

## PRELIMINARY COMMUNICATION

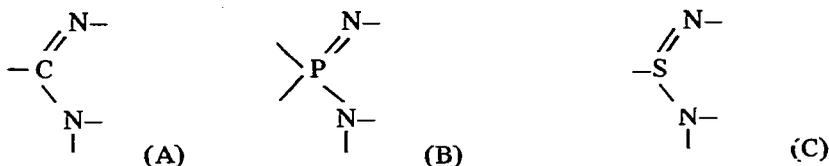
### ELEMENTORGANISCHE AMIN-IMIN-VERBINDUNGEN VI\*. LIGANDENAUSTAUSCH UND ROTATIONSBEHINDERUNG BEI N-SILYLIERTEN AMINOSULFIMINEN

O.J. SCHERER und R. SCHMITT

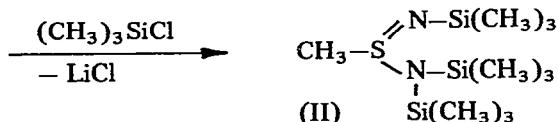
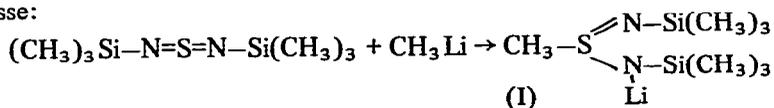
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. November 1968)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Ligandenaustausch-Reaktionen bei metallorganischen Amidinen (A)<sup>1</sup>, Phosphinimininen<sup>2</sup>, Aminophosphinimininen (B)<sup>3,4</sup> sowie Sulfinamiden<sup>5</sup> studierten wir auch die Beweglichkeit der Silyl-liganden bei Aminosulfimininen (C) (die N-Valenzstriche sollen Trimethylsilylgruppen symbolisieren).



Während Sulfodiimine eingehend untersucht wurden<sup>6-9</sup>, sind Aminosulfimine unseres Wissens unbekannt. Wir fanden in der Addition vom Methyllithium an *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid<sup>10</sup> einen einfachen Syntheseweg für diese Substanzklasse:



Das zunächst gebildete 1/1-Addukt (I) kann mit Trimethylchlorsilan zum *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)methylaminosulfimin (II), das eine in Äther, Petroläther, Benzol,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CDCl}_3$  lösliche, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit darstellt, umgesetzt werden.

\*Die Literaturstellen 1–5 sind als Mitteilungen I–V aufzufassen.

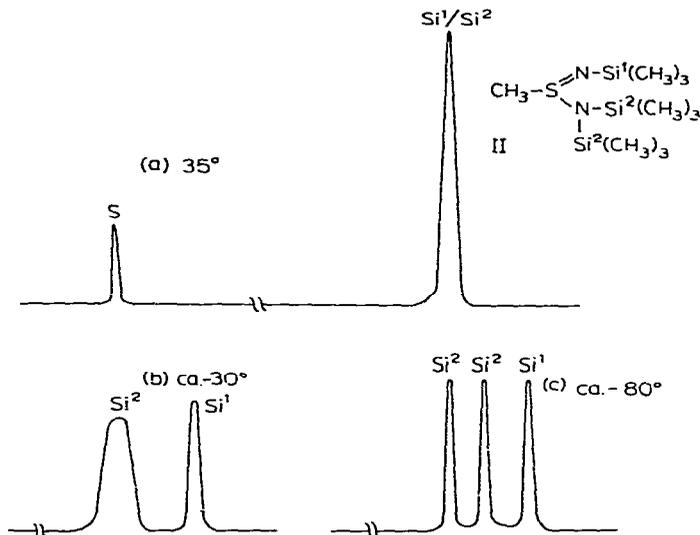
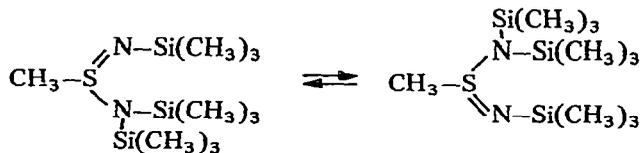


Fig.1. Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von (II); (a) in  $\text{CCl}_4$ , (b) und (c) in Äther (siehe text).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Varian A 60, 60 MHz) von (II) treten bei  $35^\circ$  (a) in  $\text{CCl}_4$ -Lösung (TMS int.) zwei Signale vom berechneten Flächenverhältnis 1/9 auf [ $\delta(\text{CH}_3\text{Si})-11.5$ ,  $\delta(\text{CH}_3\text{S})-155.0$  Hz.]. Kühlt man die Probelösung (in Äther) ab, so ist bei *ca.*  $-30^\circ$  (b) das Silylsignal in zwei (Abstand 19 Hz; Flächenverhältnis 2/1), bei *ca.*  $-80^\circ$  (c) in drei (flächengleiche) Signale (Abstand  $\text{Si}^2/\text{Si}^2$  8 Hz) aufgespalten. Da (II) bei  $35^\circ$  auch bei starker Verdünnung (in  $\text{CCl}_4$  und Äther) nur ein schwach verbreitertes ( $\text{C}^1\text{C}_3$ ) Si-Signal aufweist, muss dies als Hinweis dafür angesehen werden, dass der Silylgruppenaustausch, der bereits bei *ca.*  $-30^\circ$  "eingefroren" werden kann, intramolekular abläuft:



Die bei den an das Aminstickstoffatom gebundenen  $\text{Si}^2$ -Trimethylsilylgruppen bei tiefer Temperatur (Fig.1c; Beginn *ca.*  $-50^\circ$ ) zu beobachtende zusätzliche Signalaufspaltung deuten wir so, dass entweder durch die Raumerfüllung des Liganden am Iminstickstoffatom oder durch die Wechselwirkung der "einsamen" Elektronenpaare (S und N) die freie Drehbarkeit um die S-N-Einfachbindung blockiert wird. Eine durch N-S  $p\pi-d\pi$ -Bindungsverstärkung verursachte Rotationsbehinderung ist unwahrscheinlich, weil das hierfür benötigte "freie" Elektronenpaar des Aminstickstoffatoms durch  $p\pi-d\pi$ -Bindungs-

anteile zu den Si<sup>2</sup>-Siliciumatomen weitgehend beansprucht sein sollte. Eine gehinderte N-Inversion, die obiges Phänomen ebenfalls erklären könnte, kann im Augenblick nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden (vgl. zu dieser Gesamtproblematik z.B. Ref. 11–14).

Zukünftige Untersuchungen sollen zeigen, ob (II) durch Alkohololyse in den siliciumfreien Grundkörper, CH<sub>3</sub>S(NH)NH<sub>2</sub>, übergeführt werden kann.

## LITERATUR

- 1 O.J. Scherer und P. Hornig, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2533.
- 2 O.J. Scherer und G. Schieder, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 83.
- 3 O.J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 560.
- 4 O.J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 O.J. Scherer und R. Schmitt, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- 6 J.A. Cogliani und G.L. Braude, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1397.
- 7 R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3108.
- 8 N.C. Webb und R.A. Gloss, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 1043.
- 9 R.G. Laughlin und W. Yellin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2435.
- 10 U. Wannagat und H. Kuckertz, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 117.
- 11 F.A.L. Anet, R.D. Trepka und D.J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 337.
- 12 J.M. Lehn und J. Wagner, *Chem. Commun.*, (1968) 1298.
- 13 H.J. Jacobsen und A. Senning, *Chem. Commun.*, (1967) 617.
- 14 M. Raban, *Chem. Commun.*, (1967) 1017.

*J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P11–P13