

BEITRÄGE ZUR ORGANOSILICIUMCHEMIE DER SULFOXIMINE II*. UMSILYLIERUNGSEXPERIMENTE

WERNER WOLFSBERGER UND HUBERT SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 8700 Würzburg, Röntgenring 11 (Deutschland)

(Eingegangen den 27. November 1970)

SUMMARY

A series of new silylated sulfoximines has been prepared by transsilylation experiments. In the course of these reactions the trimethylsilyl groups of $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ were replaced by functional halosilyl ligands $-\text{SiR}_2\text{X}$, $-\text{SiRX}_2$, or $-\text{SiX}_3$, respectively. Upon heating, the products undergo a redistribution reaction which leads to bis(sulfoximino)silane species $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{N}]_2\text{SiRX}$ with $\text{X}=\text{R}$ or Hal. All compounds were characterized by elemental analysis, molecular weights, IR and NMR spectra. In two cases the experiments have been extended to include the germanium analogs.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsilylierungsreaktionen wurde eine Reihe neuer silylierter Sulfoximine erhalten. Im Verlauf dieser Reaktionen wird die Trimethylsilyl-gruppe des $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ durch funktionelle Halosilyl-substituenten $-\text{SiR}_2\text{X}$, $-\text{SiRX}_2$ bzw. $-\text{SiX}_3$ ersetzt. Diese Produkte unterliegen beim Erhitzen der Disproportionierung, die zu Bis(sulfoximino)silanen des Typs $[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{N}]_2\text{SiRX}$ mit $\text{X}=\text{R}$ oder Hal führt. Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichte und IR- sowie NMR-Spektren charakterisiert. Die Untersuchungen wurden in zwei Fällen auf die Germanium-analogen ausgedehnt.

EINLEITUNG

Während Siliciumverbindungen in der Chemie der Phosphinimine und der Phosphinalkylene in zunehmendem Masse Bedeutung erlangen, ist über die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten silylierter Iminverbindungen des Schwefels noch vergleichsweise wenig bekannt. Dies gilt besonders für die Derivate des sechswertigen Schwefels, also der Sulfoximine¹ und der Sulfdiimine². Diese Tatsache ist nicht zuletzt begründet in dem Mangel an geeigneten Syntheseverfahren, vor allem für Si-funktionelle Vertreter dieser Verbindungsklassen.

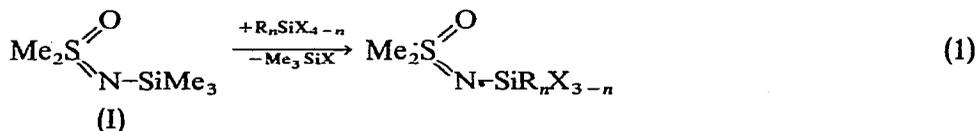
* Für I. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die bei den Phosphiniminen³ und Phosphinalkylidenen⁴ mit Erfolg angewendeten Verfahren der "Umsilylierung", die eine Substitution der leicht einföhrbaren Trialkylsilylgruppen durch neue, funktionelle Organosilicium-reste zum Ziele haben, sind auch auf die Chemie der Sulfoximine übertragbar. Dadurch sind jetzt zahlreiche neuartige Silylsulfoximine zugänglich, über die hier berichtet wird.

ERGEBNISSE

Umsilylierungsexperimente mit N-(Trimethylsilyl)dimethylsulfoximin

Das kürzlich nach mehreren Verfahren erstmals dargestellte *N*-(Trimethylsilyl)-dimethylsulfoximin (I)¹ reagiert in Methylenchlorid-lösung schon bei Raumtemperatur rasch und exotherm mit Polyhalogensilanen der allgemeinen Formel R_nSiX_{4-n} ($n=0, 1, 2$) nach folgendem Schema:



Beispiele für die bisher verwendeten Reaktionskomponenten und die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 aufgestellt worden.

