

ZUM CHEMISCHEN VERHALTEN SILICIUMFUNKTIONELLER S,S-DIALKYLSCHWEFEL(VI)DIIMIDE GEGENÜBER LITHIUMMETHYL, NATRIUMMETHYLAT UND NATRIUMTRIMETHYLSILANOLAT

W. WOLFSBERGER und H. FÖRSTERLING

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, 8700 Würzburg
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Oktober 1976)

Summary

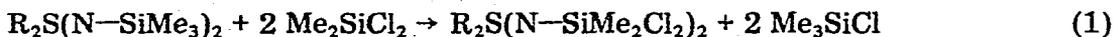
The reactivity of some functional silylated *S,S*-dialkylsulfur(VI) diimides $R_2S(N-SiR'_{3-n}Cl_n)_2$ towards $LiCH_3$, $NaOCH_3$, and $NaOSi(CH_3)_3$ has been investigated.

Zusammenfassung

Die Reaktivität einiger siliciumfunktioneller *S,S*-Dialkylschwefel(VI)diimide $R_2S(N-SiR'_{3-n}Cl_n)_2$ gegenüber $LiCH_3$, $NaOCH_3$ und $NaOSi(CH_3)_3$ wurde untersucht.

Einführung

Kürzlich konnten wir den Reaktionstyp der Umsilylierung [1], der sich in den letzten Jahren als einfacher und bequemer Weg zur Darstellung einer Vielzahl siliciumfunktioneller Verbindungen erwiesen hat, mit Erfolg auf *N,N'*-bis-silylierte *S,S*-Dialkylschwefel(VI)diimide übertragen [2,3], z.B. * :



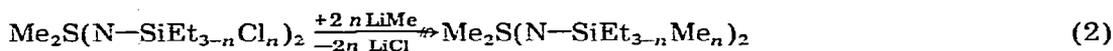
In Fortführung dieser Arbeiten haben wir begonnen, die chemischen Eigenschaften dieser bisher nur spärlich untersuchten [4] Produkte der Umsilylierungsreaktionen zu studieren. Während wir die Ergebnisse der Thermolysereaktionen, sie führen unter Halogensilanabspaltung zu achtgliedrigen Cyclothiazasilanen, bereits mitgeteilt haben [3], soll nun über das Verhalten einiger siliciumfunktioneller Dialkylschwefeldiimide gegenüber Lithiummethyl, Natriummethylat und Natriumtrimethylsilanolat berichtet werden.

* Es gilt: R = Alkyl, Me = CH_3 , Et = C_2H_5 .

Ergebnisse und Diskussion der präparativen Befunde

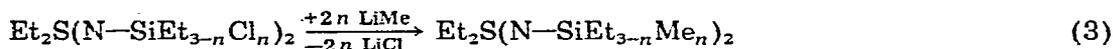
(1) Reaktionen mit Lithiummethyl

Lässt man auf die Schwefeldiimide I bzw. II Lithiummethyl einwirken, so kommt es nicht nur zu einem Chlor/Methyl-Austausch an den Siliciumatomen von I oder II, sondern auch zu Deprotonierungen an den S-ständigen Methylgruppen. Dieser Reaktionsverlauf, der ein mit einfachen Mitteln nicht auftrennbares, kompliziertes Verbindungsgemisch ergibt, kam nicht unerwartet. Es ist seit langem bekannt [5,6], dass eine an ein positiviertes Schwefelzentrum gebundene Alkylgruppe leicht in eine ylidische Funktion (Schwefelylid) überführbar ist, die z.B. befähigt ist, mit der Si—Cl-Einheit eines Nachbarmoleküls Reaktionen einzugehen. Der Angriff des Lithiummethyls auf die S-ständigen Methylgruppen kann auch bei Einhaltung schonender Reaktionsbedingungen (sehr langsames Zutropfen ätherischer Lithiummethyllösung zu verdünnten Lösungen von I bzw. II in Toluol bei -78°C) nicht unterbunden werden. Der Ersatz der S-ständigen Methyl- durch Äthylgruppen setzt jedoch die Reaktivität der α -H-Atome soweit herab, dass nun ohne Nebenreaktionen eine gezielte Synthese neuer Schwefeldiimid-Derivate im Sinne der Gl. 3 möglich wird.



