

## Umsilylierungsreaktionen an *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimiden

Werner Wolfsberger\* und Helmut Försterling

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 3. August 1976

Siliciumfunktionelle *S,S*-Dialkylsulfodiimide (3–18) wurden aus *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimiden (1, 2) und polyfunktionellen Halogensilanen durch Umsilylierung dargestellt. Diese Verbindungen spalten beim Erhitzen 1 mol Halogensilan ab, wobei in einigen Fällen achtgliedrige Cyclothiazasilane (19, 20; 25, 26; 21, 22) isoliert werden konnten. Der Reaktionsmechanismus wird diskutiert.

### Transsilylation Reactions of *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimides

Silicon-functional *S,S*-dialkylsulfodiimides (3–18) are prepared from *N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dialkylsulfodiimides (1, 2) and polyfunctional halosilanes. Upon heating, these compounds eliminate one mol halosilane; in some cases eight-membered cyclothiazasilanes (19, 20; 25, 26; 21, 22) can be isolated. A mechanistic interpretation of the transsilylation process is given.

Die Verbindungsklasse der *S,S*-Dialkylsulfodiimide ist ein relativ wenig untersuchtes Teilgebiet der Chemie, wie ein jüngst von *Haake*<sup>1)</sup> verfaßter Übersichtsartikel deutlich macht. Seit ihrer Entdeckung 1964 durch *Cogliano* und *Braude*<sup>2)</sup> und ihrer eindeutigen Strukturaufklärung 1966 durch *Appel* et al.<sup>3)</sup> beschäftigte sich bis heute nur eine begrenzte Zahl von Originalarbeiten mit dieser Substanzklasse. Durch das von *Haake*<sup>4)</sup> entwickelte „Hypochlorit-Verfahren“ sind die Sulfodiimide jedoch nunmehr ohne den bis dahin benötigten Chloramin-Generator zugänglich, so daß viel günstigere experimentelle Voraussetzungen gegeben sind.

In früheren Arbeiten<sup>5–10)</sup> haben wir gezeigt, daß ein erstmals von *Gerrard* und *Kilburn*<sup>11)</sup> angewendetes, als Umsilylierung bezeichnetes<sup>12)</sup> Reaktionsprinzip einen leichten Zugang

<sup>1)</sup> M. Haake in A. Senning, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. 1, S. 184, G. Thieme, Stuttgart 1976.

<sup>2)</sup> J. A. Cogliano und G. L. Braude, J. Org. Chem. 29, 1397 (1964).

<sup>3)</sup> R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

<sup>4)</sup> M. Haake, Tetrahedron Lett. 1970, 4449.

<sup>5)</sup> W. Wolfsberger, H. H. Pickel und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. 28, 307 (1971); Chem. Ber. 104, 1830 (1971).

<sup>6)</sup> W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, J. Organomet. Chem. 28, 317 (1971).

<sup>7)</sup> H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. 104, 150 (1971).

<sup>8)</sup> W. Wolfsberger und H. H. Pickel, Z. Anorg. Allg. Chem. 384, 131 (1971).

<sup>9)</sup> H. Schmidbaur und W. Vornberger, Chem. Ber. 105, 3187 (1972).

<sup>10)</sup> W. Wolfsberger, Z. Naturforsch., Teil B 30, 900, 904, 907 (1975).

<sup>11)</sup> W. Gerrard und K. D. Kilburn, J. Chem. Soc. 1956, 1536.

<sup>12)</sup> W. Fink, Helv. Chim. Acta 50, 1131 (1967).

zu einer Vielzahl siliciumfunktioneller Verbindungen ermöglicht. Diese Untersuchungen wurden nun auf *N,N'*-bissilylierte *S,S*-Dialkylsulfodiimide ausgedehnt<sup>13)</sup>, und über die Ergebnisse dieser Arbeiten wird hier berichtet.

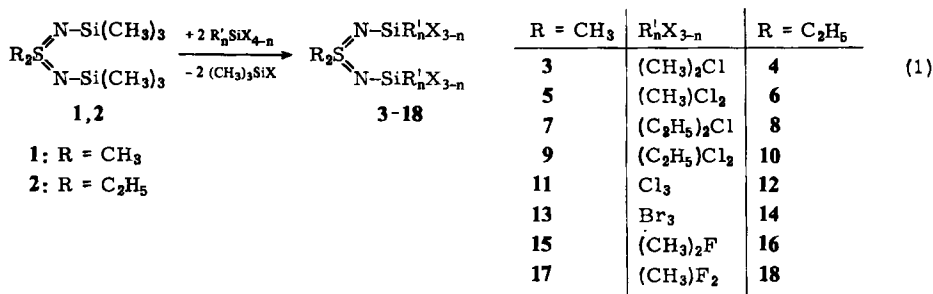
## Umsilylierungsreaktionen

### a) Mit Chlor- und Bromsilanen

Bei der langsamen Zugabe von etwas mehr als zwei mol Halogensilan zu den in Methylchlorid gelösten Sulfodiimiden **1** oder **2** tritt unter Erwärmung ein Silylgruppenaustausch ein, der im Sinne der Gleichung (1) zu den doppelt umsilylierten Derivaten **3–14** führt. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der einzelnen Umsetzungen zeigte, daß die Umsilylierungen mit höher halogenierten Silanen im allgemeinen rascher und, wie die zusätzlich auftretenden NMR-Signale zu Beginn und deren totales Verschwinden am Ende der Reaktion andeuten, wahrscheinlich nicht nur nach dem gängigen Umsilylierungsmechanismus<sup>5,7)</sup> ablaufen.

