

Journal of Organometallic Chemistry, 122 (1976) 13–20
 © Elsevier Sequoia S. A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MONOMERE, DIMERE UND POLYMERE N-ALKYLALUMO-S,S-DIALKYLSCHWEFEL(VI)DIIMIDE *

W. WOLFSBERGER * und H. FÖRSTERLING

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 8700 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Mai 1976)

Summary

$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ reacts with $\text{R}_2\text{S}[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ to give only 1/1-adducts, whereas the reaction with $\text{R}_2\text{S}[\text{N}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$ leads, besides 1/1-complexes, to unstable monomeric 2/1-adducts, which eliminate $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ to yield dimers and finally germanium-free polymers. The polymeric compounds can also be obtained by the interaction of $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ with $\text{R}_2\text{S}(\text{NH})_2$.

Zusammenfassung

$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ reagiert mit $\text{R}_2\text{S}[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ nur zu 1/1-Addukten, während die Umsetzung mit $\text{R}_2\text{S}[\text{N}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$, neben 1/1-Komplexen, instabile monomere 2/1-Addukte liefert, die unter $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ -Eliminierung zu Dimeren und schliesslich zu germaniumfreien Polymeren kondensieren. Die polymeren Verbindungen können auch aus $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ und $\text{R}_2\text{S}(\text{NH})_2$ erhalten werden.

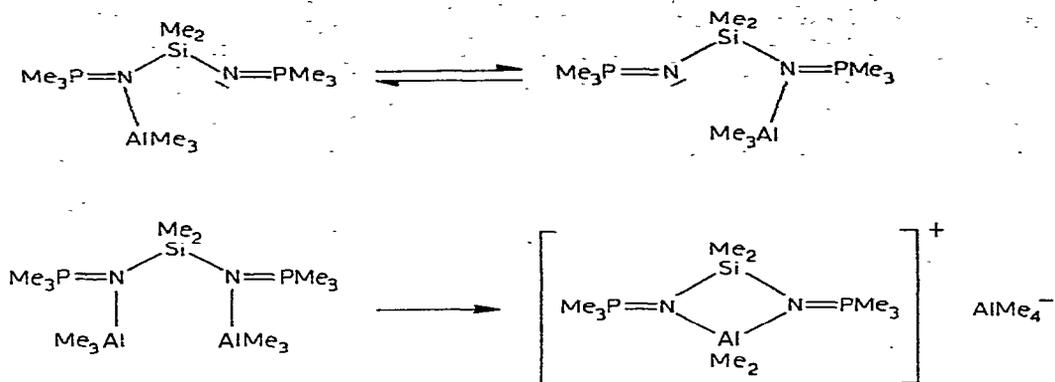
Einführung

In früheren Arbeiten [2–4] haben wir gezeigt, dass Bis-(trimethylphosphinimino)-dimethylsilan als Verbindung mit zwei Donorfunktionen mit Aluminium-trimethyl sowohl unter Bildung eines 1/1- als auch eines 1/2-Adduktes abreagieren kann **.

Die interessanten Eigenschaften der erhaltenen Produkte, der 1/1-Komplex besitzt eine fluktuierende Struktur, der 1/2-Komplex ist als solcher nicht existent, sondern stabilisiert sich unter Ausbildung eines kationischen AlN_2Si -Vierringes, bewogen uns entsprechende Versuche an den zu den Bis-(trialkylphosphin-

* Vorläufige Mitteilung vgl. Lit. 1.

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

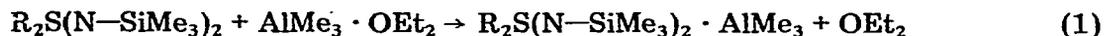


imino)-dialkylsilanen isosteren N,N' -bissilylierten S,S -Dialkylschwefel(VI)diimiden zu unternehmen.

Ergebnisse

N,N' -Bis-(trimethylsilyl)-dialkylschwefeldiimide und Aluminiumtrimethyl

Bei Zugabe von Aluminiumtrimethylätherat zu den in Pentan gelösten Schwefeldiimiden I und II wird spontan Äther freigesetzt und man erhält nach Gl. 1 die entsprechenden 1/1-Addukte III und IV.



