

Journal of Organometallic Chemistry, 140 (1977) 11–19
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

1,2-BIS[BIS(TRIMETHYLSILYL)AMIDOSULFENYL]STILBENE DURCH REAKTION VON LITHIUMBIS(TRIMETHYLSILYL)AMID MIT THIOBENZOLYLCHLORIDEN

WOLFGANG WALTER *, HANS-WOLFGANG LÜKE

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

und GUNADI ADIWIDJAJA

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg, Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Mai 1977)

Summary

Lithium bis(trimethylsilyl)amide reacts with thiobenzoyl chlorides by thio-philic addition to give 1,2-bis[bis(trimethylsilyl)amidosulfenyl]stilbenes. A carbenoid mechanism is proposed.

The molecular structure of *E*-4,4'-dichlorobis[bis(trimethylsilyl)amidosulfenyl]-stilbene was investigated by X-ray analysis and refined to an *R*-value of 0.038. The compound crystallizes in the space group $P2_1/c$ with the cell parameters *a* 10.334(1), *b* 23.221(1), *c* 14.829(3) Å and β 94.80(1)°. The Si–N distance and the configuration of the bis(trimethylsilyl)amidosulfenyl groups exhibit a high degree of d_π – p_π interaction, which is in agreement with the high resistance to hydrolysis.

Zusammenfassung

Lithiumbis(trimethylsilyl)amid reagiert mit Thiobenzoylchloriden unter thio-philier Addition zu 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amidosulfenyl]stilbenen. Es wird ein Carbenoid-Mechanismus vermutet.

Die Molekülstruktur von *E*-4,4'-Dichlorobis[bis(trimethylsilyl)amidosulfenyl]-stilben wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht und bis zu einem *R*-Wert von 0.038 verfeinert. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellparametern *a* 10.334(1), *b* 23.221(1), *c* 14.829(3) Å und β 94.80(1)°. Der Si–N Abstand und die Konfiguration der Bis(trimethylsilyl)amido-sulfenylgruppen weisen auf einen hohen Grad von d_π – p_π Wechselwirkung hin, der mit der grossen Hydrolysestabilität in Einklang steht.

Einleitung

Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (II) reagiert mit Carbonsäurechloriden zu bissilylierten Amidinen [1]. Diese Darstellungsweise geht auf Pump und Rochow zurück, die erstmals Natriumbis(trimethylsilyl)amid mit Carbonsäurechloriden umgesetzt haben [2].

Bis auf das *N,N*-Bis(trimethylsilyl)formamid liegen bissilylierte Amide als *N,N*-Bis(trimethylsilyl)imidate vor [3].

Im Rahmen unserer Arbeiten über silylierte Thioamide [4] haben wir versucht, die bisher unbekanntenen bissilylierten Thiobenzamide auf analoge Weise aus II und den leicht zugänglichen Thiobenzoylchloriden II darzustellen.

Experimentelles

(a) Bestimmung und Verfeinerung der Struktur von *E*-4,4'-Dichlorbis[bis(trimethylsilyl)amidosulphenyl]stilben

Aus Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden die vorläufigen Gitterkonstanten und die Raumgruppe ermittelt. Die Symmetrie und die Auslöschungsregel der Reflexe wiesen eindeutig auf die Raumgruppe $P2_1/c$ hin.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe eines von J. Eck verfassten Rechenprogramms [5] anhand der mit einem Einkristalldiffraktometer (AED, Siemens, $\text{Cu-K}\alpha$) gemessenen 30 θ -Werte von relativ starken Reflexen. Es ergaben sich folgende Werte: a 10.334 ± 0.001 ; b 23.221 ± 0.001 ; c 14.829 ± 0.003 Å; β $94.80 \pm 0.01^\circ$; V 3546 Å³; d_{ber} 1.193 g cm⁻³; Raumgruppe $P2_1/c$.

Die Intensitäten der Reflexe wurden an einem Kristall der Grösse $0.52 \times 0.54 \times 0.44$ mm mit einem Einkristalldiffraktometer der Firma Hilger & Watts (Y290) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung im Bereich $\theta \leq 27^\circ$ gesammelt. Die Auswertung geschah mit Hilfe des Rechenprogramms von J. Eck [5]. Da die zu erwartende Absorption sehr gering war, wurden nur Lorentzpolarisationskorrekturen durchgeführt. Die Anzahl der gewonnenen symmetrisch unabhängigen Strukturamplituden betrug 6180, welche alle für die spätere Verfeinerung der Kristallstruktur verwendet wurden.