### b) Mit Fluorsilanen

Die Reaktionen der Sulfodiimide **1** und **2** mit Fluormethylsilanen, die wegen der Leichtflüchtigkeit der Silane im geschlossenen System durchgeführt wurden, verlaufen zum Teil extrem langsam. Während **1** und **2** mit Trifluormethylsilan innerhalb von zehn Tagen zu den gewünschten Produkten **17** und **18** abreagieren, ist im Falle von Difluordimethylsilan der vollständige Silylgruppenaustausch unter Bildung von **15** und **16** erst nach Monaten erreicht<sup>14)</sup>.



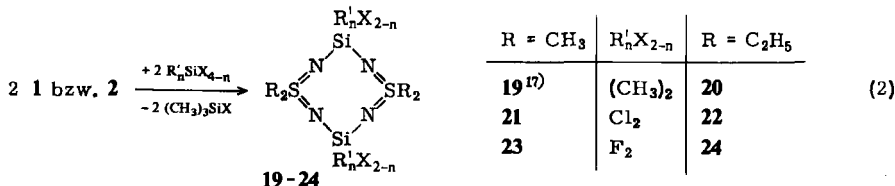
### c) Zur Existenz mono-umsilylierter Derivate von **1** und **2**

NMR-Spektroskopische Untersuchungen von Umsilylierungsreaktionen des Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimids ergaben<sup>8)</sup>, daß der Austausch der ersten Silylgruppe bedeutend rascher erfolgt als der zweiten. Dies veranlaßte uns, gezielte Versuche zur Darstellung einiger einfach umsilylierter Derivate von **1** und **2** zu unternehmen. Entsprechende Umsetzungen mit Dichlordimethylsilan sowie Siliciumtetrachlorid führten jedoch zu den Cyclothiazasilanen **19–22**. Analog isoliert man nach mehrstündigem Hindurch-

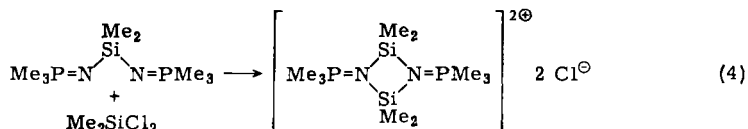
<sup>13)</sup> W. Wolfsberger und H. Försterling, *J. Organomet. Chem.* **56**, C17 (1973).

<sup>14)</sup> Ein ähnliches Verhalten konnte auch bei Umsilylierungsreaktionen von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid mit Fluorsilanen beobachtet werden<sup>8)</sup>. So war bei der entsprechenden Umsetzung mit  $\text{Me}_2\text{SiF}_2$  nach 14 Tagen noch keine Produktbildung feststellbar.

leiten von gasförmigem Siliciumtetrafluorid durch Lösungen von **1** bzw. **2** in Methylenchlorid die Tetrafluorverbindungen **23** und **24**<sup>15)</sup>.



Dieser Reaktionsverlauf unterscheidet sich von dem, der bei Dialkylbis(phosphoranylidenamino)silanen beobachtet wird. Dort wird nach Wahl der Reaktionspartner entweder eine Umsilylierung [Gl. (3)] oder die Bildung eines dikationischen Vierringsystems [Gl. (4)] gefunden<sup>18, 19)</sup>.



Das differierende Reaktionsverhalten der beiden isosteren Verbindungsklassen dürfte in der unterschiedlichen Basizität der  $\text{S}=\text{N}/\text{P}=\text{N}$ -Stickstoffatome begründet sein<sup>20)</sup>.

#### d) Zum Reaktionsmechanismus

Da einige der während der Umsetzung von **1** bzw. **2** mit Dichlordimethylsilan bzw. Siliciumtetrachlorid (s. o. unter a)) aufgetretenen, zunächst unverständlichen NMR-Signale den Cyclothiazasilanen **19**–**22** zugeordnet werden können, und sich außerdem zeigen läßt, daß aus **19**–**22** und zwei mol des entsprechenden Halogensilans die Sulfo-diimide **3**, **4**, **11**, **12** resultieren<sup>21)</sup>, vermuten wir, daß gemäß folgendem Schema (mit **1** und  $\text{SiCl}_4$  formuliert) zwei Reaktionswege zu **3**–**18** diskutiert werden müssen.