(I) $R = CH_3$

(III) $R = CH_3$

(II) $R = C_2H_5$

(IV) $R = C_2H_5$

Die gegenüber den Bis-(trialkylphosphinimino)-dialkylsilanen verminderte Basizität der beiden Stickstoffatome in I und II, lässt aber eine Addition eines zweiten Mols Aluminiumtrimethyl, auch wenn es in ätherfreier Form angeboten wird, nicht mehr zu.

Da frühere Experimente an N -substituierten Phosphinimiden ergeben hatten [5,6], dass der Austausch einer N -ständigen Silyl- durch eine Germylgruppe mit einer Erhöhung der Donorfähigkeit des Stickstoffatoms einhergeht, wie durch die Reaktionsgleichungen 2 und 3 verdeutlicht wird, haben wir unsere

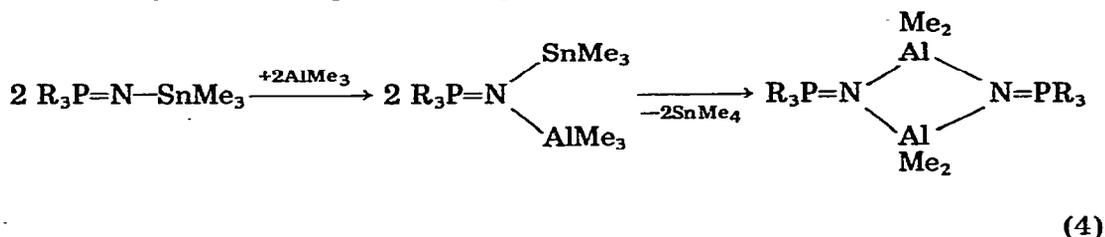


Untersuchungen auf N,N' -bisgermylierte Schwefeldiimide ausgedehnt.

N,N' -Bis-(trimethylgermyl)-dialkylschwefeldiimide und Aluminiumtrimethyl

In der Tat reagieren die N,N' -bisgermylierten Schwefeldiimide V und VI mit Aluminiumtrimethylätherat nicht nur zu den 1/1-Komplexen VII und VIII. Mit einem weiteren Mol Akzeptor erhält man die 1/2-Addukte IX und X, die jedoch so kurzlebig sind, dass sie nur im Fall des S,S -Dimethylderivates IX NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden können.

Die alkylierende Spaltung der Ge—N-Bindung in Schwefeldiimiden durch Aluminiumtrimethyl erinnert an das identische Verhalten der Sn—N-Bindung in *N*-stannylierten Phosphinimiden [6] (Gl. 4).



Im Gegensatz zu den Schwefeldiimiden führt bei den monofunktionellen Phosphinimiden die Umsetzung mit Aluminiumtrimethyl zwangsläufig nur zur Bildung dimerer Endprodukte. Während die Ge—N-Bindung in *N*-germylierten Phosphinimiden bei der Einwirkung von AlMe_3 intakt bleibt (Gl. 3), wird bei den Schwefeldiimiden diese Bindung durch den Elektronenzug des formal zweifach positiven Schwefels so labilisiert, dass hier nun zu Gl. 4 analoge Reaktionen möglich werden.

S,S-Dialkylschwefeldiimide und Aluminiumtrimethyl

Die Polymeren XIII und XIV lassen sich auch durch Umsetzung von $\text{R}_2\text{S}(\text{NH})_2$ mit AlMe_3 erhalten. Beim Zutropfen von Aluminiumtrimethylätherat zu den in Benzol gelösten Schwefeldiimiden fallen unter Methanentwicklung erwartungsgemäss Niederschläge aus, die auf Grund der analytischen und IR-spektroskopischen Daten identisch mit den oben dargestellten Verbindungen XIII und XIV sind.

Physikalische und Chemische Eigenschaften der isolierten Verbindungen

Die Verbindungen III, IV, VII, VIII und XI—XIV sind farblose, kristalline Substanzen, die zum Teil extrem sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Absolut trocken und unter Stickstoff aufbewahrt sind sie jedoch gut haltbar. Mit Ausnahme der Polymeren XIII und XIV sind sie in inerten organischen Solventien mässig bis sehr gut löslich, sodass die monomer und dimer anfallenden Verbindungen NMR-spektroskopisch und durch Molekulargewichtsbestimmungen eindeutig identifiziert werden können (Tab. 1 und 3). Die niedermolekularen

TABELLE 1

^1H -NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN III, IV, VII—IX, XI UND XII