(I) $n = 1$

(II) $n = 2$



(III) $n = 1$

(IV) $n = 2$

(V) $n = 1$

(IV) $n = 2$

(2) Umsetzungen mit Natriummethylat

Die Natriumchloridabspaltung zwischen einer chlorfunktionellen Verbindung und Natriummethylat ist eine gängige Methode zur Darstellung von Methoxyderivaten. Es ist deshalb zunächst überraschend, dass die Umsetzungen von VII oder VIII mit Natriummethylat nicht die erwarteten Substitutionsprodukte, sondern neben Dimethoxydimethylsilan die bereits bekannten [3,4] achtgliedrigen Cyclothiazasilane IX und X in hohen Ausbeuten liefern. Die bei diesen Reaktionen zweifelsohne intermediär auftretenden Monomethoxyverbindungen B erweisen sich dabei als so kurzlebig, dass sie sowohl beim Arbeiten bei tieferen Temperaturen (Fig. 1) als auch bei Anwendung eines Unterschusses an Natriummethylat nicht fassbar und auch NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Im letzteren Fall sind in der Reaktionslösung neben IX bzw. X und Dimethyldimethoxysilan noch unverändertes Ausgangsschwefeldiimid und Dimethylmethoxychlorosilan zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die Cyclothiazasilanbildung nicht über die Dimethoxyderivate XI und XII ablaufen muss, sondern bereits nach der Einführung einer Methoxygruppe, also über B, erfolgen kann. Diese Vermutung wird durch die erfolgreiche Synthese von XI und XII (hergestellt aus $\text{R}_2\text{S}(\text{NH})_2$ und $\text{ClSiMe}_2\text{OMe}$) gestützt; XI und XII sind bei Raumtemperatur wochenlang haltbar.

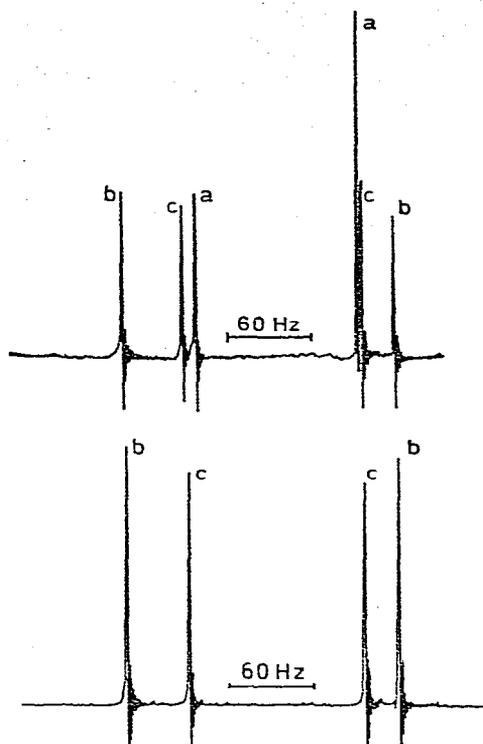


Fig. 1. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ mit zwei Mol NaOMe in Benzol bei $6-8^\circ\text{C}$. (1) Aufnahme des ^1H -NMR-Spektrums nach 3,5 Stunden; (2) nach zwei Tagen; $a = \text{Me}_2\text{S}(\text{NSiMe}_2\text{Cl})_2$, $b = \text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ und $c = (\text{Me}_2\text{SN}_2\text{SiMe}_2)_2$ (IX).