TABELLE I

BEISPIELE DER REAKTIONSKOMPONENTEN UND -PRODUKTE

Halogensilan R_nSiX_{4-n}	Produkt	Nr.
Me_3SiCl_2	$Me_2S(O)N-SiMe_2Cl$	(II)
Me_3SiBr_2	$Me_2S(O)N-SiMe_2Br$	(III)
Me_2SiI_2	$Me_2S(O)N-SiMe_2I$	(IV)
$MeSiCl_3$	$Me_2S(O)N-SiMeCl_2$	(V)
$EtSiCl_3$	$Me_2S(O)N-SiEtCl_2$	(VI)
$SiCl_4$	$Me_2S(O)N-SiCl_3$	(VII)
$SiBr_4$	$Me_2S(O)N-SiBr_3$	(VIII)

Die siliciumfunktionellen Silylsulfoximine (II)–(VIII) entstehen in nahezu quantitativen Ausbeuten und können leicht vom einzigen Nebenprodukt – Trimethylchlor-, brom- oder -jodsilan – abgetrennt werden. Ausbeuteverluste ergeben sich lediglich bei der Reinigung, wenn die Präparate durch das leichte Eintreten von Redoxvorgängen ($S^{VI}-I^{-I}$!) thermolabil sind.

Entsprechende Umsetzungen mit Organohalogengermanen verlaufen komplizierter, da die jeweiligen Produkte offenbar leichter einer Disproportionierung unterliegen. Aus (I) und Dimethyldichlorgerman wurde kein dem (II) zuzuordnendes Germaniumanaloges erhalten und mit Germaniumtetrachlorid entstand lediglich das Bis(dimethylsulfoximino)dichlorgerman (IX):

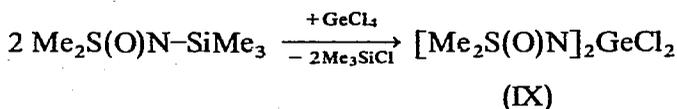


TABELLE 2

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE, IR-ABSORPTIONEN^a $\nu(\text{S=O})$, $\nu(\text{S=N})$ UND $\nu(\text{Si-Hal})$ SOWIE NMR-DATEN^b DER VERBINDUNGEN (II)-(XIII)^c

Nr.	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	$\nu(\text{S=O})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{S=N})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{Si-Hal})$ (cm^{-1})	$\delta[\text{CH}_3(\text{Si})]$ (Hz)	$\delta[\text{CH}_2(\text{S})]$ (Hz)	Integral S/Si	
								Ber.	Gef.
(II)	^d	57-58/0.3 ^e	1276 sst/br.	1161 sst	493 m	-31.5	-185	1	1.03
(III)	16-17	62-64/0.3	1276 sst/br.	1163 sst	448 m	-42	-188	1	1.04
(IV) ^f						-55	-190		
(V)	33-34	65-66/0.2 ^e	1273 sst/br.	1165 sst	518 sst	-52.5	-192	2	2.08
(VI)	3-4	80-81/0.2 ^e	1274 sst/br.	1175 sst	538 sst	-70 ^g	-192	1.2	1.18
(VII)	23-24	68-69/0.1	1280 sst/br.	1190 sst	570 sst		-197		
(VIII)	33-35	106-108/0.2 ^e	1268 sst/br.	1179 sst	454 sst		-198		
(IX)	148-149	175-185/0.2 ^h	1236 sst	1159 Sch	486 m		-196		
(X)			1206 sst	1137 sst					
(XI)	126-128	170-180/0.2 ^h	1234 sst/br.	1160 sst	493 m	-34.5	-189	4	4
(XII)	86-87		1240 sst/br.	1161 sst	529 m	-35 bis -85	-189	2.4	2.38
(XIII)	135-140 Z.		1238 sst/br.	1172 sst	511 m		-194		

^a Aufgenommen an Nujolsuspensionen zwischen KBr-Fernstern (Perkin-Elmer 337). ^b Vermessen in Methylchlorid bei 60 MHz und 30-35°. Alle Werte in Hz, negative Vorzeichen bedeuten niedrigere Feldstärken, bezogen auf den Standard (TMS extern). ^c Verbindung (X) ist bereits beschrieben worden. ^d Konnte nicht kristallin erhalten werden. ^e Ein gewisser Teil bleibt zersetzt im Kolben zurück. ^f Konnte nicht in reiner Form isoliert werden. ^g Äthylgruppe ergibt ein scharfes Singulett. ^h Sublimiert, dabei bleibt jedoch ca. 70% zersetzt im Kolben zurück.

