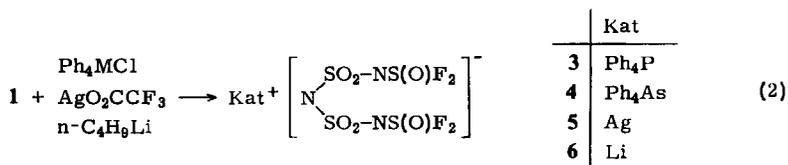


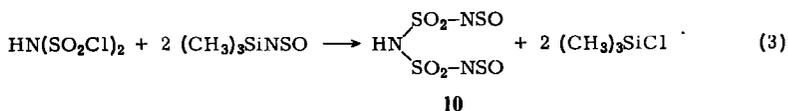
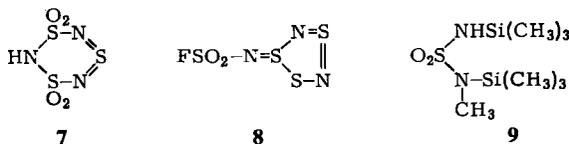
Dieselbe Reaktion läßt sich auch mit *N*-(Trimethylsilyl)schwefeloxiddifluorimid durchführen. Da die Reaktionsfähigkeit der Silicium-Stickstoff-Bindung geringer ist als die der Quecksilber-Stickstoffbindung, muß hier bei höherer Temperatur gearbeitet werden, was die Ausbeute an **2** auf 28% erhöht.

Bemerkenswert ist für **1** die chemische Verschiebung des Protons von -9.02 ppm, die erwarten läßt, daß sich die Verbindung wie eine mittelstarke Säure verhält. Aufgrund der Acidität des Protons lassen sich auf einfache Weise Substitutionen an der NH-Bindung durchführen.

Durch Hydrolyse ist es möglich, das $\text{N}[\text{SO}_2\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2^-$ -Anion von **1** als Tetraphenylphosphonium- bzw. -arsoniumsalz **3** bzw. **4** abzufangen. Durch Umsetzung von **1** mit Silbertrifluoracetat erhält man das Silbersalz **5**, mit *n*-Butyllithium das Lithiumsalz **6**.



Die Reaktion zwischen Imidobis(sulfonylchlorid) und *N*-(Trimethylsilyl)sulfonylimin ergibt die cyclische Verbindung **7**. Als Primärschritt der Reaktion kann die Substitution der Chloratome durch NSO-Gruppen angenommen werden (Gl. 3). **10** ist nicht beständig und setzt sich unter SO_2 -Abspaltung zu **7**³⁾ um.



Die Reaktion zwischen Imidobis(sulfonylchlorid) und Heptamethyldisilazan führt zu **9**, dem ersten gemischt silylierten Sulfamid. Bei Raumtemperatur wird in einer stark exothermen Reaktion noch *N,N'*-Dimethylsulfamid als zweites Produkt gebildet, bei -60°C entsteht nur **9**. Es ist bei dieser Reaktion nicht möglich, das $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$ Gerüst zu erhalten, sondern es tritt stets eine Spaltung des Moleküls unter Bildung der Sulfamidderivate ein. Dieselbe Verbindung **9** läßt sich durch Umsetzung von *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid mit Heptamethyldisilazan darstellen, allerdings kann für diesen Reaktionsverlauf kein befriedigender Mechanismus vorgeschlagen werden.

Durch Umsetzung von *N*-(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid mit *N*-(Trimethylsilyl)sulfonylimin erhält man **8**: Im Anschluß an eine Substitution der Chloratome durch

³⁾ H. W. Roesky und B. Kutz, Chem. Ber. **107**, 1 (1974).

NSO-Gruppen erfolgt in unübersichtlicher Reaktion durch SO_2 -Abspaltung, Einschub von Schwefel und ungeklärte Redoxreaktionen die Bildung des Ringsystems⁴⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in gut getrockneten Apparaturen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Für die spektroskopischen Messungen wurden benutzt: Die Perkin-Elmer-IR-Gitterspektrometer Modelle 180 und 325, die Massenspektrometer Atlas CH4 und Varian MAT-CH-5, die NMR-Spektrometer Varian A 56/60 (TMS und CFCl_3 externer Standard) und Bruker 60 (TMS interner Standard). Das analytische Labor Beller führte die Elementaranalysen durch.

