

1,3-Bis[*tert*-butyl(di-*tert*-butylfluorsilyl)amino]trisulfan – eine Verbindung mit FSiNSSNSiF-Helix

Uwe Klingebiel*, Frank Pauer, George M. Sheldrick und Dietmar Stalke

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 5. Juni 1991

Key Words: Disulfane, bis[(fluorosilyl)amino] derivative / Trisulfane, 1,3-bis[(fluorosilyl)amino] derivative / Selane, bis[(fluorosilyl)amino] derivative / Helix structure

1,3-Bis[*tert*-butyl(di-*tert*-butylfluorosilyl)amino]trisulfan – a Compound with FSiNSSNSiF Helix

The lithium derivative of *tert*-butyl(di-*tert*-butylfluorosilyl)amine (**1**) reacts with sulfur or selenium to give the bis[(fluorosilyl)amino]di- and -trisulfanes **2**, **3** and -selane **4**,

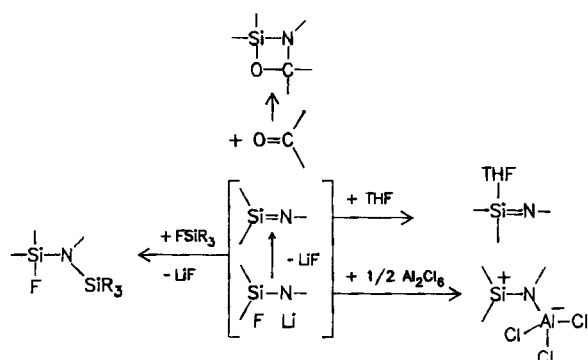
respectively. The trisulfane **3** crystallizes from *n*-hexane and exhibits a helical structure (X-ray analysis).

N-Silylierte Aminosulfane sind sowohl durch Reaktion von Schwefel als auch von Chlorsulfanen mit Silylamiden zugänglich¹. Bis[bis(trimethylsilyl)amino]selan und -tellan wurden kürzlich aus Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Dichlordiselen bzw. TeCl₄ hergestellt und kristallstrukturanalytisch untersucht². Ebenfalls bekannt ist die entsprechende Schwefelverbindung³.

Unbekannt sind bisher Reaktionen von Chalkogenen mit lithiierten Aminofluorsilanen. Diese Verbindungen zeigen sowohl das Reaktionsverhalten von Silylamiden als auch von Iminosilanen (Schema 1)^{4–6}.

als Amid reagiert, d. h. das Chalkogen wird nucleophil unter Abbau des S₈-Ringes bzw. der Se_n-Ketten angegriffen. Es entstehen die Bis[(fluorosilyl)amino]sulfane **2**, **3** und das Selan **4**. Während auch in unterschiedlich molaren Ansätzen als Reaktionsprodukte von **1** mit S₈ Bis[(fluorosilyl)amino]di- (**2**) und -trisulfan (**3**) isoliert wurden, bildete sich mit Selen ausschließlich das Monoselan **4** (Schema 2). Die große Reaktivität von **1** ermöglichte erstmals den Einsatz von elementarem Selen bei der Synthese eines (Silylamino)selans.

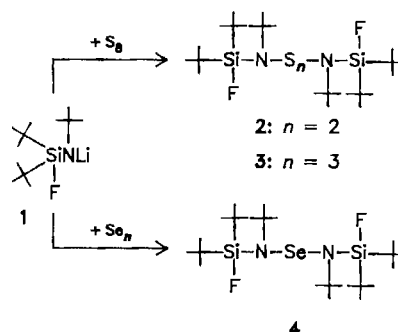
Schema 1



Reaktionen mit Aldehyden, Ketonen⁵, Al₂Cl₆⁴, THF⁶ führen zu Verbindungen, die als Produkte von intermediär gebildeten Iminosilanen mit den Reaktanden gedeutet werden können.