Weitere Untersuchungen mit Germaniumverbindungen sind im Gange, da entsprechende Versuche mit Phosphiniminen erfolversprechend verlaufen sind⁵.

Eigenschaften der (Halosilyl)sulfoximide

Die Produkte der Reaktionen vom Typ (1) wurden durch Elementaranalysen, Molekulargewichtsbestimmungen, Infrarot- und Kernresonanzspektren sowie durch ihre physikalischen Konstanten näher charakterisiert und in ihrer Zusammensetzung und Struktur gesichert (Tabellen 2 und 5).

Die Verbindungen (II), (III) und (VI) sind farblose, destillierbare Flüssigkeiten, alle übrigen Substanzen stellen bei Normalbedingungen kristalline Feststoffe dar. Alle Stoffe sind deutlich hydrolyseempfindlich und nur unter trockener Intertgasat-

TABELLE 3 ANSÄTZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN (II)–(IX)

Me ₂ S(O)NSiMe ₃		R _z SiX _y		CH ₂ Cl ₂ (cm ³)	Produkt			
(g)	(mMol)	Formel	(g)		(mMol)	Nr.	(g)	(%)
2.92	17.70	Me ₂ SiCl ₂	2.5	19.36	10	(II)	2.66	81
4.20	25.44	Me ₂ SiCl ₂	3.5	27.12	20	(II)	3.97	84
2.31	13.99	Me ₂ SiBr ₂	3.5	16.05	15	(III)	2.18	68
1.81	10.95	Me ₂ SiBr ₂	2.4	11.01	10	(III)	1.96	78
2.15	13.00	Me ₂ SiI ₂	4.05	13.00	20	(IV) ^a		
1.35	8.17	Me ₂ SiI ₂	2.55	8.17	20 ^b	(IV) ^a		
2.36	14.28	MeSiCl ₃	2.5	16.72	15	(V)	2.32	79
2.05	12.40	MeSiCl ₃	2.0	13.38	15	(V)	2.14	84
4.65	28.13	EtSiCl ₃	5.0	20.74	20	(VI)	5.06	94
3.30	19.99	SiCl ₄	3.0	20.74	20	(VII)	2.91	65
2.17	13.13	SiCl ₄	2.5	17.28	15	(VII)	2.13	72
4.09	24.75	SiBr ₄	9.0	25.88	25	(VIII)	8.61	80
3.07	18.57	GeCl ₄	4.0	18.65	10	(IX)	2.86	94
2.57	15.55	GeCl ₄	3.5	16.52	10	(IX)	2.00	78

^a NMR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachgewiesen. ^b Ansatz und Aufarbeitung bei 0°.

TABELLE 4 THERMOLYSEREAKTIONEN

Ausgangsverb.			Temp. (°C)	Dauer (Std.)	Produkt 1			Produkt 2		
Nr.	(g)	(mMol)			Formel	(g)	(%)	Nr.	(g)	(%)
(II)	2.66	14.32	60–100	3	Me ₂ SiCl ₂	0.55	60	(X)	1.53	63 ^c
(III)	1.96	8.52	60–80 ^a	3	Me ₂ SiBr ₂	0.39	42	(X)	0.73	57 ^c
(IV)	2.24 ^b		60–80	3						
(V)	2.14	10.38	100–120	5	MeSiCl ₃	0.48	62	(XI)	1.28	94 ^c
(VI)	1.87	8.49	100–120	5	EtSiCl ₃	0.41	59	(XII)	1.06	90 ^c
(VII)	2.13	9.40	90–120 ^a	4	SiCl ₄	0.36	53	(XIII)	1.27	95 ^c
(VIII)	2.76	7.67	100–140	3	SiBr ₄	1.22	91	f		
(IX)	1.48	4.51	200–250	6	GeCl ₄	0.52	54	f		