Die Vorzeichenbestimmung der 400 stärksten E -Werte erfolgte mit der Direktmethode (MULTAN) [6]. 22 der schwereren Atome liessen sich unmittelbar durch die E -Map lokalisieren. Die Lagen der restlichen stärker streuenden Atome und der Wasserstoffatome am Benzolring wurden mit Hilfe der Differenz-Fourier-Synthese [7] bestimmt. Die übrigen Wasserstoffatome an den Methylgruppen wurden geometrisch lokalisiert und nur als starre Gruppe bei den Verfeinerungen freigegeben. Die Verfeinerung [7] mit der Methode der kleinsten Quadrate unter obengenannten Einschränkung konvergierte auf einem R -Wert von 0.038. Die Parameter der Atome ausser Wasserstoff sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Fig. 1. (gezeichnet durch das Programm ORTEP [8]) stellt die räumliche Atomordnung des Moleküls dar. Die Ellipsoide begrenzen den Bereich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 25%. Einige der zugehörigen Bindungsabstände und -winkel sind in Fig. 2 angegeben.

(b) Darstellung und Eigenschaften von 1,2-Bis[bis(trimethylsilyl)amidosulphenyl]stilbenen

Thiobenzoylchlorid (Ia) wurde nach Mayer und Scheithauer [9] dargestellt,

TABELLE 1. 5,4,4'-DICHLOROBIS(BIS(TRIMETHYLSILYL)AMIDOSULFENYL)STILDEN: ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER DER ATOME °

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C11	8507(1)	5118(1)	5852(1)	750(8)	484(6)	1496(12)	-156(7)	68(8)	109(6)
C12	3642(3)	172(1)	6530(1)	801(8)	515(7)	1881(15)	-143(8)	380(10)	111(6)
S1	4151(1)	7418(1)	5931(1)	382(6)	413(5)	437(6)	14(4)	36(4)	-59(4)
S2	8224(1)	7856(1)	6874(1)	398(5)	487(6)	498(6)	5(5)	33(5)	-91(4)
S11	2897(1)	6234(1)	5764(1)	501(7)	466(6)	583(7)	-41(6)	38(6)	-129(5)
S12	3216(1)	6944(1)	7564(1)	507(7)	597(7)	436(7)	56(6)	136(6)	19(6)
S13	9330(1)	8337(1)	5109(1)	498(7)	909(8)	544(8)	190(7)	128(6)	48(7)
S14	9408(1)	9018(1)	6935(1)	598(8)	649(8)	1183(12)	-299(8)	325(8)	-252(7)
N1	3634(2)	6812(1)	6438(2)	417(17)	431(17)	386(17)	6(14)	90(15)	-84(13)
N2	8854(2)	8460(1)	6209(2)	389(17)	534(19)	542(19)	-12(15)	138(15)	-119(14)
O1	5887(3)	7395(1)	6174(2)	332(19)	408(19)	316(19)	1(10)	46(17)	-23(17)
O2	6515(3)	7885(1)	6381(2)	368(20)	462(21)	299(19)	-14(17)	64(17)	-7(18)
O3	6608(3)	6829(1)	6098(2)	327(19)	369(20)	374(21)	-32(18)	50(18)	-62(16)
O32	6553(3)	6662(1)	6268(2)	598(25)	509(23)	458(24)	-44(20)	39(21)	93(20)
O33	7176(4)	6046(2)	5190(3)	760(30)	520(26)	504(28)	-162(22)	160(25)	11(23)
O34	7748(3)	5777(1)	5942(3)	484(24)	374(22)	785(32)	-87(23)	118(24)	-21(19)
O35	7732(4)	6029(2)	6780(3)	688(26)	487(24)	688(32)	99(22)	-18(23)	41(21)
O36	7108(4)	6558(1)	6846(2)	601(26)	506(24)	484(25)	-58(21)	57(22)	-9(20)
O41	6873(3)	8450(1)	6422(2)	375(21)	388(21)	496(24)	-52(19)	102(20)	-94(17)
O42	5340(4)	8720(2)	5649(3)	655(27)	469(24)	590(28)	-59(21)	37(23)	-1(21)
O43	4707(4)	9248(2)	5668(3)	698(30)	532(27)	886(35)	93(25)	26(27)	60(23)
O44	4606(4)	9511(2)	6480(4)	569(28)	434(15)	1033(39)	-73(27)	204(29)	-21(21)
O45	5092(4)	9257(2)	7268(3)	735(32)	573(29)	913(37)	-266(26)	365(30)	-66(24)
O46	5751(4)	9731(2)	7244(2)	696(28)	542(24)	580(27)	-78(21)	194(23)	-43(22)
CM11	3915(4)	5569(2)	6111(3)	864(37)	477(28)	845(37)	-57(24)	-5(20)	-19(23)
CM12	3122(5)	6391(2)	4543(2)	999(38)	753(32)	465(20)	-59(24)	-83(27)	-284(29)
CM13	1241(4)	6122(2)	5928(4)	567(30)	908(39)	1263(47)	-307(34)	130(30)	-303(30)
CM21	4552(4)	7324(2)	8209(3)	876(37)	1292(42)	398(27)	-152(27)	157(25)	-238(33)
CM22	2984(6)	6244(2)	8152(3)	1288(46)	617(31)	667(33)	166(27)	345(35)	-13(38)
CM23	1729(4)	7391(2)	7560(3)	844(35)	1141(41)	574(30)	18(31)	178(29)	410(32)
CM31	865(4)	7933(2)	5146(3)	1458(40)	2482(49)	1070(36)	85(34)	315(33)	843(37)
CM32	8096(6)	7925(3)	4410(3)	1102(52)	2393(71)	443(32)	-228(40)	184(32)	-587(51)
CM33	9554(8)	9041(2)	4540(5)	1474(59)	1271(53)	1292(54)	659(43)	452(53)	30(42)
CM41	9249(6)	8515(3)	8138(3)	952(40)	1687(57)	853(38)	-591(41)	271(34)	-606(46)
CM42	1173(4)	9184(2)	6807(3)	1001(31)	1812(43)	2207(51)	-610(39)	427(34)	-684(30)
CM43	8455(6)	9677(2)	6050(5)	1186(53)	692(35)	2478(62)	-71(45)	664(55)	-83(32)