Sehr langsames Zutropfen der Silankomponente zu verdünnten Lösungen von **1** bzw. **2** begünstigt dabei den Reaktionsweg über das entsprechende Cyclothiazasilan, während bei sofortiger Zugabe der Gesamtmenge an Halogensilan der direkte sukzessive Silylgruppenaustausch in den Vordergrund rückt.

<sup>15)</sup> Diese Resultate stehen in Einklang mit einer Arbeit von Appel et al.<sup>16)</sup>, die in einem Fall bereits zeigen konnten, daß die Umsetzung von **1** mit Dichlordiphenylsilan das entsprechende Cyclothiazasilan ergibt.

<sup>16)</sup> R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber. **106**, 902 (1973).

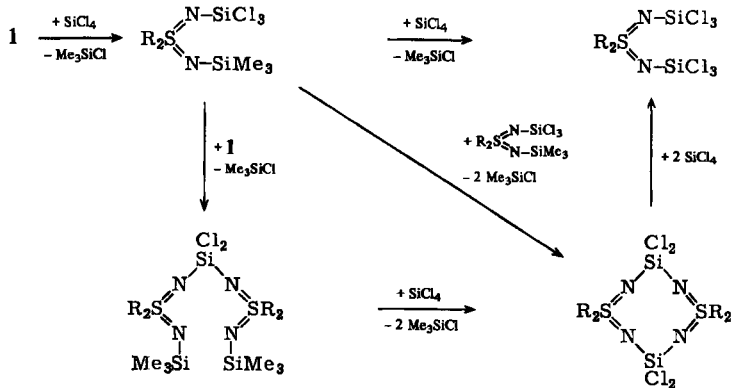
<sup>17)</sup> R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, Chem. Ber. **101**, 2861 (1968).

<sup>18)</sup> W. Wolfsberger, J. Organomet. Chem. **88**, 133 (1975).

<sup>19)</sup> Es gilt: Me =  $\text{CH}_3$  und Et =  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

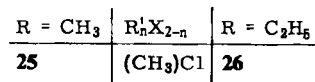
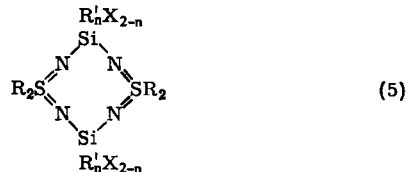
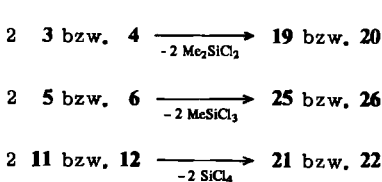
<sup>20)</sup> W. Wolfsberger und H. Försterling, J. Organomet. Chem. **122**, 13 (1976).

<sup>21)</sup> Daß Cyclothiazasilane mit Halogensilanen zu *N,N'*-bissilylierten Sulfo-diimiden abreagieren können, wurde bereits von Appel et al.<sup>16)</sup> an Hand NMR-spektroskopischer Untersuchungen wahrscheinlich gemacht. Eine Isolierung und Charakterisierung der bei dieser Reaktion entstehenden Sulfo-diimide wurde allerdings nicht vorgenommen.



### Chemische und physikalische Eigenschaften

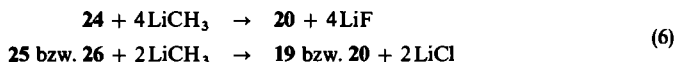
Die farblosen bis schwach gelblichen Verbindungen 3–18 sind tiefschmelzende, hydrolyseempfindliche Stoffe, die unter Feuchtigkeitsausschluß gut haltbar sind. In den gängigen inerten organischen Solventien sind sie löslich, wobei mit fortschreitender Halogensubstitution polare Lösungsmittel zunehmend wirksamer werden. Eine ähnliche Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zeigt die thermische Stabilität. So nimmt mit zunehmendem Halogengehalt die Menge der Destillationsrückstände infolge Zersetzung zu. 17 und 18 können überhaupt nicht mehr destilliert werden. Die Untersuchung der verbleibenden Rückstände ergab jeweils ein kompliziertes Verbindungsgemisch. Unter schonenden Bedingungen können siliciumfunktionelle Sulfodiimide jedoch, wie in einigen Beispielen gezeigt wurde, in genau definierter Weise unter Halogensilanabspaltung und Ringschluß zu achtlgliedrigen Cyclothiazasilanen thermolysiert werden.



Eine Bildung von zwölfgliedrigen Cyclothiazasilanen, wie sie z. B. bei der Umaminierung von Sulfodiimiden mit Silylaminen<sup>16)</sup> oder bei der Chlorwasserstoff-Kondensation zwischen *S,S*-Dimethylsulfodiimid und Halogensilanen<sup>16)</sup> festgestellt wurde, konnten wir nicht beobachten.