^a Bei um etwa 20° höheren Temperaturen bereits unübersichtlicher Reaktionsverlauf. ^b Aus (I) und Dimethyldijodsilan erhaltenes Rohprodukt. ^c Ausbeute nach Sublimation. ^d Unübersichtlicher Reaktionsverlauf. ^e Rohausbeute. Die Verbindungen erwiesen sich als analysenrein, so dass keine weitere Reinigung nötig war. ^f Kein definiertes Produkt.

TABELLE 5

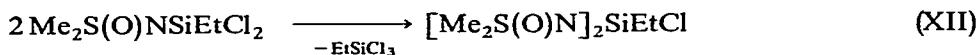
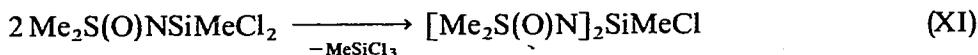
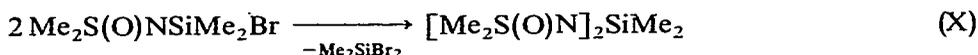
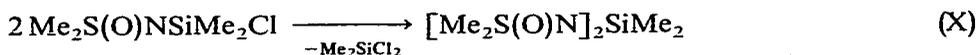
ANALYSEN UND MOLGEWICHTE DER VERBINDUNGEN (II)–(XIII)^a

Nr.	C		H		N		Hal		Mol.-Gew.	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
(II)	25.86	26.2	6.51	6.61	7.54	8.06	19.09	19.07	185.8	190 ^b
(III)	20.87	20.6	5.26	5.08	6.09	6.10	34.72	34.02	230.2	233 ^b
(V)	17.48	18.2	4.40	4.46	6.79	6.56	34.39	33.78	206.2	214 ^c
(VI)	21.82	22.1	5.04	5.10	6.46	6.43	32.20	32.68	220.2	232 ^b
(VII)	10.60	10.8	2.67	2.78	6.18	6.28	46.96	46.52	226.6	224 ^c
(VIII)	6.67	6.94	1.68	1.97	3.89	3.83	66.60	65.68	360.0	345 ^c
(IX)	14.66	14.8	3.69	3.78	8.55	8.18	21.63	21.56	327.8	346 ^c
(XI)	22.85	22.5	5.75	5.88	10.66	10.78	13.49	13.74	262.9	273 ^c
(XII)	26.03	26.3	6.19	6.26	10.12	10.26	12.80	12.12	276.9	262 ^c
(XIII)	16.96	16.6	4.27	4.62	9.89	9.64	25.03	24.38	283.3	265 ^c

^a Verbindung (X) wurde bereits früher analysiert¹. ^b Kryoskopisch in Benzol. ^c Ebullioskopisch in Methylchlorid.

mosphäre gut haltbar. Die Löslichkeit ist auch für wenig polare organische Lösungsmittel noch ausreichend, sodass in allen Fällen kryoskopische oder wenigstens ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen möglich waren. Dabei wurden durchwegs einfache Formelgewichte gefunden.

Die thermische Beständigkeit der Verbindungen hängt vor allem von der Natur des vorhandenen Halogens ab, da speziell die Möglichkeiten zu intra- bzw. intermolekularen *Redoxvorgängen* den Existenzbereich einschränken. So zerfällt die Jodverbindung (IV) schon bei Raumtemperatur langsam unter Jodausscheidung, die Bromverbindungen (III) und (VIII) zersetzen sich teilweise bei der Destillation. Bei der Thermolyse lassen sich neben den unerwünschten Redoxvorgängen aber auch definiert verlaufende *Disproportionierungen* beobachten. Diese Vorgänge kann man sogar in einigen Fällen gezielt zur Synthese neuer Bis(dialkylsulfoximino)silane ausnützen. Die folgenden Gleichungen beschreiben jene thermisch induzierbaren Disproportionierungsreaktionen, bei denen definierte Produkte erhalten werden konnten.