° Die Parameter sind mit dem Faktor 10^4 multipliziert. Die U-Werte sind auf den folgenden Ausdruck bezogen: $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^* + U_{22}h^2b^* + U_{33}h^2c^* + 2U_{23}kh^2c^* + 2U_{13}h^2a^* + 2U_{12}h^2b^* + U_{13}h^2c^*)]$.

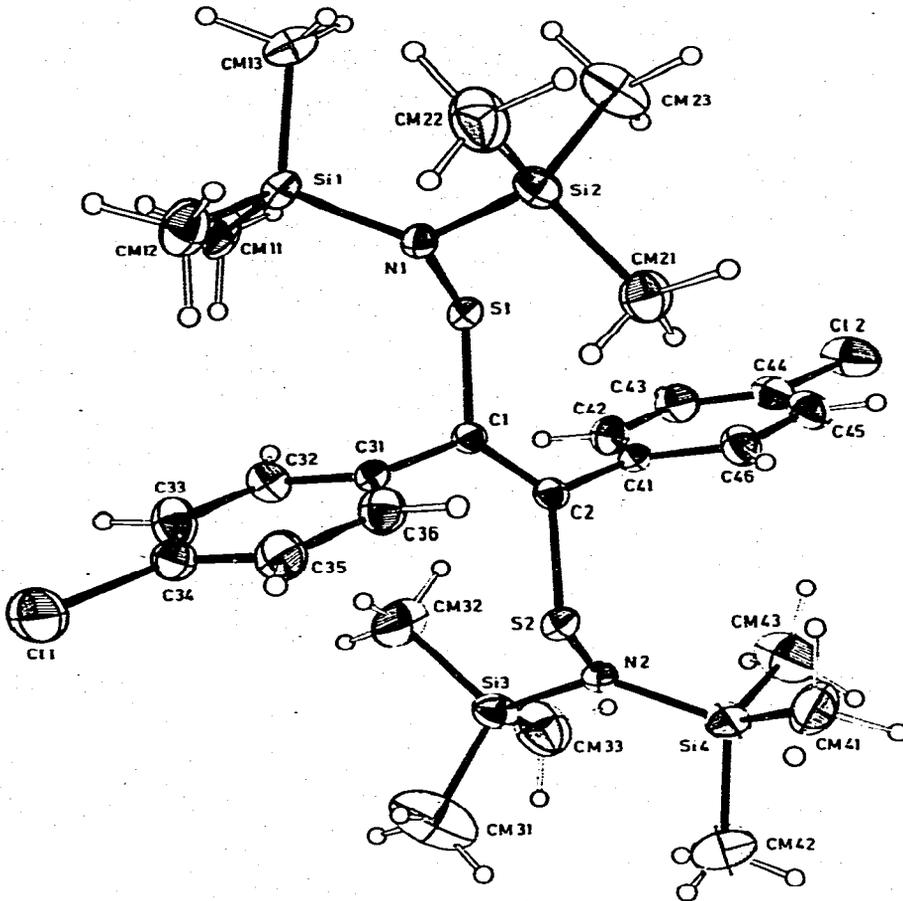
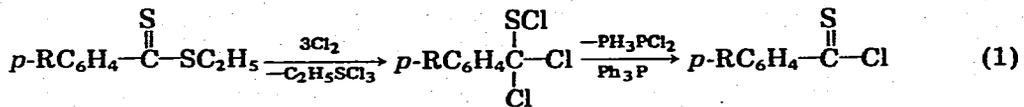