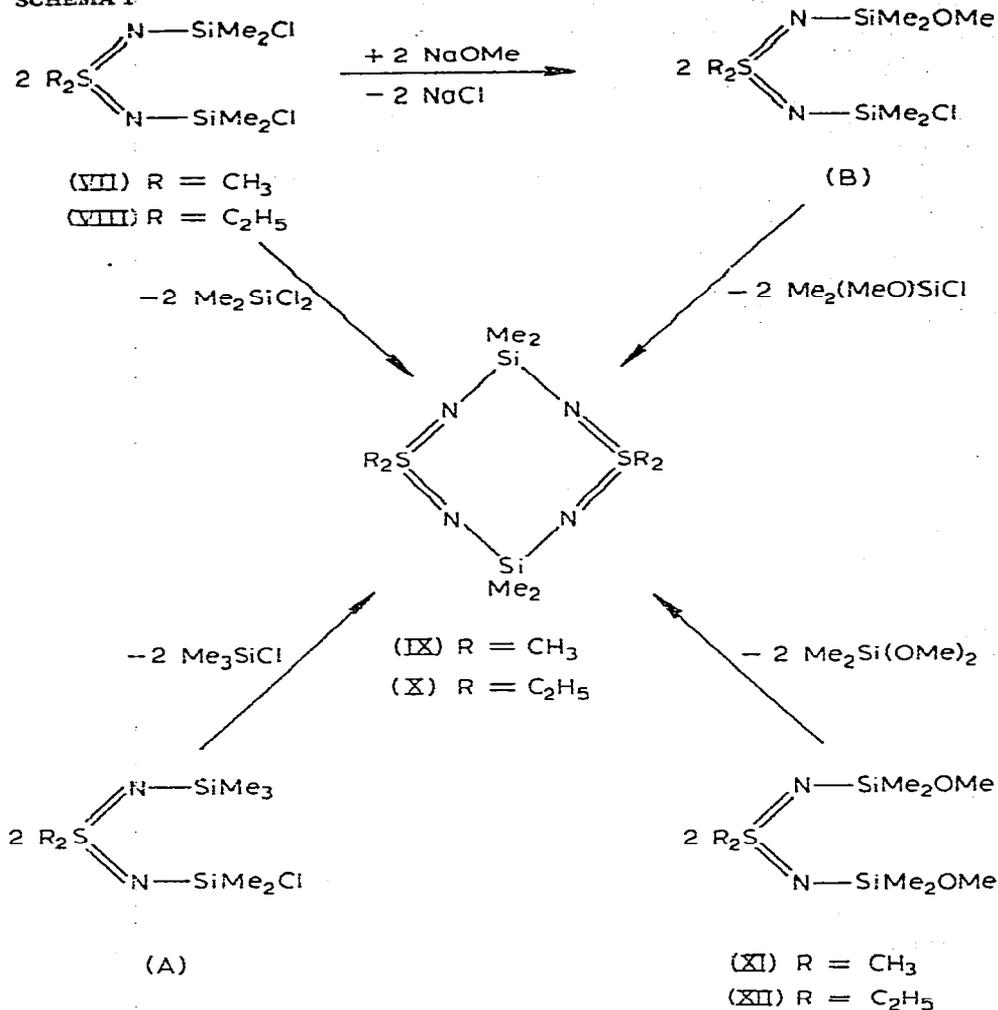
Verbindungen des Typs B verhalten sich somit analog wie die Schwefeldiimide A, die bei Versuchen zu ihrer Darstellung sofort eine Trialkylhalogensilanabspaltung erleiden unter Ausbildung der Cyclothiazasilane [3], während die Dimethoxyverbindungen XI und XII in ihren Eigenschaften den Dichlorderivaten VII und VIII ähneln. Diese beiden Verbindungstypen gehen erst bei erhöhten Temperaturen in Cyclothiazasilane über. Schema 1 zeigt die zentrale Rolle der Cyclothiazasilane in den oben geschilderten Reaktionen.