Die Eigenschaften der Cyclothiazasilane 19–26 ähneln denen von 3–18. Ihre Löslichkeit ist mit Ausnahme der peralkylierten Derivate 19 und 20 allerdings erheblich geringer, so daß im Gegensatz zu 3–20 keine kryoskopischen Molekülmassebestimmungen in Benzol mehr möglich sind. Die Molekülmasse von 21–26 wurde daher massenspektroskopisch bestimmt. Das Vorliegen eines N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Achtringgerüsts wurde außerdem in

drei Fällen durch Überführung in den peralkylierten Achtring mittels Methylolithium bewiesen.



Die IR-Spektren der Verbindungen 3–26 sind relativ bandenreich, so daß eine lückenlose Zuordnung der Banden im beobachteten Bereich von 4000–400 cm<sup>-1</sup> auf Schwierigkeiten stößt. Die Zuordnung der bei der Überführung von 1, 2 in 3–14, 21, 22, 25 und 26 neu auftretenden Si–Hal-Valenzschwingungen (Tab. 1) ist jedoch problemlos. Neben den zum Teil sehr leicht auszusondernden CH<sub>3</sub>(Si)-Schwingungen sind die Spektren vor allem noch durch zwei sehr intensive Banden im Gebiet von 1320–1150 cm<sup>-1</sup> charakterisiert, die auf ν<sub>as</sub>(SN) und ν<sub>s</sub>(SN) zurückzuführen sind. Die Bestimmung der genauen Lage wird allerdings dadurch erschwert, daß sich in diesem Bereich durch Überlagerung mehrerer Schwingungen häufig sehr breite Bandenmaxima bilden.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (δ in ppm, *J* in Hz) und IR-Absorption νSi–Hal der Verbindungen 3–18 und 20–26

Nr.	δCH <sub>3</sub> (S)	δCH <sub>2</sub> (S)	δCH <sub>3</sub> (Si)	νSi–Hal <sup>a)</sup>
3	–3.07 (s, 6H)		–0.45 (s, 12H)	472 st
4	–1.30 (t, 6H)	–2.98 (q, 4H)	–0.45 (s, 12H)	460 st
5	–3.22 (s, 6H)		–0.78 (s, 6H)	530 sst
6	–1.38 (t, 6H)	–3.12 (q, 4H)	–0.78 (s, 6H)	533 sst
7	–3.06 (s, 6H)		–1.01 (m, 12H) <sup>b)</sup>	476 m
8	–1.31 (t, 6H)	–3.00 (q, 4H)	–1.01 (m, 12H) <sup>b)</sup>	478 st
9	–3.19 (s, 6H)		<sup>c)</sup>	540 sst
10	–1.37 (t, 6H)	–3.13 (q, 4H)	<sup>d)</sup>	535 sst
11	–3.28 (s, 6H)			575 sst
12	–1.43 (t, 6H)	–3.23 (q, 4H)		570 sst
13	–3.33 (s, 6H)			463 sst
14	–1.46 (t, 6H)	–3.28 (q, 4H)		475 sst
15	–3.03 (s, 6H)		–0.21 (d, 12H) <sup>e)</sup>	
16	–1.29 (t, 6H)	–2.90 (q, 4H)	–0.19 (d, 12H) <sup>f)</sup>	
17	–3.11 (s, 6H)		–0.33 (t, 6H) <sup>g)</sup>	
18	–1.34 (t, 6H)	–3.03 (q, 4H)	–0.31 (t, 6H) <sup>h)</sup>	
20	–1.24 (t, 12H)	–2.83 (q, 8H)	–0.10 (s, 12H)	
21	–3.20 (s, 12H)			540 sst
22	–1.38 (t, 12H)	–3.13 (q, 8H)		545 sst
23	–3.12 (s, 12H)			
24	–1.36 (t, 12H)	–3.01 (q, 8H)		
25 <sup>i)</sup>	–3.01 (q, 6H) <sup>j)</sup>		–0.42 (s, 6H)	447 st
	–3.21 (q, 6H) <sup>j)</sup>			
25 <sup>k)</sup>	–3.11 (s, 12H)		–0.38 (s, 6H)	
26 <sup>i)</sup>	–1.27 (t, 6H)	–2.91 (q, 4H)	–0.43 (s, 6H)	454 st
	–1.36 (t, 6H)	–3.14 (q, 4H)		
26 <sup>k)</sup>	–1.31 (t, 12H)	–3.03 (q, 8H)	–0.43 (s, 6H)	

a) In cm<sup>-1</sup>. – b) δCH<sub>2</sub>(Si) = 0.81 (m, 8H). – c) δCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(Si) = –1.07 (s, A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, 10H). – d) δCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>(Si) = –1.08 (s, A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, 10H). – e) *J*(<sup>1</sup>HCSi<sup>19</sup>F) = 6.2. – f) *J*(<sup>1</sup>HCSi<sup>19</sup>F) = 6.15. – g) *J*(<sup>1</sup>HCSi<sup>19</sup>F) = 4.45. – h) *J*(<sup>1</sup>HCSi<sup>19</sup>F) = 4.45. – i) *cis*-Form. – j) *J*(<sup>1</sup>HCSC<sup>1</sup>H) = 0.8. – k) *trans*-Form.

