F₄N-Si₂Me₄, 10), 281 (P₃N₃F₄NSi₂, 35), 267 (P₃N₂F₄NSi₂, 21), 246 (P₃N₃F₅NH₂, 70), 244 (P₃N₃F₅N, 17), 230 (P₃N₃F₅, 65), 207 (PNSi₂Me₄NS, 35), 197 (P₃N₂F₄, 23), 185 (?24), 176 (Me₂SiNSNSiMe₂, 42), 147 (P₂N₂F₃, 48), 131 (MeSiNSNSi, 78), 116 (SiNSNSi, 25), 81 (MeSiF₂, 82), 69 (PF₂, 100), 64 (NPF, 61), 60 (NSN, 23), 47 (SiF, 61), 46 (NS, 96).

C₄H₁₂F₃N₆P₃SSi₂ (420.3) Ber. C 11.43 H 2.88 F 22.60 N 19.99 P 22.11 S 7.63

Gef. C 11.6 H 2.8 F 22.8 N 19.9 P 21.9 S 7.5

Mol.-Masse 432 (osmometr. in Chloroform)

11: Ausb. 20.2 g (79%), Schmp. 52–53°C, Sdp. 58–60°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR: δ = –0.49 ppm. — IR (CH₂Cl₂-Lösung zwischen NaCl-Platten): 2950 s, 1390 sst, 1260 st, 1218 sst, 1150 st, 1102 m, 1047 sst, 970 sst, 945 sst, 850 sst, 807 st, 775 sst, 742 sst, 700 cm⁻¹ m. — MS: MZ = 503 (M⁺, unter 1%), 488 (M⁺ — CH₃, 76), 443 (M⁺ — NSN, 12), 427 (P₄N₄F₇N₂Si₂Me₂, 7), 390 (? 15), 388 (? 14), 383 (P₄N₄F₇NSi₂, 10), 329 (P₄N₄F₇NH₂, 38), 313 (P₄N₄F₇, 38), 310 (P₄N₄F₆NH₂, 14), 283 (P₃N₃F₄NSiMe₂, 9), 269 (P₃N₂F₄NSiMe₂, 7), 230 (P₃N₃F₅, 13), 226 (PFNSi₂Me₄NS, 7), 208 (PFNSi₂Me₄N₂, 5), 197 (P₃N₂F₄, 13), 182 (? 19), 147 (P₂N₂F₃, 13), 130 (N₃Si₂S, 18), 126 (? 15), 122 (FPNSiMe₂, 10), 114 (NP₂F₂, 10), 95 (P₂FN, 12), 81 (MeSiF₂, 64), 77 (Me₂SiF, 44), 73 (Me₃Si, 24), 69 (PF₂, 46), 64 (PFN, 30), 60 (NSN, 50), 46 (NS, 100).

C₄H₁₂F₇N₇P₄SSi₂ (503.3) Ber. C 9.58 H 2.40 F 26.53 N 19.56 P 24.71 S 6.40

Gef. C 9.7 H 2.4 F 26.5 N 19.5 P 24.5 S 6.3

Mol.-Masse 535 (osmometr. in Chloroform)

[25/75]