Die Umsetzungen von N,N' -Bis(dichlormethylsilyl)- S,S -dialkylschwefeldiimiden mit Natriummethylat sind von Nebenreaktionen an den S-ständigen Alkylgruppen begleitet. Dies ist nicht verwunderlich, da mit fortschreitender Halogensubstitution an den Siliciumatomen eine zunehmende Positivierung des Schwefelatoms und somit eine Erhöhung der Acidität der α -H-Atome der S-ständigen Alkylgruppen einhergeht. Wie auch erwartet, erhält man neben Methyltrimethoxysilan ein kompliziertes Verbindungsgemisch, das nicht weiter untersucht wurde.

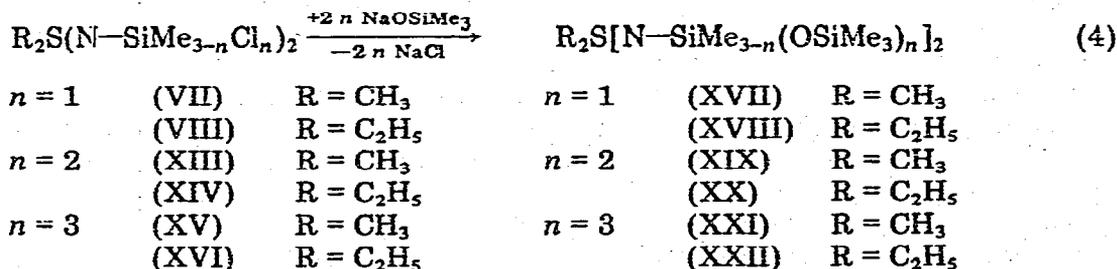
(3) Reaktionen mit Natriumtrimethylsilanolat

Verwendet man hingegen an Stelle von Natriummethylat ein Agens geringerer Basizität, wie z.B. Natriumtrimethylsilanolat, so sollten Reaktionen an den S-ständigen Alkylgruppen der Schwefeldiimide unterbleiben. In diesem Fall war ausserdem damit zu rechnen, dass sich dem Cl/OSiMe_3 -Austausch keine Konden-

SCHEMA 1



sation zu cyclischen Thiazasilanen anschliesst. In der Tat erhält man bei der Umsetzung von VII, VIII und XIII–XVI mit Natriumtrimethylsilanolat im Sinne der Gl. 4 die Siloxyderivate XVII–XXII.



(4) Physikalische und chemische Eigenschaften

Die Verbindungen IX und X sind bereits beschrieben [3,4]. Die erstmals dar-

TABELLE 1
ERGEBNISSE DER THERMOLYSEN VON XI UND XII

Verbindung	Temp. (°C)	Dauer (Stdn.)	Zersetzungs- grad ^a (%)	Ausbeute ^b (%)
XI	120	6	20	13 IX
	150	22	100	82 IX
	180	4	45	36 IX
XII	120	6	30	24 X
	150	10	100	85 X
	180	4	90	74 X

^a ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Werte. ^b Ausbeute nach den Reinigungsoperationen.

gestellten Schwefeldiimide V, VI, XI, XII und XVII–XXII sind farblose bis hellgelbe, tiefschmelzende, hydrolyseempfindliche Substanzen, die unter Feuchtigkeitsausschluss sehr gut haltbar sind und sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren lassen. Bei Temperaturen von 100°C und höher sind XI und XII jedoch thermolabil und gehen definiert unter Dimethyldimethoxysilan-Abspaltung in die Cyclothiazasilane IX und X über (Tab. 1). In inerten organischen Solventien sind sie gut löslich und liegen in Benzol nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen monomer vor (Tab. 4).

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) bestätigen hinsichtlich der Zahl, der Multiplizitäten und der Flächenverhältnisse der registrierten Signale die geforderte Zusammensetzung und Struktur der Verbindungen V, VI, XI, XII und XVII–XXII.