Fig. 1. *E*-4,4'-Dichlorobis[bis(trimethylsilyl)amidosulfonyl]stilben: Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide (ein Wasserstoffatom an CM33 ist verdeckt).

die substituierten Verbindungen Ib und Ic nach einem neuen Verfahren von Zwanenburg et al. [10] (Gl. 1).



(I)

(a, R = H; b, R = CH₃; c, R = Cl)

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen I in Äther mit Lithiumbis(trimethylsilyl)-amid (II) (aus Hexamethyldisilazan und *n*-Butyllithium in Hexan) bei -70°C geht die violette Farbe des Gemisches in ein helles Rot über, und es fällt Lithiumchlorid aus. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird abgesaugt, die

TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN DER BIS[BIS(TRIMETHYLSILYL)AMIDOSULFENYL]STILBENE [*p*-RC₆H₄-(Si(CH₃)₃)₂NS)Cl]₂

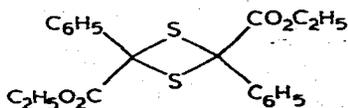
R	Ausbeute (%)	F.p. (°C)	Analyse gef. (ber.) (%)			
			C	H	N	S
H	21	95–97(Z)	55.44	8.36	4.83	11.38
		163–165(E)	(55.45)	(8.23)	(4.97)	(11.39)
CH ₃	11	183–184	57.43	8.46	4.36	10.74
			(56.89)	(8.52)	(4.74)	(10.85)
Cl	17	202–204	49.65	7.02	4.44	10.29
			(49.41)	(7.02)	(4.43)	(10.15)

leicht getrennt werden kann. IIIc wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung von Thiobenzoylchloriden mit Lithiumbis(trimethylsilyl)amid nach Gl. 2 führt nicht zu den erwarteten bissilylierten Thiobenzamiden. Die Produkte weisen im Massenspektrum jeweils das doppelte der erwarteten relativen Molmasse auf und zeigen eine unerwartete Solvolyseseinstabilität. Ihre extrem bandenarmen IR-Spektren sind weder im Einklang mit der Struktur eines *N,N*-Bis(trimethylsilyl)thioamides noch mit der eines *N,S*-Bis(trimethylsilyl)imidothiolesters (s. Tab. 4).

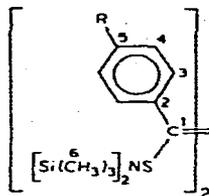
Untersuchungen von Thimm und Voss [11] hatten gezeigt, dass α -Thioxoester zu 1,3-Dithietanen dimerisieren. Wegen der $d_{\pi}-p_{\pi}$ Wechselwirkung der Siliziumatome mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und wegen einer aus sterischen Gründen nicht mehr koplanaren Einstellung des Thioamidsystems sollte die Thiocarbonylgruppe eines *N,N*-Bis(trimethylsilyl)thiobenzamides einen erhöhten Doppelbindungscharakter erhalten. Daher erschien eine entsprechende Dimerisierung sehr wahrscheinlich. Die Ergebnisse von ¹³C-NMR Untersuchungen schliessen eine solche Möglichkeit jedoch aus (s. Tab. 3). Das 1,3-Dithietan IV zeigt für die Ringkohlenstoffatome eine Resonanz bei δ 44.2 ppm. Die von uns