Tab. 2.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 15–18, 23 und 24 ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)

Nr.	15	16	17	18	23	24
$\delta\text{F}$	133.3	131.9	126.5 <sup>a)</sup>	126.0 <sup>b)</sup>	135.0	133.6

a)  $J(^{19}\text{F}^{29}\text{Si}) = 265$ .

b)  $J(^{19}\text{F}^{29}\text{Si}) = 264$ .

Die NMR-Spektren (Tab. 1 und 2) bestätigen hinsichtlich der Zahl, der Multiplizitäten und der Flächenverhältnisse der auftretenden Resonanzen die Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen 3–18 und 20–26. Die bei den Thermolysen angefallenen Verbindungen 25 und 26 liegen, wie aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren hervorgeht, als *cis-trans*-Isomerengemische vor. Da in 25 die beiden  $\text{CH}_3(\text{S})$ -Gruppen nur in der *trans*-Form magnetisch äquivalent sind, ordnen wir das bei  $\delta = -3.11$  ppm auftretende Singulett dem *trans*-Isomeren zu. Auf Grund der Intensitätsverhältnisse der  $\text{CH}_3(\text{S})$ -Resonanzen (*trans/cis*  $\approx 3/2$ ) läßt sich das bei  $\delta = -0.42$  ppm liegende Singulett als die der *cis*-Form zugehörige Silylresonanz erkennen. Die Zuordnung der Signale von 26 erfolgte in Anlehnung an das NMR-Spektrum von 25.

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbauer danken wir für Diskussionen und sein Interesse an dieser Arbeit, dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln. Weiterhin gilt unser Dank den Herren Dr. W. Buchner für die Messung einiger  $^1\text{H}$ -NMR- und der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren und Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren. Der Fa. Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die kostenlose Überlassung der Chlorsilane.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines und Ausgangsmaterialien:* Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer trockenen Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren dementsprechend vorbehandelt.

Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden von Frau E. Ullrich im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt. Der Halogengehalt wurde argentometrisch ermittelt. Die Mol.-Massen wurden entweder kryoskopisch in Benzol in einer geschlossenen Beckman-Apparatur oder massenspektroskopisch (Varian MAT SM1-BH) bestimmt.

IR-Spektren: in flüssiger Phase kapillar und in fester Phase in Nujol zwischen KBr-Platten, Perkin-Elmer 457. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T 60 bzw. Varian XL 100;  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Varian XL 100; Lösungsmittel:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit TMS als internem ( $^1\text{H}$ ) bzw.  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CFCl}_3$  als externem ( $^{19}\text{F}$ ) Standard. Die Werte  $\delta$  der chemischen Verschiebung sind in ppm angegeben, negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard.

Die folgenden Ausgangsverbindungen erhielten wir nach Literaturvorschriften:  $\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_3)_2$ <sup>17)</sup>,  $\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_3)_2$ <sup>22)</sup>,  $\text{Me}_3\text{SiF}_2$ <sup>23)</sup>,  $\text{MeSiF}_3$ <sup>24)</sup>,  $\text{SiF}_4$ <sup>25)</sup>,  $\text{SiBr}_4$ <sup>25)</sup> und ether. Methylithiumlösung<sup>26)</sup>.

<sup>22)</sup> W. Wolfsberger und H. Försterling, Chem.-Ztg. **100**, 35 (1976).

<sup>23)</sup> H. S. Booth und J. F. Suttle, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2658 (1946).

<sup>24)</sup> H. S. Booth und W. F. Martin, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2655 (1946).

<sup>25)</sup> G. Brauer, Handbuch d. Präp. Anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 202 bzw. 609, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.

<sup>26)</sup> M. Schmidt und I. Ruidisch, Z. Anorg. Allg. Chem. **311**, 331 (1961).

*Umsilylierungsreaktionen mit Chlor- und Bromsilanen:* Diese Umsetzungen erfolgten alle nach dem gleichen Schema, so daß zusammen mit Tab. 3 eine allgemeine Arbeitsvorschrift genügt.