Es entstehen die Bis(sulfoximino)silane (X)–(XIII), die sich nach der Reinigung durch Kristallisation wie oben charakterisieren lassen. Auch aus (IV) entsteht beim Erhitzen zunächst (neben Dimethyldijodsilan) etwas (X), dann aber setzt auch die Redoxreaktion unter Jodausscheidung ein. Gleichzeitig tritt der Geruch von Dimethylsulfid auf.

Die Eigenschaften der Disproportionierungsprodukte gleichen denen der Ausgangsmaterialien. Ihre Löslichkeit ist jedoch geringer. Eine weitergehende Disproportionierung, etwa unter Bildung von Tetrakis(sulfoximino)silanen, kann auch bei hohen Temperaturen nicht erzwungen werden. Ab 250° tritt totale Zersetzung ein.

Die IR-Spektren der Verbindungen (II)–(XIII) sind zum Teil recht bandenreich, so dass der Versuch einer lückenlosen Zuordnung der Linien des beobachteten Bereichs von 1300–400 cm⁻¹ auf Schwierigkeiten stösst. Dies gilt vor allem für das Gebiet ab 800 cm⁻¹. Die Zuordnung der bei den Verbindungen (II)–(IX) und (XI)–(XIII) neu auftretenden Si–Hal-Valenzschwingungen die ab etwa 600 cm⁻¹ zu erwarten sind, kann als einigermaßen gesichert gelten. Diese Banden sind deshalb zusammen mit den sehr charakteristischen ν(S=O)- und ν(S=N)-Valenzschwingungen in die Tabelle 2 aufgenommen worden.

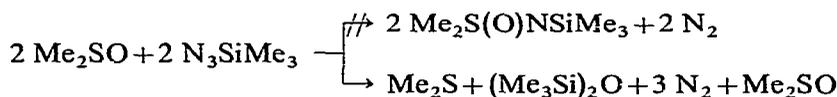
Die ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 2) bestätigen hinsichtlich der Zahl und der Flächenverhältnisse der auftretenden Resonanzen die Zusammensetzung der Verbindungen (II)–(XIII), liefern darüberhinaus aber keine nennenswerten Informationen.

Die Stickstoffatome der Silylsulfoximine sind offenbar von nur noch geringer Basizität. Dies geht u.a. daraus hervor, dass sich an Substanzen wie (I) kein Trimethyljodsilan addieren lässt. Diese Reaktion ist bei den Silylphosphinimininen noch ohne weiteres möglich⁵. Daraus erklärt sich auch, dass (Halogensilyl)phosphinime unter Dissoziation der Si–X-Bindungen assoziieren³, während die entsprechenden Sulfoximine nur in der hier beschriebenen kovalenten Form [z.B. (II), (III)] auftreten.

EXPERIMENTELLES

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Analysenmethoden siehe vorstehend³.
Ausgangsmaterialien

Dimethylsulfoximin und das daraus darstellbare *N*-(Trimethylsilyl)dimethylsulfoximin wurden nach einem kürzlich verbesserten Verfahren¹ synthetisiert. Ein Syntheseversuch analog der Präparation von *N*-Silylphosphinimininen^{6,7} ausgehend von Dimethylsulfoxid und Trimethylsilyl-azid führte nicht zum Ziel. Es trat wohl



Stickstoffentwicklung ein, die Hauptreaktionsprodukte erwiesen sich auf Grund von IR- und NMR-Spektren aber als Dimethylsulfid und Hexamethyldisiloxan.