(IV)

dargestellten Silylverbindungen zeigen in diesem Bereich keine Signale, lassen aber eindeutig, neben den Aromatensignalen, auf jeweils zwei weitere sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome wie in Alkenen schliessen. Da die IR-Spektren keine Absorptionen zeigen, die einer C–C-Doppelbindung zugeordnet werden könnten, wurde ein Raman-Spektrum von Verbindung IIIc aufgenommen. Auch hier traten im Erwartungsbereich der $>C=C<$ Absorption um 1650 cm^{-1} [12] keine Banden auf. Zwei ausserordentlich intensive, das Spektrum bestimmende Absorptionen finden sich erst bei 1600 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} (s. Tab. 4).

TABELLE 3

 ^1H - UND ^{13}C -NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN ^a

R	$^1\text{H-NMR}^b$		$^{13}\text{C-NMR}^b$					
	ArH	Si-CH	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶
H (Z)	7.02	0.06	137.5	138.3	126.9	131.6	126.4	2.3
H (E)	7.37	-0.10	137.2	138.3	127.4	130.8	127.7	2.1
CH ₃ ^c	7.15	-0.10	137.9	134.1	128.1	130.5	137.1	2.0
Cl	7.65							
	-7.13	-0.08	137.3	135.1	127.7	131.8	133.7	2.0

^a In CDCl₃, (CH₃)₄Si als Standard. ^b δ -Werte (ppm). ^c δ (CH₃) 2.43 ($^1\text{H-NMR}$); 21.2 ($^{13}\text{C-NMR}$).

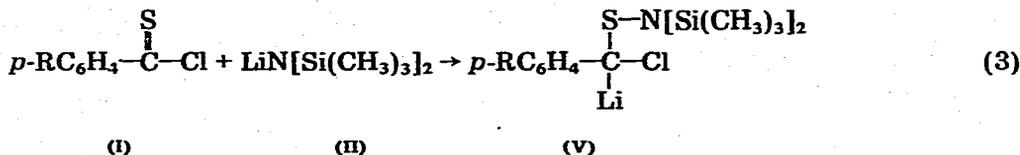
TABELLE 4

IR- UND RAMAN-DATEN ^a DER BIS[BIS(TRIMETHYLSILYL)AMIDOSULFENYL]STILBENE
[P-RC₆H₄([Si(CH₃)₃)₂NS)C]₂

R = H (Z)	R = H (E)	R = CH ₃	R = Cl	R = Cl (Raman)
3080	3080			3070
3060	3060			3060
3020	3020	3015		
2955m	2955m	2960m	2960m	2962m
2900	2900	2900	2900	2904s
1600			1595	1600sss
1543				1550sss
	1495		1490m	1480m
1444	1445m	1450		
		1405	1397	
1265m	1264m	1267m	1268m	
1252s	1253s	1254s	1253s	1204s
		1184		1180
			1125	
1076	1072		1090m	1098s
1035	1031	1033	1018m	1023
				980s
916s	916s	920s	910s	945
912s	910s			
880s	870ss	870ss	873ss	
860ss				
846s	840s	840s	840s	825
760	760	760	760m	
727m	722m	746		736
705m	702m			718
		685	685	690

^a In cm⁻¹; ohne Intensitätsangabe: w; IR-Spektren in KBr; Raman: reine Substanz.

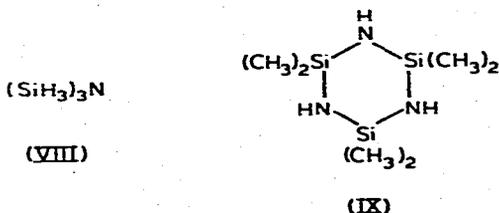
Die eindeutige Lösung des Strukturproblems gelang erst mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse. Fig. 1 zeigt deutlich, dass IIIc die Struktur eines Bis[bis(trimethylsilyl)amidosulfenyl]stilbens aufweist. Für die Bildung von III nehmen wir folgenden Reaktionsverlauf an. I reagiert mit II in einer thiophilen Addition [13] zu V (Gl. 3). Thiophile Additionen an Thionsäurechloride wurden bisher