Die IR-Spektren von V, VI, XI, XII und XVII–XXII sind bandenreich, so dass kein Versuch einer lückenlosen Zuordnung aller auftretenden Banden unternommen wurde. Charakteristisch sind die beiden sehr intensiven SN₂-Valenzschwingungen im Gebiet von 1320–1210 cm⁻¹. Weiterhin lässt sich die Voll-

TABELLE 2
¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN V, VI, XI, XII UND XVII–XXII^a

Nr.	δ(CH ₃ (S))	δ(CH ₂ (S))	δ(CH ₃ (Si))	δ(CH ₃ (CSi))	δ(CH ₂ (Si))	δ(CH ₃ (OC)) δ(CH ₃ (SiO))
V	-1.24	-2.74	-0.03	-0.94	-0.52	
VI	-1.22	-2.74	-0.05	-0.93	-0.50	
XI	-3.00		-0.103			-3.41
XII	-1.29	-2.90	-0.097			-3.41
XVII	-2.93		-0.086			-0.093
XVIII	-1.26	-2.83	-0.083			-0.083
XIX	-2.93		-0.072			-0.113
XX	-1.26	-2.84	-0.070			-0.100
XXI	-2.89					-0.129
XXII	-1.27	-2.87				-0.112

^a In CH₂Cl₂ als Lösungsmittel und gegen TMS als internen Standard; chemische Verschiebungen in ppm, negative Vorzeichen bedeuten niedere Feldstärken, bezogen auf den Standard. Bestimmung der chem. Verschiebung von XVII–XXII bei höchster Auflösung des Gerätes. In Benzol ist die Differenz der chem. Verschiebung der Silysignale grösser, so dass in diesem Solvens auch für XVII und XVIII eine getrennte Integration der Signale möglich ist.

TABELLE 3
ANSATZE UND AUSBEUTEN BEI DER DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN V, VI, IX-XII UND XVII-XXII

Schwefelbild	Reaktionspartner				Produkt				
	g	mMol	Formel	g	mMol	Nr.	g	mMol	%
$\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiEt}_2\text{Cl})_2$	1,96	5,42	LiMe	239 ^a	10,9	V	1,42	4,43	82
$\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiEtCl}_2)_2$	2,33	6,22	LiMe	548 ^a	24,9	VI	1,48	5,05	81
$\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	2,54	9,16	NaOMe	1,09	20,2	IX	1,19	4,01	88
$\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	2,29	7,50	NaOMe	0,89	16,5	X	1,15	3,26	87
$\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$	1,50	16,3	ClSiMe ₂ OMe	4,06	32,6	XI	3,76	14,0	86
$\text{Et}_2\text{S}(\text{NH})_2$	1,80	15,0	ClSiMe ₂ OMe	3,75	30,1	XII	3,65	12,3	82
$\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	0,76	2,74	NaOSiMe ₃	0,62	5,53	XVII	0,97	2,52	92
$\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$	1,62	5,30	NaOSiMe ₃	1,19	10,6	XVIII	1,99	4,82	91
$\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMeCl}_2)_2$	1,58	4,96	NaOSiMe ₃	2,23	19,9	XIX	2,49	4,07	94
$\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiMeCl}_2)_2$	1,80	5,20	NaOSiMe ₃	2,34	20,9	XX	2,64	4,70	90
$\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiCl}_3)_2$	1,21	3,37	NaOSiMe ₃	2,27	20,9	XXI	2,09	3,07	91
$\text{Et}_2\text{S}(\text{N}-\text{SiCl}_3)_2$	0,75	1,94	NaOSiMe ₃	1,31	11,7	XXII	1,23	1,73	89

^a Gewichtsangabe in mg.

ständigkeit der durchgeführten Reaktionen gut am Verschwinden der SiCl-Valenzschwingungen der Ausgangsverbindungen (zwischen 575 und 460 cm^{-1} [3]) überprüfen. Bei XVII–XXII tritt eine neue, sehr intensive Bande bei 1055–1043 cm^{-1} auf, die der SiOSi-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die entsprechende SiOC-Valenzschwingung von XI und XII erscheint bei 1090 cm^{-1} .