Trimethylbrom- und Trimethyljodsilan⁸ wurden durch Spaltung von Hexamethyldisiloxan mit Aluminiumtribromid bzw. -trijodid, Dimethyldibromsilan aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Aluminiumtribromid dargestellt. Dimethyldiodsilan wurde aus Dimethyldichlorsilan und Bortrijodid erhalten³. Dimethyldichlorgerman⁹ wurde aus Germanium und Methylchlorid, Germaniumtetrachlorid¹⁰ durch Verbrennen von Germanium im Chlorstrom hergestellt.

Umsetzungen von (I) mit Trimethylhalogensilanen

Ca. 1 bis 2 g (I) wurden jeweils in 15 ml Methylenchlorid gelöst und anschließend mit einem Überschuss an Trimethylhalogensilan (X = Cl, Br, I) versetzt. Weder

Erhitzen noch lange Reaktionszeiten (bis zu einer Woche) erzwangen eine Umsetzung. Beim Aufarbeiten wurden die Ausgangssubstanzen wieder quantitativ zurückerhalten.

Umsilylierungsreaktionen

In Verbindung mit der Tabelle 3, aus der die wichtigsten Einzelheiten hervorgehen, genügt eine allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Umsilylierungsprodukte (II)–(VIII).

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden etwa 10–30 mMol (I) genau eingewogen und mit etwa 10–25 ml Methylenchlorid verdünnt. Anschliessend wurde das jeweilige Halogensilan langsam und unter Rühren zugetropft. Die sofort einsetzende Reaktion zeigte sich durch eine leichte Erwärmung an sowie durch eine Trübung, die sich im Verlauf von ca. zehn Minuten wieder aufklärte. Es wurde dann meistens über Nacht weitergerührt. Die Aufarbeitung ist relativ einfach, da das gewünschte Umsilylierungsprodukt den schwerstflüchtigen Bestandteil des Reaktionsgemisches darstellt. So bleiben nach dem Abziehen der leichtflüchtigen Komponenten im Ölpumpenvakuum die Verbindungen (II)–(VIII) in meist reiner Form zurück. Eine weitere Reinigung ist im Prinzip möglich. Sie gestaltet sich aber, wie schon erwähnt, in einigen Fällen problematisch und ist mit erheblichen Substanzverlusten behaftet.

In analoger Weise wurde bei Darstellungsversuchen für $\text{Me}_2\text{S}(\text{O})\text{NGeMe}_2\text{Cl}$ sowie bei der Synthese von (IX) verfahren.

Thermolysen

Zur Thermolyse der Verbindungen (II)–(IX) wurde der Reaktionskolben an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen und mit Hilfe eines Ölbad es auf die benötigte Temperatur hochgeheizt. Die während der Thermolysen gebildeten Halogensilane wurden über die Brücke abdestilliert und IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert, die verbleibenden Rückstände nach den üblichen Methoden charakterisiert. Weitere Einzelheiten können der Tabelle 4 entnommen werden.

DANK

Wir danken den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die grosszügige Bereitsstellung der benötigten Halogensilane. Herrn Dipl. Chem. G. Kammel danken wir für die zur Einarbeitung in die Sulfoximin-Chemie zur Verfügung gestellte Menge an *N*-(Trimethylsilyl)dimethylsulfoximin.

LITERATUR

- 1 H. SCHMIDBAUR UND G. KAMMEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 4128, dort weitere Literatur.
- 2 R. APPEL, L. SIEKMANN UND H. O. HOPPEN, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2861.
- 3 W. WOLFSBERGER, H. H. PICKEL UND H. SCHMIDBAUR, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 4 H. SCHMIDBAUR UND W. MALISCH, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 150; *Angew. Chem.*, 82 (1970) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 77.
- 5 W. WOLFSBERGER UND H. H. PICKEL, unveröffentlichte Arbeiten, 1970.
- 6 L. BIRKOFER, A. RITTER UND P. RICHTER, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2750.
- 7 H. SCHMIDBAUR UND W. WOLFSBERGER, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1000.
- 8 F. SCHINDLER, Dissertation, Univ. Marburg/Lahn, 1964.
- 9 I. RUIDISCH UND M. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 311 (1961) 331.
- 10 G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 1954.