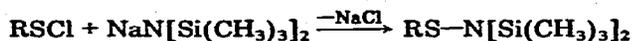
nicht beschrieben, sind aber an einer Reihe ähnlicher Verbindungen gefunden worden [14]. Wir vermuten, dass V als Carbenoid in einer dimerisierenden α -Eliminierung zu III reagiert, in Analogie zu der dimerisierenden α -Eliminierung, die von Köbrich und Merkle für die Reaktion von VI zu VII und für den Ablauf formaler Carbendimerisierungen vorgeschlagen wurde [15] (Gl. 4). Die Röntgenstruk-



turanalyse von IIIc zeigt eine beträchtliche Aufweitung der Bindungswinkel an den Stickstoffatomen (Fig. 2), die eine nahezu planare Anordnung der N-, S- und Si-Atome in den beiden Bis(trimethylsilyl)amidosulfenylgruppen ermöglicht. Die Stickstoffatome weichen nur um 0.18 Å von der Si, S, Si-Ebene ab (bei einem sp^3 hybridisierten N-Atom würden sich 0.63 Å ergeben). Im Zusammenhang mit der mittleren Si-N-Bindungslänge von 1.761 Å verglichen mit dem Si-N-Einfachbindungsabstand von 1.80 Å nach Schomaker und Stevenson [16] lässt sich auf beträchtliche $d_\pi-p_\pi$ -Bindungsteile schließen. Dadruch erklärt sich auch die hohe Solvolysebeständigkeit der Verbindungen III. Zu Bindungsverkürzungen durch $d_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung in Silylaminen kommt es nach Bürger [17] immer dann, wenn mindestens zwei Siliziumatome an ein Stickstoffatom gebunden sind. Der von uns gefundene Bindungsabstand liegt zwischen dem für die Si-N-Bindung in dem planar gebauten Trissilylamin (VIII) von 1.71 Å [18] und dem des Hexamethylcyclotrisilazans (IX) von 1.78 Å [19]. Die längste bisher gemessene Si-N-Bindung weist das *N*-Methyl-*N*-trimethylsilylthiobenzamid mit 1.816 Å auf [20].



Bis(trimethylsilyl)sulfenamide wurden erst kürzlich von Blaschette et al. beschrieben [21]. Sie erhielten die Verbindungen X durch Umsetzung von Sulfenylchloriden mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid.



Mit Hilfe der durch die Röntgenstrukturanalyse von IIIc geklärten Struktur der Verbindungen III lassen sich ihre Spektren in einfacher Weise deuten. Lediglich die ungewöhnliche Lage der Doppelbindungsabsorption im Raman-Spektrum bleibt ungeklärt. Eine signifikante Schwächung der Doppelbindung durch Mesomerie ist aus den Bindungsabständen nicht abzulesen. Ob eine Schwingungskopplung vorliegt, die in Cyclopropenen zu ähnlich tiefen Absorptionen führt [12], muss offengelassen werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung unserer Untersuchungen.

Literatur

- 1 K. Itoh, M. Katsuda und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. B.* (1970) 302.
- 2 J. Pump und E.G. Rochow, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 627.
- 3 C.H. Yoder, W.C. Copenhafer und B. Du Beshter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4283.
- 4 W. Walter, H.-W. Lülke und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1808.
- 5 J. Eck, Univ. Hamburg, Inst. f. Mineralogie, unveröffentl. Rechenprogramme.
- 6 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr., A*, 27 (1971) 368.
- 7 G. Sheldrick, *Programs for crystal structure determination*, Cambridge, 1976.
- 8 C.K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1965.
- 9 R. Mayer und S. Scheithauer, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 829.
- 10 G.E. Veenstra, N.M. Bronold, J.F.M. Smits, A. Tangermann und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim.*, 96 (1977) 139.
- 11 K. Thimm und J. Voss, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 537.
- 12 B. Schrader, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 925; *Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 884.
- 13 P. Beak und J.W. Worley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 597.
- 14 S. Schaumann und W. Walter, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3562.
- 15 G. Köbrich und H.R. Merkle, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1782.
- 16 V. Schomaker und D.P. Stevenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 37.
- 17 H. Bürger, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 519; *Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 474.
- 18 K. Hedberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6491.
- 19 M. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30 (1957) 100.
- 20 G. Adiwidjaja und H.-W. Lülke, *J. Mol. Struct.*, im Druck.
- 21 A. Blaschette, D. Rinne und H.C. Marsmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 420 (1976) 55.