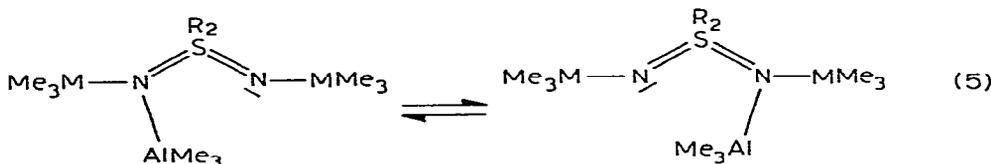
Verbindung	$\delta(\text{CH}_3(\text{S}))$	$\delta(\text{CH}_2(\text{S}))$	$\delta(\text{CH}_3(\text{M}))^a$	$\delta((\text{CH}_3)_3(\text{Al}))$	$\delta((\text{CH}_3)_2(\text{Al}))$
III	-3.20		-0.24	+0.85	
IV	-1.32	-3.22	-0.22	+0.88	
VII	-3.10		-0.49	+0.90	
VIII	-1.27	-3.15	-0.46	+0.94	
IX	-3.14		-0.56	+0.85	
XI	-3.26		-0.67	+0.85	+0.68
XII	-1.43	-3.57 bis -2.79 ^b	-0.46	+0.93	+0.93

^a M = Si, Ge. ^b Multipllett, bedingt durch $J(^1\text{HC}^1\text{H})$ - und $J(^1\text{HCSC}^1\text{H})$ -Kopplungen.

Produkte sind weiterhin durch einen scharfen Schmelzpunkt gekennzeichnet (Tab. 3), lassen sich aber nicht mehr ohne Zersetzung destillieren.

Protonenresonanzspektren

Die Daten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der löslichen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Interessant sind hier die Spektren der 1/1-Addukte, die neben den erwarteten $\text{CH}_3(\text{S})$ - bzw. $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{S})$ - und $\text{CH}_3(\text{Al})$ -Signalen nur ein Singulett für die $\text{CH}_3(\text{M})$ -Protonen zeigen. Bei Erniedrigung der Temperatur spaltet als einziges Signal nur die Silyl(Germyl) resonanz auf, und zwar in zwei neue flächengleiche Signale. Dies ist nur im Sinne von Gl. 5 durch einen raschen



M = Si, Ge

Platzwechsel der Me_3Al -Gruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen des Diimids zu deuten, der sowohl intra- als auch intermolekular verlaufen kann. Bei Zugabe von überschüssigem Diimid erhält man nämlich bei Raumtemperatur oder etwas darüber ebenfalls nur ein Signal für die Protonen der drei verschiedenen Me_3M -Gruppen. Bei Herabsetzung der Temperatur spaltet dies zunächst in zwei ("Einfrierung des intermolekularen Austauschs") und schliesslich in drei (Einfrierung des intramolekularen Platzwechsels) Signale auf. Aus den Koaleszenztemperaturen lassen sich die Aktivierungsenergien in CH_2Cl_2 zu etwa 11–12 kcal/Mol für den intramolekularen und zu etwa 14–17 kcal/Mol für den intermolekularen Austausch abschätzen. Diese Werte sind lösungsmittelabhängig und liegen im allgemeinen bei Aromaten etwas höher als bei chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Beschreibung der Versuche

Allgemeines und Analysenmethoden: siehe Lit. 4.

Ausgangsmaterialien

Me_3GeCl [7], $\text{Me}_2\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ [8], $\text{Et}_2\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$ [9], $\text{Me}_2\text{S}(\text{NGeMe}_3)_2$ [9] und $\text{Et}_2\text{S}(\text{NGeMe}_3)_2$ [9] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. $\text{AlMe}_3 \cdot \text{OEt}_2$ wurde aus käuflichem AlMe_3 und Äther hergestellt. Me_3SiCl war ein Geschenk der Fa. Bayer AG, Leverkusen. Die Präparation der *S,S*-Dialkylschwefeldiimide erfolgte nach der Methode von Haake [10], wobei die Isolierung bzw. Reinigung folgendermassen abgewandelt wurde:

(a) $\text{Me}_2\text{S}(\text{NH})_2$. Da festgestellt wurde, dass die in der Literatur [11] beschriebene Isolierung des zunächst in wässriger Phase anfallenden Diimids durch Ausschütteln mittels CH_2Cl_2 auf Grund seiner guten Wasserlöslichkeit nicht quantitativ von statten geht, wurde die Lösung am Rotavapor weitgehends eingengt und nach Zugabe von Benzol etwa 30 bis 40 Stdn. am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, um letzte Reste an Wasser zu entfernen. Mit Hilfe der erhaltenen benzolischen Schwefeldiimidlösung wurde nun das restliche Schwefeldiimid von den in Benzol unlöslichen Rückständen durch Extraktion in einer Soxhletapparatur

abgetrennt. Beim Erkalten der benzolischen Lösung fiel dann das Produkt in feinen Nadeln aus, die abgefrittet und in Vakuum getrocknet wurden. Erst durch diese modifizierte Aufarbeitung konnten die angegebenen Literatursausbeuten [10] von über 40% d. Th. auch tatsächlich erreicht werden.

(b) $Et_2S(NH)_2$. Da die Reinigung dieses Diimids durch Destillation bzw. Sublimation nicht unproblematisch ist [12], wurde das Rohprodukt in das leichter flüchtige Bis-silyl-derivat übergeführt, das zweimal destilliert wurde. Durch anschließende Spaltung der Si-N-Bindungen mittels Methanol wurde das Diimid, diesmal analysenrein, zurückgewonnen. Da die Methanolyse des bissilylierten Schwefeldiimids gegen Ende der Reaktion nur noch sehr langsam verläuft, empfiehlt es sich, die quantitative Entsilylierung NMR-spektroskopisch zu überprüfen.

Reaktionen mit Aluminiumtrimethyl

Das jeweilige Schwefeldiimid wurde in einem Zweihalskolben mit Rührstab, Tropfrichter und Rückflusskühler vorgelegt und mit etwa 50–100 ml Pentan oder Benzol verdünnt. Das in ca. 25 ml Benzol oder Petroläther gelöste Trimethylaluminiumätherat wurde dann unter Rühren und Eiskühlung langsam zugetropft. Die spontan verlaufenden Reaktionen wurden gegebenenfalls NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach dem Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurden im Falle der niedermolekularen Verbindungen das Lösungsmittel und die flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches im Vakuum abgezogen, während die polymeren Substanzen mit einer Umkehrfritte abfiltriert wurden. Die verbleibenden Rückstände wurden 2–3 Stdn. im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die so erhaltenen Produkte waren in den meisten Fällen schon analysenrein. Eine eventuell noch notwendige Reinigung wurde bei den Polymeren durch Waschen mit Benzol und Äther, bei den Dimeren durch Waschen mit Pentan und bei den 1/1-Addukten durch Tieftemperaturumkristallisation aus Pentan erreicht. Weitere Einzelheiten siehe Tabelle 2.

TABELLE 2

ANSÄTZE UND AUSBEUTEN DER DURCHGEFÜHRTEN UMSETZUNGEN

Schwefeldiimid			AlMe ₃ · OEt ₂		Reaktionsprodukt			
	Formel bzw. Nr.	g	mmol	g	mmol	Nr.	g	mmol
Me ₂ S(NSiMe ₃) ₂	5.30	22.4	3.93	26.9	III	6.77	21.9	98
Et ₂ S(NSiMe ₃) ₂	5.05	19.1	3.57	24.4	IV	6.23	18.5	97
Me ₂ S(NGeMe ₃) ₂	1.55	4.76	0.69	4.72	VII	1.27	3.19	68
Et ₂ S(NGeMe ₃) ₂	1.61	4.55	0.66	4.51	VIII	1.45	3.41	76
Me ₂ S(NGeMe ₃) ₂	1.36	4.18	1.28	8.75	XI	1.39	2.06	99
Me ₂ S(NGeMe ₃) ₂ · AlMe ₃	1.96	4.93	0.73	4.99	XI	1.59	2.36	96
Et ₂ S(NGeMe ₃) ₂	1.69	4.78	1.40	9.58	XII	1.42	1.94	81
Et ₂ S(NGeMe ₃) ₂ · AlMe ₃	0.60	1.41	0.21	1.44	XII	0.42	0.58	82
XI	0.93	1.38			XIII	0.56	2.74	99 ^a
Me ₂ S(NH) ₂	2.08	22.6	6.93	47.4	XIII	4.54	22.2	98
XII	0.68	0.93			XIV	0.43	1.85	100 ^b
Et ₂ S(NH) ₂	1.97	16.4	5.03	34.4	XIV	3.77	16.2	99

^a In der Vorlage konnten 0.29 g (2.18 mmol; 79%) GeMe₄ aufgefangen werden. ^b Sowie 0.18 g (1.36 mmol; 73%) GeMe₄.