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien

LiMe [7], NaOSiMe₃ [8] und ClSiMe₂OMe [9] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. R₂S(NH)₂ [10,11] ist durch Oxidation der betreffenden Sulfide mit *t*-Butylhypochlorit zugänglich. Die siliciumfunktionellen Schwefeldiimide R₂S(N–SiR'_{3-n}Cl_n)₂ [2,3] wurden durch Umsilylierung von R₂S(N–SiMe₃)₂ [12,13] mit den entsprechenden Chlorsilanen gewonnen. NaOMe wurde von der Fa. Schuchardt, München, käuflich erworben.

Et₂S(N–SiEt₂Me)₂ (V) und Et₂S(N–SiEtMe₂)₂ (VI)

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührstab wurde Et₂S(N–SiEt₂Cl)₂ bzw. Et₂S(N–SiEtCl₂)₂ genau eingewogen, mit 30 ml Benzol verdünnt und dann unter Eiskühlung und Rühren die berechnete Menge an ätherischer LiMe-Lösung langsam zugetropft. Unter Erwärmen fiel LiCl aus. Nach dem Rühren über Nacht wurde das abgeschiedene LiCl abgefrittet, das Lösungsmittel abgezogen und der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Ansätze und Ausbeuten können der Tab. 3 entnommen werden.

Umsetzung von Me₂S(N–SiMe₂Cl)₂ (VII) bzw. Et₂S(N–SiMe₂Cl)₂ mit NaOMe

VII bzw. VIII wurde in einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Rührstab vorgelegt und in 30 ml Benzol gelöst. NaOMe wurde portionsweise mittels eines Umfüllstückes in fester Form zugegeben. Es wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann das ausgefallene NaCl abgefrittet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die zurückbleibenden Festsubstanzen (Cyclothiazasilane IX und X) wurden aus Hexan umkristallisiert. Weitere Einzelheiten siehe Tab. 3.

Me₂S(N–SiMe₂OMe)₂ (XI) und Et₂S(N–SiMe₂OMe)₂ (XII)

In einem 250 ml-Zweihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Rührstab wurde das Schwefeldiimid, R₂S(NH)₂, zusammen mit 4.5 ml Triäthylamin in 80 ml Benzol vorgelegt und ClSiMe₂OMe, gelöst in 50 ml Benzol, innerhalb einer Stunde zugetropft. Unter Erwärmen fiel ein voluminöser Niederschlag (NEt₃ · HCl) aus. Anschliessend wurde 4 Stdn. unter Rückfluss gekocht und dann über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages und Abziehen des Lösungsmittels wurden die verbleibenden flüssigen Rückstände im Vakuum destilliert (Tab. 3).

Versuche zur Darstellung von XI und XII durch Umsilylierung von R₂S(N–SiMe₃)₂ mit ClSiMe₂OMe

Die Darstellung von XI und XII sollte u. A. auch durch Umsilylierung [1] von

$R_2S(N-SiMe_3)_2$ mit $ClSiMe_2OMe$ möglich sein. Die Versuche zeigten jedoch, dass diese Reaktionen bei Raumtemperatur nur sehr langsam ablaufen. Nach drei Wochen war erst ein Umsatz von etwa 10% erreicht. Diese Experimente wurden daraufhin abgebrochen. Darstellungsversuche bei höheren Reaktionstemperaturen sind auf Grund der Thermolabilität der methoxysubstituierten Schwefeldiimide aber problematisch. So wurden aus 1.65 g (6.98 mMol) $Me_2S(N-SiMe_3)_2$ und 2.6 g (20.9 mMol) $ClSiMe_2OMe$ nach achtstündiger Reaktionsdauer bei $80^\circ C$ auch tatsächlich fast ausschliesslich IX (Menge nach der Reinigung durch Umkristallisation: 0.74 g; 2.49 mMol; 71% d. Th.) erhalten. Analog ergaben unter denselben Reaktionsbedingungen 1.86 g (7.03 mMol) $Et_2S(N-SiMe_3)_2$ und 2.8 g (22.5 mMol) $ClSiMe_2OMe$ 0.96 g (2.72 mMol; 77% d. Th.) X.