Eine exakt eingewogene Menge des *N,N'*-bissilylierten Sulfodiimids bzw. des Cyclothiazasilans wurde in ca. 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und das jeweilige Halogensilan auf einmal zugegeben. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurden das Lösungsmittel und die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches i. Ölpumpenvak. abgezogen, wobei die gewünschten Produkte sofort in analysenreiner Form und in quantitativer Ausbeute im Kolben zurückblieben. Eine eventuell notwendige Reinigung ist entweder durch Destillation i. Ölpumpenvak. oder durch Umkristallisation aus Pentan bei tiefen Temperaturen möglich.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten der Umsilylierungs- und Methylierungsreaktionen

Nr.	Sulfodiimid		Reaktionspartner			Produkt			
	g	mmol	Formel	g	mmol	Nr.	g	mmol	%
1	4.05	17.1	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	4.80	37.2	3	4.71	17.0	99
1	5.58	23.6	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	3.04	23.6	19 <sup>a)</sup>	3.24	10.9	92
2	3.57	13.5	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	3.84	29.8	4	3.64	11.9	88
2	5.22	19.7	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	2.54	19.7	20	3.16	8.96	91
1	3.62	15.3	$\text{MeSiCl}_3$	5.20	34.8	5	2.47	7.76	51
2	3.58	13.5	$\text{MeSiCl}_3$	4.55	30.4	6	4.02	11.6	86
1	2.65	11.2	$\text{Et}_2\text{SiCl}_2$	3.87	24.6	7	2.76	8.28	74
2	3.49	13.2	$\text{Et}_2\text{SiCl}_2$	4.56	29.0	8	3.27	9.04	69
1	2.12	8.96	$\text{EtSiCl}_3$	3.22	19.7	9	3.06	8.84	99
2	2.18	8.24	$\text{EtSiCl}_3$	2.96	18.1	10	3.07	8.20	100
1	2.20	9.30	$\text{SiCl}_4$	3.48	20.5	11	1.98	5.51	59
1	2.98	12.6	$\text{SiCl}_4$	2.14	12.6	21	2.28	6.03	96
2	2.19	8.28	$\text{SiCl}_4$	3.09	18.2	12	1.80	4.65	56
2	2.85	10.8	$\text{SiCl}_4$	1.83	10.8	22	2.26	5.20	96
1	1.77	7.48	$\text{SiBr}_4$	5.76	16.6	13	4.57	7.30	98
2	1.41	5.33	$\text{SiBr}_4$	4.08	11.7	14	3.47	5.31	100
1	0.97	4.10	$\text{Me}_2\text{SiF}_2$	7.88	82.0	15	0.95	3.89	95
2	1.22	4.61	$\text{Me}_2\text{SiF}_2$	8.87	92.2	16	1.17	4.29	93
1	1.20	5.07	$\text{MeSiF}_3$	5.57	55.6	17	1.22	4.83	95
2	1.29	4.88	$\text{MeSiF}_3$	4.35	43.4	18	1.28	4.56	94
1	1.44	6.09	$\text{SiF}_4$	<sup>b)</sup>		23	0.76	2.43	80
2	1.82	6.88	$\text{SiF}_4$	<sup>c)</sup>		24	1.20	3.26	95
19	0.61	2.06	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	0.88	6.82	3	1.06	3.82	93
20	0.83	2.35	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	1.07	8.29	4	1.32	4.32	92
21	1.27	3.36	$\text{SiCl}_4$	1.49	8.77	11	1.87	5.21	78
22	0.57	1.31	$\text{SiCl}_4$	1.49	8.77	12	0.62	1.86	71
25	0.48	1.42	$\text{MeSiCl}_3$	1.30	8.70	5	0.65	2.04	72
24	0.66	1.79	MeLi	157 <sup>d)</sup>	7.14	20	0.55	1.56	87
25	0.92	2.73	MeLi	120 <sup>d)</sup>	5.46	19	0.63	1.87	68
26	0.52	1.32	MeLi	58 <sup>d)</sup>	2.64	20	0.31	0.88	67

<sup>a)</sup> Schmp. 159–160°C (Lit. <sup>17)</sup> 154°C).

<sup>b)</sup> 5stdg. langsames Durchleiten von gasförmigem  $\text{SiF}_4$  durch eine Lösung von 1 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

<sup>c)</sup> 8stdg. Durchleiten von  $\text{SiF}_4$  durch eine Lösung von 2 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

<sup>d)</sup> Angabe in mg.

Tab. 4. Physikalische Konstanten und analytische Daten der Verbindungen 3—18 und 20—26