Im vorliegenden Beitrag beschreiben wir das Reaktionsverhalten des Lithium-Derivats von Di-*tert*-butyl(*tert*-butylamino)fluorsilan (**1**) gegenüber Schwefel und Selen. Da Iminophosphane mit Chalkogenen unter Koordinationsaufweitung reagieren, schlossen wir die vergleichbare Reaktion eines intermediären Iminosilans nicht völlig aus. Jedoch stellten wir fest, daß **1** mit Schwefel und auch Selen

Schema 2



2–4 destillieren im Vakuum unzersetzt. **4** ist bei Raumtemperatur rot und zähflüssig. **3** kristallisiert nach der Destillation aus.

Im Kristall ordnet sich die FSiNS₃NSiF-Kette in einer Helix an (Abb. 1). Die Bindungslängen entsprechen weitgehend den Summen der Kovalenzradien der beteiligten Atome. Die Si–F-Bindungen haben Werte von 160.0 und 160.8 pm (Σrk = 160.7 pm); die Werte der Si–N-Bindungen betragen 175.1 bzw. 175.4 pm (Σrk = 175.3 pm), die S–N-Abstände sind mit 166.8 und 168.0 pm etwas kürzer als der berechnete Wert (171.5 pm). Andererseits sind die S–S-Bindungen (210.2 und 208.2 pm) marginal länger als der berechnete Wert (208.0 pm)⁷.

Nach der VSEPR-Theorie sollte der S–S–S-Winkel etwas kleiner als der Tetraederwinkel sein. Dies trifft mit

104.7° zu. Die N-Atome ($\Sigma N1$: 359.3°, $\Sigma N2$: 359.8°) besitzen eine planare Umgebung. Die S—S—N-Winkel (110.0 und 110.3°) sind gegenüber dem Tetraederwert leicht aufgeweitet.

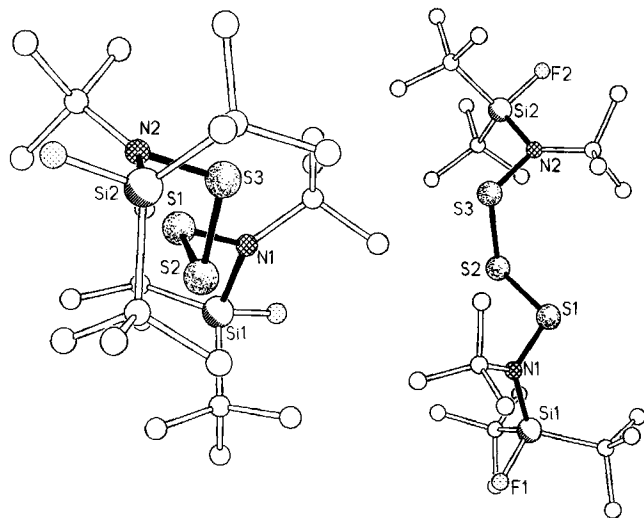


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: S(1)—S(2) 210.2(1), S(1)—N(1) 166.8(2), S(2)—S(3) 208.2(1), S(3)—N(2) 168.0(2), N(1)—Si(1) 175.1(2), Si(1)—F(1) 160.8(2), N(2)—Si(2) 175.4(2), Si(2)—F(2) 160.0(2); S(2)—S(1)—N(1) 110.0(1), S(1)—S(2)—S(3) 104.7(1), S(2)—S(3)—N(2) 110.3(1), S(1)—N(1)—Si(1) 107.5(1), N(1)—Si(1)—F(1) 103.4(1), S(3)—N(2)—Si(2) 107.8(1), N(2)—Si(2)—F(2) 105.2(1)