N,N'-Bis(difluorsulfinyliden)imidobis(sulfonamid) (1)

a) Zu einer Suspension von 34.0 g (85 mmol) $\text{Hg}[\text{NS}(\text{O})\text{F}_2]_2$ ⁵⁾ in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. unter Rühren langsam 18.0 g (84 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ ⁶⁾ in 40 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird das entstandene HgCl_2 unter Stickstoff abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und die verbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert.

1. Fraktion: Sdp. 38°C/0.4 Torr, Ausb. 2.5 g (11%), durch Spektren und Elementaranalyse als *N,N'*-Sulfonylbis(schwefeloxiddifluorimid) (2) identifiziert²⁾.

2. Fraktion: Sdp. 85°C/0.4 Torr, Ausb. 9.0 g (30%) I. — Massenspektrum (*m/e*): 343 (0.9%, M^+), 264 (23%, $\text{SO}_2(\text{NSOF}_2)_2^+$), 243 (4%, $\text{M}^+ - \text{NSOF}_2$), 179 (18%, $\text{HNSO}_2\text{NSOF}_2^+$), 164 (100%, $\text{SO}_2\text{NSOF}_2^+$), 148 (6%, SONSOF_2^+), 101 (59%, HNSOF_2^+), 100 (20%, NSOF_2^+), 86 (14%, SOF_2^+), 83 (17%, FSO_2^+), 82 (44%), 80 (24%, SO_2NH_2^+), 70 (17%, SF_2^+), 67 (55%, SOF^+), 64 (48%, SO_2^+), 51 (17%, SF^+), 48 (48%, SO^+), 46 (38%, NS^+). — IR (kapillar): 3310 sst (vNH), 1410 st, 1320 sst, 1220 st, 1180 st, 1140 sst, 1075 st, 940 s, 875 sst, 850 s, 790 s, 710 s, 690 m, 640 s, 595 st, 555 s, 532 st, 445 m, 387 cm^{-1} s. — ¹H-NMR: $\delta = -9.02$ ppm. — ¹⁹F-NMR: $\delta = -46.88$ ppm.

$\text{HF}_4\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4$ (343.3) Ber. H 0.29 F 22.14 N 12.24 S 37.36

Gef. H 0.3 F 22.5 N 11.5 S 35.9

b) Zu einer Lösung von 10.7 g (50 mmol) $\text{HN}(\text{SO}_2\text{Cl})_2$ in 50 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren langsam 18 g (52 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNS}(\text{O})\text{F}_2$ ⁵⁾ getropft. Anschließend wird 3 h auf 40°C erwärmt. Die Aufarbeitung ergibt 4.1 g (28%) 2 und 4.1 g (24%) 1.

Tetraphenylphosphoniumsalz von 1 (3): Zu einer Lösung von 1.0 g (26 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\text{Cl}$ in 30 ml Wasser werden 0.60 g (17.5 mmol) 1 getropft. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird noch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird filtriert, der Rückstand dreimal mit Wasser gewaschen, aus Methanol/Wasser umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.20 g (100%), Schmp. 81°C.

IR (KBr): 1408 sst, 1348 sst, 1225 st, 1175 m, 1150 sst, 1071 sst, 924 s, 872 st, 838 st, 825 m, 778 m, 672 m, 650 Sch, 592 m, 562 m, 528 sst, 500 s, 435 cm^{-1} s. Die Banden des $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+\text{I}^-$ -Ions sind nicht mit aufgeführt.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]\text{F}_4\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4$ (681.7) Ber. C 42.29 H 2.96 F 11.15 N 6.16 P 4.54 S 18.82

Gef. C 42.5 H 3.1 F 10.9 N 5.9 P 4.7 S 18.6

⁴⁾ Die Verbindung konnte vor kurzem auch auf anderem Weg dargestellt werden: H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer und B. Krebs, Chem. Ber. **109**, 1358 (1976).