TABELLE 3

SCHMELZPUNKTE, MOLEKULARGEWICHTE UND ANALYSEN DER VERBINDUNGEN III, IV, VII, VIII UND XI—XIV

Ver- bindung Nr.	Summenformel	Schmp. (°C)	Mol.-Gew. Gef. (ber.)	Analysen Gef. (Ber.) (%)			
				C	H	N	Al
III	$C_{11}H_{33}AlN_2SSi_2$	24—25	319 (308.6)	43.15 (42.81)	11.10 (10.77)	9.10 (9.07)	8.41 (8.74)
IV	$C_{13}H_{37}AlN_2SSi_2$	55—56	329 (336.7)	46.00 (46.37)	11.03 (11.08)	8.73 (8.32)	7.80 (8.01)
VII	$C_{11}H_{33}AlGe_2N_2S$	62—63	384 (397.6)	32.18 (33.23)	7.97 (8.37)	7.38 (7.05)	6.52 (6.79)
VIII	$C_{13}H_{37}AlGe_2N_2S$	78—79	431 (425.7)	35.62 (36.68)	8.44 (8.76)	6.77 (6.58)	6.01 (6.34)
XI	$C_{20}H_{60}Al_4Ge_2N_4S_2$	ab 150 Zers.	636 (674.0)	34.72 (35.64)	8.61 (8.97)	8.20 (8.31)	15.62 (16.01)
XII	$C_{24}H_{68}Al_4Ge_2N_4S_2$	106—108 ^a	713 (730.1)	38.59 (39.48)	8.86 (9.39)	7.72 (7.68)	14.24 (14.78)
XIII	$(C_6H_{18}Al_2N_2S)_n$	^b		34.47 (35.28)	8.97 (8.88)	13.45 (13.72)	25.98 (26.42)
XIV	$(C_8H_{22}Al_2N_2S)_n$	^c		40.62 (41.36)	9.13 (9.55)	11.88 (12.06)	22.89 (23.23)

^a Ab etwa 150°C tritt rasche Zersetzung ein. ^b Zeigt bei etwa 300°C Zersetzungserscheinungen unter Braunfärbung. ^c Ab etwa 240°C tritt unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Thermolysen der Verbindungen XI und XII

XI bzw. XII wurde in einem 10 ml-Rundkolben eingewogen, der dann an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen und 8 Stdn. auf 150—170°C gehalten wurde. Das sich bildende $GeMe_4$ wurde in der mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen und der verbleibende Kolbeninhalt in Benzol suspendiert, mit einer Umkehrfritte abfiltriert und mehrmals mit Benzol und Äther gewaschen. Die Trocknung erfolgte im Ölpumpenvakuum. Ansätze und Ausbeuten siehe Tab. 2, Analysen Tab. 3.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für Diskussionen und sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit, dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt, für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmittel und Herrn Dr. W. Buchner für die Aufnahme der NMR-Spektren bei variabler Temperatur. Herrn Prof. Dr. M. Haake gilt unser Dank für eine detaillierte Arbeitsvorschrift zur Schwefeldiimidid Darstellung nach dem von ihm entwickelten "Hypochlorit-Verfahren".

Literatur

- 1 W. Wolfsberger und H. Försterling, *J. Organometal. Chem.*, 56 (1973) C17.
- 2 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 411; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 448.
- 3 H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 556.
- 4 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 5.
- 5 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1000.

- 6 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, **17** (1969) 41.
- 7 I. Schumann-Ruidisch, V. Lieb und B. Jutzi-Mebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **355** (1967) 64.
- 8 R. Appel, L. Siekmann und H.O. Hoppen, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 2681.
- 9 W. Wolfsberger und H. Försterling, *Chem.-Ztg.*, **100** (1976) 35.
- 10 M. Haake, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4449.
- 11 R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hännngen und R. Schöllhorn, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3108.
- 12 M. Haake, persönl. Mitteilung.