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Strukturbestimmung von **3**: Datensammlung bei -120°C auf einem STOE-Siemens-AED-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Strukturlösung mit Direkten Methoden⁸, Kleinste-Quadrate-Rechnungen. Anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, H-Atome geometrisch ideal positioniert und mit festen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell ($d\text{CH} = 98$ pm) verfeinert. η -Verfeinerung: $\eta = 1.1(1)$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{F}_2\text{N}_3\text{S}_3\text{Si}_2$, Molmasse 561.1 g mol $^{-1}$; orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 894.6(1)$, $b = 1572.2(1)$, $c = 2319.8(2)$ pm; $V = 3.263$ nm 3 ; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.155$ Mgm $^{-3}$; $\mu = 0.32$ mm $^{-1}$; STOE-Vierkreisdiffraktometer AED, Mo-K α , $T = -120^\circ\text{C}$; Profiloptimierte 2Θ - ω -Abtastungen; Kristallgröße $0.4 \times 0.4 \times 0.4$ mm; 3706 Reflexe bis $2\Theta_{\text{max}} = 45^\circ$ gemessen, davon 3260 symmetrieunabhängige und mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ beobachtete Reflexe $m = 3131$; verfeinerte Parameter $n = 298$; Übereinstimmungsgüte $[\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (m - n)]^{0.5} = 1.51$; $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o| = 0.0264$; $\omega R = R_g = [\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma\omega|F_o|^2]^{0.5} = 0.0325$; Wichtigkeitsschema $\omega^{-1} = \sigma^2|F_o| + 0.0002|F_o|^2$; Restelektronendichte $[10^3 \text{e} \cdot \text{pm}^{-3}]$: Max/min 2.7/2.0; Programm SHELXS-86⁸, SHELXL-76⁹. Tab. 1 enthält die Atomparameter und U(eq)-Werte.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55667, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Darstellung der Bis[(fluorsilyl)amino]di- und -trisulfane **2**, **3** sowie des Bis[(fluorsilyl)amino]selens **4**: 4.7 g (0.02 mol) **1** und 2.5 g (0.01 mol) S $_8$ bzw. 4 g (0.05 mol) graues Sc in 70 ml *n*-Hexan/30 ml THF werden unter Rückfluß erhitzt und gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Umsetzung mit Schwefel verläuft exotherm und ist nach ca. 2 h beendet, die mit Selen nach ca. 48 h. **2** und **3** entstehen auch bei unterschiedlich molaren Ansätzen nebeneinander. Destillativ wurden **2** und **3** nicht vollständig voneinander getrennt. Durch Kristallisation aus *n*-Hexan konnte **3** jedoch rein isoliert werden. **4** ist nach der Vakuumdestillation analysenrein.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] von **3**.

	x	y	z	U(eq)*
S(1)	8818(1)	319(1)	523(1)	29(1)
S(2)	9932(1)	1194(1)	1057(1)	35(1)
S(3)	8243(1)	1960(1)	1392(1)	29(1)
N(1)	9198(3)	525(1)	-167(1)	27(1)
C(5)	8315(4)	1185(2)	-510(1)	34(1)
C(51)	7451(5)	747(2)	-990(2)	61(1)
C(52)	9381(5)	1825(2)	-755(2)	82(2)
C(53)	7205(5)	1632(2)	-131(2)	69(1)
Si(1)	10487(1)	-238(1)	-402(1)	26(1)
F(1)	10581(2)	-75(1)	-1086(1)	40(1)
C(1)	9726(4)	-1369(2)	-339(1)	35(1)
C(11)	9965(5)	-1788(2)	251(1)	60(1)
C(12)	10481(5)	-1935(2)	-795(1)	58(1)
C(13)	8047(4)	-1357(2)	-469(2)	56(1)
C(2)	12461(4)	-30(2)	-143(1)	37(1)
C(21)	12783(4)	917(2)	-213(2)	61(1)
C(22)	12807(4)	-286(3)	481(1)	64(1)
C(23)	13542(4)	-527(2)	-539(2)	61(1)
N(2)	7719(3)	1605(1)	2045(1)	26(1)
C(6)	6627(3)	870(2)	2083(1)	30(1)
C(61)	5689(4)	932(2)	2628(1)	49(1)
C(62)	7501(5)	37(2)	2089(2)	56(1)
C(63)	5558(4)	884(2)	1575(1)	56(1)
Si(2)	8535(1)	2271(1)	2564(1)	25(1)
F(2)	7968(2)	1912(1)	3171(1)	43(1)
C(3)	7700(4)	3384(2)	2527(1)	37(1)
C(31)	6013(5)	3286(2)	2456(2)	87(2)
C(32)	7988(6)	3856(2)	3089(1)	75(2)
C(33)	8256(6)	3932(2)	2038(2)	70(2)
C(4)	10637(3)	2165(2)	2631(1)	31(1)
C(41)	11585(4)	2578(2)	2159(1)	46(1)
C(42)	11122(4)	2554(2)	3212(1)	51(1)
C(43)	11001(4)	1209(2)	2659(2)	49(1)