⁵⁾ O. Glemser, H. Saran und R. Mews, Chem. Ber. **104**, 696 (1971).

⁶⁾ M. Becke-Goehring und E. Fluck, Inorg. Synth. **8**, 105 (1966).

Tetraphenylarsoniumsalz von 1 (4): Zu einer Lösung von 1.0 g (24 mmol) $(C_6H_5)_4AsCl$ in 30 ml Wasser werden 0.80 g (23 mmol) **1** getropft. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Ausb. 1.60 g (96%), Schmp. 67°C.

IR (KBr): 1410 sst, 1365 st, 1345 st, 1335 st, 1230 st, 1220 st, 1190 s, 1170 sst, 1082 sst, 915 s, 860 st, 835 st, 822 s, 800 s, 775 s, 720 s, 670 s, 590 m, 560 m, 540 m, 520 cm^{-1} st. Die Banden des $(C_6H_5)_4As$ -Ions sind ausgelassen.

$[C_{24}H_{20}As]F_4N_3O_6S_4$ (725.6) Ber. C 39.73 H 2.78 As 10.33 F 10.47 N 5.79 S 17.68
Gef. C 40.5 H 3.0 As 10.2 F 10.3 N 5.9 S 17.3

Silbersalz von 1 (5): In einem lichtgeschützten Kolben werden zu einer Lösung von 1.3 g (60 mmol) Silbertrifluoracetat in 10 ml Trifluoressigsäure langsam 2.0 g (58 mmol) **1** getropft. Der sofort ausfallende weiße Niederschlag wird noch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird der Niederschlag abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.5 g (97%), Schmp. 211°C (Zers.).

IR (Nujol und Kel-F): 1450 m, 1435 m, 1310 m, 1287 st, 1170 sst, 1110 sst, 1065 sst, 1050 sst, 1005 s, 880 st, 848 st, 800 Sch, 705 s, 685 m, 600 sst, 578 st, 550 Sch, 450 m, 410 Sch, 375 cm^{-1} m.

$AgF_4N_3O_6S_4$ (450.1) Ber. F 16.88 N 9.33 S 28.49 Gef. F 16.7 N 9.4 S 28.1

Lithiumsalz von 1 (6): Zu einer 15proz. Lösung von 0.2 g (31 mmol) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan werden bei -30°C 1.0 g (30 mmol) **1** getropft. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird noch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird der weiße Niederschlag unter Stickstoff abfiltriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.0 g (96%), Schmp. 153°C (Zers.).

IR (Nujol und Kel-F): 1365 st, 1268 sst, 1205 sst, 1155 s, 1127 s, 1100 m, 1035 m, 975 st, 910 st, 845 m, 725 m, 640 s, 620 m, 590 Sch, 540 s, 450 cm^{-1} m.

$LiF_4N_3O_6S_4$ (349.2) Ber. Li 1.99 F 21.76 N 12.03 S 36.73 Gef. Li 2.3 F 20.8 N 11.8 S 36.1

2H-1,3,5,2,4,6-Trithiatriazin-1,1,3,3-tetroxid (7): Zu einer Lösung von 42.0 g (196 mmol) $HN(SO_2Cl)_2$ in 100 ml CH_2Cl_2 werden 54.0 g (400 mmol) $(CH_3)_3SiNSO^7)$ getropft. Während der leicht exothermen Reaktion verfärbt sich die Lösung von farblos nach rot. Das Gemisch wird 18 h bei Raumtemp. gerührt, dann werden die leicht flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. abgezogen. Der verbleibende ölige Rückstand wird bei 1 Torr 2 h auf 60°C erwärmt und der gebildete kristalline Festkörper aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausb. 37.1 g (92%), Schmp. 143°C (Zers.) (Lit.³⁾ 139°C , Zers.).