Thermolysen von XI und XII

Für die Thermolysen wurden jeweils 0.75 g XI bzw. XII in einem 20 ml-Rundkolben eingewogen und an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen. Das sich entwickelnde $Me_2Si(OMe)_2$ wurde kontinuierlich abdestilliert und IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Zur Aufarbeitung der Kolbenrückstände wurden die Ausgangssubstanzen XI und XII bei $90^\circ C/0.1$ mmHg rasch abgezogen und die verbleibenden Feststoffe aus Hexan bei tiefen Temperaturen umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengefasst.

Darstellung der Siloxyverbindungen XVII–XXII

Die Darstellung von XVII–XXII erfolgte analog zu der von V und VI. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 3.

TABELLE 4

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE, SOWIE MOLEKULARGEWICHTE UND C-, H-, N-ANALYSEN DER VERBINDUNGEN V, VI, XI, XII UND XVII–XXII

Verbindung	Schmp. ($^\circ C$)	Sdp. ($^\circ C/mmHg$)	Mol.-Gew. Gef. (ber.)	Analysen (Gef. (ber.)) (%)		
				C	H	N
V	-24(-22)	80-82/0.1	317 (320.7)	52.15 (52.43)	11.21 (11.32)	8.87 (8.74)
VI	-20(-19)	65-67/0.1	299 (292.7)	49.18 (49.25)	11.09 (11.02)	9.52 (9.57)
XI	-9(-8)	62-64/0.1	276 (268.5)	35.47 (35.78)	9.09 (9.01)	10.48 (10.43)
XII		76-78/0.1	293 (296.6)	40.63 (40.50)	9.91 (9.52)	9.43 (9.45)
XVII	-4(-3)	79-81/0.1	379 (384.9)	37.65 (37.45)	9.34 (9.43)	7.47 (7.28)
XVIII	-3(-1)	88-90/0.1	401 (412.9)	40.92 (40.72)	9.95 (9.77)	6.93 (6.79)
XIX	3-5	99-102/0.1	527 (533.2)	35.88 (36.04)	8.74 (9.07)	5.52 (5.25)
XX	4-5	108-111/0.1	548 (561.2)	38.91 (38.52)	9.52 (9.34)	5.35 (4.99)
XXI	7-8	130-132/0.1	697 (681.5)	35.65 (35.25)	8.92 (8.87)	4.19 (4.11)
XXII	14-16	133-134/0.1	715 (709.6)	37.58 (37.24)	9.32 (9.09)	4.29 (3.95)

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur schulden wir Dank für hilfreiche Diskussionen. Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, danken wir für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- 1 vgl. z. B.: W. Wolfsberger, Z. Naturforsch. B, 30 (1975) 900 und dort zitierte Literatur.
- 2 W. Wolfsberger und H. Försterling, J. Organometal. Chem., 56 (1973) C17.
- 3 W. Wolfsberger und H. Försterling, Chem. Ber., im Druck.
- 4 R. Appel und I. Ruppert, Chem. Ber., 106 (1973) 902.
- 5 A.W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York, 1966.
- 6 H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber., 104 (1971) 3241 und dort zitierte Literatur.
- 7 M. Schmidt und I. Ruidisch, Z. Anorg. Allg. Chem., 311 (1961) 331.
- 8 W.S. Tatlock und E.G. Rochow, J. Org. Chem., 17 (1952) 1555.
- 9 H.A. Brune, Chem. Ber., 97 (1964) 2829.
- 10 W. Wolfsberger und H. Försterling, J. Organometal. Chem., 122 (1976) 13.
- 11 M. Haake in A. Senning, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. 1, S. 184, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1976.
- 12 R. Appel, L. Siekmann und H.O. Hoppen, Chem. Ber., 101 (1968) 2861.
- 13 W. Wolfsberger und H. Försterling, Chem.-Ztg., 100 (1976) 35.