Nr.	Systematischer Name	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/0.1 Torr)	Summenformel Mol.-Masse (ber./gef.)	C	H	N	Hal
3	<i>N,N'</i> -Bis(chlordimethylsilyl)- <i>S,S</i> -dimethylsulfodiimid	47—48	—	$C_6H_{18}Cl_2N_2SSi_2$ (277.4/263)	Ber. 25.98 Gef. 25.40	6.54 6.74	10.10 10.32	25.56 25.10
4	<i>N,N'</i> -Bis(chlordimethylsilyl)- <i>S,S</i> -diethylsulfodiimid	12—13	82—83	$C_8H_{22}Cl_2N_2SSi_2$ (305.4/306)	Ber. 31.46 Gef. 32.07	7.26 7.49	9.17 9.08	23.22 22.80
5	<i>N,N'</i> -Bis(dichlormethylsilyl)- <i>S,S</i> -dimethylsulfodiimid	10—11	105—108	$C_4H_{12}Cl_4N_2SSi_2$ (318.2/314)	Ber. 15.10 Gef. 15.41	3.80 3.97	8.80 8.57	44.57 43.82
6	<i>N,N'</i> -Bis(dichlormethylsilyl)- <i>S,S</i> -diethylsulfodiimid	29—30	103—104	$C_6H_{16}Cl_4N_2SSi_2$ (346.3/335)	Ber. 20.81 Gef. 21.32	4.66 4.94	8.09 8.42	40.96 40.62
7	<i>N,N'</i> -Bis(chlordiethylsilyl)- <i>S,S</i> -dimethylsulfodiimid	—32—(—31)	103—105	$C_{10}H_{26}Cl_2N_2SSi_2$ (333.5/317)	Ber. 36.02 Gef. 36.14	7.86 7.77	8.40 8.52	21.26 20.97
8	<i>N,N'</i> -Bis(chlordiethylsilyl)- <i>S,S</i> -diethylsulfodiimid	—30—(—29)	105—107	$C_{12}H_{30}Cl_2N_2SSi_2$ (361.5/368)	Ber. 39.87 Gef. 39.62	8.36 8.26	7.75 7.83	19.61 19.50
9	<i>N,N'</i> -Bis(dichlorethylsilyl)- <i>S,S</i> -dimethylsulfodiimid	—9—(—8)	119—121	$C_6H_{16}Cl_4N_2SSi_2$ (346.3/359)	Ber. 20.81 Gef. 20.86	4.66 4.55	8.09 8.11	40.96 41.29
10	<i>N,N'</i> -Bis(dichlorethylsilyl)- <i>S,S</i> -diethylsulfodiimid	—8—(—7)	126—128	$C_8H_{20}Cl_4N_2SSi_2$ (374.3/378)	Ber. 25.67 Gef. 25.77	5.39 5.30	7.48 7.59	37.89 38.01
11	<i>S,S</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(trichlorsilyl)sulfodiimid	30—31	114—116	$C_2H_6Cl_6N_2SSi_2$ (359.1/351)	Ber. 6.69 Gef. 6.79	1.68 1.74	7.80 7.73	59.25 58.87
12	<i>S,S</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -bis(trichlorsilyl)sulfodiimid	32—33	124—126	$C_4H_{10}Cl_6N_2SSi_2$ (387.1/398)	Ber. 12.41 Gef. 12.32	2.60 2.68	7.24 7.44	54.95 54.48
13	<i>S,S</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -bis(tribromsilyl)sulfodiimid	94—95	—	$C_2H_6Br_6N_2SSi_2$ (625.8/604)	Ber. 3.84 Gef. 3.68	0.97 1.17	4.48 4.28	76.62 76.18
14	<i>S,S</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -bis(tribromsilyl)sulfodiimid	61—62	—	$C_4H_{10}Br_6N_2SSi_2$ (653.9/638)	Ber. 7.35 Gef. 7.42	1.54 1.65	4.28 4.02	73.33 72.85



Tab. 4 (Fortsetzung)

Nr.	Systematischer Name	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/0,1 Torr)	Summenformel Mol.-Masse (ber./ gef.)	C	H	N	Hal
15	<i>N,N'</i> -Bis(fluordimethylsilyl)- <i>S,S</i> -dimethylsulfodiimid	-1 - (+1)	39 - 40	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> (244,5/235)	Ber. 29,48 Gef. 29,63	7,42 7,28	11,46 11,74	
16	<i>S,S</i> -Diethyl- <i>N,N'</i> -bis(fluordimethylsilyl)sulfodiimid	-6 - (-5)	42 - 43	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> (272,5/277)	Ber. 35,26 Gef. 35,52	8,14 8,14	10,28 10,56	
17	<i>N,N'</i> -Bis(difluormethylsilyl)- <i>S,S</i> -dimethylsulfodiimid	11 - 12	49 - 50	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> (252,4/254)	Ber. 19,04 Gef. 19,37	4,79 4,67	11,10 11,25	
18	<i>N,N'</i> -Bis(difluormethylsilyl)- <i>S,S</i> -diethylsulfodiimid	9 - 10	56 - 57	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> SSi <sub>2</sub> (280,5/296)	Ber. 25,70 Gef. 25,84	5,75 5,70	9,99 10,04	
20	1,1,5,5-Tetraethyl-3,3,7,7-tetramethyl-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	75 - 76	-	C <sub>12</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (352,7/347)	Ber. 40,86 Gef. 40,68	9,15 9,25	15,89 15,70	
21	3,3,7,7-Tetrachlor-1,1,5,5-tetramethyl-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	202 - 204 (Zers.)	-	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (378,3/376)	Ber. 12,70 Gef. 12,47	3,20 2,89	14,81 14,53	37,49 37,07
22	3,3,7,7-Tetrachlor-1,1,5,5-tetraethyl-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	203 - 205	-	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (434,4/432)	Ber. 22,12 Gef. 21,89	4,64 4,76	12,90 12,65	32,65 32,55
23	3,3,7,7-Tetrafluor-1,1,5,5-tetramethyl-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	228 - 230	-	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (312,5/312)	Ber. 15,38 Gef. 15,28	3,87 4,05	17,93 17,63	
24	1,1,5,5-Tetraethyl-3,3,7,7-tetrafluor-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	176 - 177	-	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> F <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (368,6/368)	Ber. 26,07 Gef. 25,53	5,47 5,69	14,95 14,95	
25	3,7-Dichlor-1,1,3,5,5,7-hexamethyl-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	176 - 180 (Zers.)	-	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (337,5/336)	Ber. 21,36 Gef. 21,21	5,38 5,50	16,60 16,33	21,01 20,77
26	3,7-Dichlor-1,1,5,5-tetraethyl-3,7-dimethyl-1 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^6$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadisilocin	126 - 128	-	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (393,6/392)	Ber. 30,52 Gef. 30,31	6,66 6,74	14,24 14,12	18,02 17,85