N-Methyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)sulfamid (9)

a) Zu 21.4 g (100 mmol) $(ClSO_2)_2NH$ in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei -60°C langsam 35.0 g (200 mmol) $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3^8)$ getropft. Anschließend wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck abgezogen. Sublimation des Rückstandes bei $80^\circ\text{C}/1$ Torr ergibt 14.2 g (27%, bezogen auf $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$), **9**. Schmp. 67°C , Sdp. $89^\circ\text{C}/0.01$ Torr, löslich in Benzol und Methylenchlorid.

b) Zu 17.5 g (100 mmol) $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ in 50 ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C 10 g (50 mmol) FSO_2NSCl_2 getropft. Anschließend wird noch 24 h bei Raumtemp. gerührt, dann wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck abgezogen. Dreimalige Sublimation des Rückstandes bei $80^\circ\text{C}/1$ Torr ergibt 2.7 g (10%) **9**.

MS (*m/e*) 254 (10%, M^+), 239 (100%, $[M - CH_3]^+$), 224 (9%, $[M - 2CH_3]^+$), 220 (7%), 215 (6%), 209 (9%, $[M - 3CH_3]^+$), 160 (3%, $N[Si(CH_3)_3]_2^+$), 147 (42%, $[Me_3SiOSiMe_3 - CH_3]^+$), 146 (40%, $[N(SiR_3)_2 - CH_2]^+$), 119 (3%, $(CH_3)_3SiNS^+$), 88 (14%, $NHSi(CH_3)_3^+$), 75 (22%),

⁷⁾ O. J. Scherer und P. Hornig, *Angew. Chem.* **78**, 776 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 729 (1966).

⁸⁾ R. C. Osthoff und S. W. Kantor, *Inorg. Synth.* **5**, 55 (1957).

73 (30%, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$), 64 (8%, SO_2^+), 59 (18%, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2^+$), 48 (8%, SO^+), 46 (6%, NS^+), 45 (19%, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$), 43 (9%, CH_3Si^+), 30 (17%, NHCH_3^+). – IR (KBr): 3310 st (νNH), 3100 s (νCH), 2960 st (νCH), 2900 s (νCH), 2820 s (νCH), 1540 s (δNH), 1470 s, 1430 s ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$), 1410 m ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$), 1340 sst ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_2$), 1255 sst ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1165 sst ($\nu_{\text{s}}\text{SO}_2$), 1060 m, 930 sst, 840 sst ($\delta_{\text{as}}\text{SiCH}$), 760 st ($\delta_{\text{s}}\text{SiCH}$), 690 m ($\nu_{\text{as}}\text{SiC}$), 610 st ($\nu_{\text{s}}\text{SiC}$), 550 m (νSiN), 460 cm^{-1} s. – $^1\text{H-NMR}$ (30proz. in CH_2Cl_2): $\delta = -0.28, -0.35, -2.7$ ppm.

$\text{C}_7\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{SSi}_2$ (254.5) Ber. C 33.04 H 8.71 N 11.01 S 12.60

Gef. C 31.8 H 8.5 N 11.3 S 12.5

1-Fluorsulfonylimino-1 λ^4 ,2,4 λ^4 ,3,5-trithiadiazol (8): Zu einer Lösung von 18.0 g (90 mmol) $\text{FSO}_2\text{NSCl}_2$ ⁹⁾ in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. langsam unter Rühren 26.0 g (192 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ ⁷⁾ getropft. Nach einiger Zeit erfolgt eine exotherme Reaktion. Die anschließend zähflüssige Lösung wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die leicht flüchtigen Bestandteile werden bei reduziertem Druck abgezogen, der ölige Rückstand wird bei 0.05 Torr/55°C sublimiert, das Sublimat mit Ether gewaschen und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Nochmalige Sublimation ergibt einen gelben kristallinen Festkörper. Ausb. 4.6 g (22%), Schmp. 73°C. Die angegebenen Daten⁴⁾ konnten bestätigt werden.

⁹⁾ H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 724 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 711 (1967).