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

2: Sdp. $140-150^\circ\text{C}/0.01$ mbar. Ausb. 1.0 g (20%). — MS (FJ-Messung): m/z (%) = 528 (22) [M^+], 264 (100) [$1/2 \text{M}^+$]. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.17$ [d, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^4J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz], 1.18 [d, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^4J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz], 1.40 [d, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$, $^5J_{\text{HF}} = 2.3$ Hz]. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.71$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 13.3$ Hz, SiC), 22.33 (d, $^2J_{\text{CF}} = 13.6$ Hz, SiC), 28.74 (d, $^3J_{\text{CF}} = 0.9$ Hz, SiCC $_3$), 29.44 (d, $^3J_{\text{CF}} = 1.3$ Hz, SiCC $_3$), 31.19 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.7$ Hz, NCC $_3$), 59.80 (d, $^3J_{\text{CF}} = 2.4$ Hz, NC). — ^{19}F -NMR (CDCl_3 , C_6F_6): $\delta = 12.7$. — ^{29}Si -NMR (CDCl_3): $\delta = -6.13$ (d, $J_{\text{SiF}} = 309.7$ Hz).

3: Sdp. $150^\circ\text{C}/0.01$ mbar. — MS (FJ-Messung): m/z = 560 (100) [M^+]. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.10$ [d, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^4J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz], 1.11 [d, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $^4J_{\text{HF}} = 1.2$ Hz], 1.38 [d, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$, $^5J_{\text{HF}} = 1.8$ Hz]. — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 21.17$ (d, $^2J_{\text{CF}} = 13.8$ Hz, SiC), 22.85 (d, $^2J_{\text{CF}} = 12.9$ Hz, SiC), 28.75 (d, $^3J_{\text{CF}} =$

1,3-Bis[*tert*-butyl(di-*tert*-butylfluorsilyl)amino]trisulfan

1.1 Hz, SiCC₃), 29.68 (d, ³J_{CF} = 1.3 Hz, SiCC₃), 32.18 (d, ⁴J_{CF} = 4.5 Hz, NCC₃), 59.10 (d, ³J_{CF} = 2.4 Hz, NC). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, C₆F₆): δ = 10.8. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -4.30 (d, J_{SiF} = 308.4 Hz).

4: Sdp. 160 °C/0.01 mbar. – MS (FJ-Messung): m/z = 544 (3) [M⁺], 311 (100). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 [d, 18 H, SiC(CH₃)₃, ⁴J_{HF} = 1.1 Hz], 1.78 [d, 9 H, NC(CH₃)₃, ⁵J_{HF} = 0.9 Hz]. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃, C₆F₆): δ = 9.0. – ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -42.60 (d, J_{SiF} = 274.6 Hz).

C₂₄H₅₄F₂N₂SeSi₂ (543.5) Ber. C 53.04 H 9.94
Gef. C 52.43 H 9.36

CAS-Registry-Nummern

1: 58802-37-2 / **2:** 135740-63-5 / **3:** 135740-64-6 / **4:** 135740-65-7 /
S₈: 10544-50-0 / Se: 7782-49-2

- ¹⁾ O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **81** (1969) 871; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 861.
- ²⁾ M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 5140.
- ³⁾ G. Schubert, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **575** (1989) 129.
- ⁴⁾ U. Klingebiel in *Silicon Chemistry* (J. Y. Corey, E. R. Corey, P. P. Gaspar, Hrsg.), Bd. 31, S. 337, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1988.
- ⁵⁾ S. Vollbrecht, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *Z. Naturforsch., Teil B* **46** (1991) 709.
- ⁶⁾ S. Walter, U. Klingebiel, D. Schmidt-Bäse, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ⁷⁾ C. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1968.
- ⁸⁾ G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46** (1990) 467.
- ⁹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, erweiterte Version, Universität Cambridge 1976.

[224/91]