*Umsilylierungen mit Fluorsilanen:* In einem Rundkolben wurde eine kleine Menge an 1 bzw. 2 genau eingewogen und über ein Verbindungsstück mit dem jeweiligen Fluorsilan-Vorratsgefäß verbunden. Nun wurde der Reaktionskolben auf etwa  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das Fluorsilan in großem Überschuß aufkondensiert. Nach dem Auftauen auf etwa  $-20$  bis  $-15^{\circ}\text{C}$  wurde der Reaktionskolben mit einem Schliffstopfen *fest* verschlossen und bei Raumtemp. stengelassen. Der Fortgang der Reaktionen wurde an Hand kleiner Proben NMR-spektroskopisch überprüft. Die Aufarbeitung der Endprodukte erfolgte durch Vakuumdestillation. Weitere Einzelheiten siehe Tab. 3.

Zur Darstellung der Verbindungen 23 und 24 wurde 1 bzw. 2 in einem mit Gaszuführungs- und Gasableitungsrohr versehenen Rundkolben eingewogen. Nach Zugabe von 35 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde der Reaktionskolben mit Eis gekühlt und dann etwa 5 bis 8 h ein langsamer Strom von  $\text{SiF}_4$  durchgeleitet. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. vollständig entfernt und die verbleibenden Rückstände nach mehrmaligem Waschen mit je 10 ml Pentan (um unumgesetztes 1 bzw. 2 herauszulösen) mehrere Stunden i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 3.

*Thermolysereaktionen:* Das siliciumfunktionelle Sulfodiimid wurde in einem kleinen Rundkolben mit aufgesetzter Destillationsapparatur bei einem reduzierten Druck von 10 Torr mehrere Stunden auf  $60-100^{\circ}\text{C}$  gehalten. Das dabei in die mit Aceton/Trockeneis gekühlte Vorlage abdestillierende Halogensilan wurde durch IR- oder NMR-spektroskopischen Vergleich identifiziert. Der Kolbenrückstand wurde portionsweise mit wenig Pentan gewaschen, um unverbrauchtes Ausgangsmaterial herauszulösen, und anschließend einige Stunden i. Ölpumpenvak. getrocknet. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 5.

Tab. 5. Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Thermolysereaktionen

Nr.	g	mmol	Reaktions- temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	-dauer (h)	Nr.	Produkt 1			Formel	Produkt 2		
						g	mmol	%		g	mmol	%
3	2.94	10.6	60	8	19	0.82	2.76	52	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	0.76	5.89	56
4	2.86	9.36	90	8	20	0.96	2.72	58	$\text{Me}_2\text{SiCl}_2$	0.72	5.58	60
5	4.82	15.1	70	8	25	1.98	5.87	78	$\text{MeSiCl}_3$	1.12	7.49	50
6	3.05	8.81	70	8	26	0.98	2.49	57	$\text{MeSiCl}_3$	0.64	4.28	49
11	2.62	7.30	80	8	21	1.15	3.04	83	$\text{SiCl}_4$	0.87	5.12	70
12	2.55	6.59	100	8	22	1.23	2.83	86	$\text{SiCl}_4$	0.65	3.83	58

*Umsetzung von 24–26 mit Methylithium:* Die Cyclothiazasilane 24–26 wurden in je 30 ml Benzol suspendiert und die genau berechnete Menge an Methylithium, gelöst in Ether, langsam unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Unter exothermer Reaktion fiel  $\text{LiX}$  aus. Es wurde über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches verblieben farblose Rückstände, die aus n-Hexan umkristallisiert wurden (Tab. 3).