

Reaktionen des Bis-trimethylsilyl-schwefeldiimids zur Darstellung neuer Schwefel–Stickstoff-Verbindungen

Von W. LIDY, W. SUNDERMEYER und W. VERBEEK

Heidelberg, Anorganisch-chemisches Institut der Universität

Frau Professor Margot Becke-Goehring zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion des $R_3Si-NSN-SiR_3$ (**1**) [$R = CH_3$] mit Chlor führt zum $R_3Si-NSN-Cl$ (**3**). Mit Trifluoracetylchlorid erhält man aus **1** $CF_3CO(S_3N_3)$ und mit Schwefeldichlorid $S(NSNSiR_3)_2$ (**5**), welches sich mit weiterem Schwefeldichlorid unter Ringschluß zu S_4N_4 umsetzt. Eine günstige Darstellungsmethode für $S(=NSiR_3)_3$ (**6**) wird mitgeteilt. Durch ESCA-Spektren werden die Bindungsverhältnisse in **5** zu ermitteln versucht.

Reactions of $(CH_3)_3Si-NSN-Si(CH_3)_3$ for Preparation of New Sulfur–Nitrogen Compounds

Abstract. $R_3Si-NSN-SiR_3$ (**1**) [$R = CH_3$] and chlorine react under formation of $R_3Si-NSN-Cl$ (**3**). From **1** and trifluoromethyl acetylchloride $CF_3CO(S_3N_3)$ is obtained, and **1** with sulfur dichloride yields $S(NSN-SiR_3)_2$ (**5**). This compound reacts with SCl_2 under formation of S_4N_4 . A new method for the preparation of $S(=NSiR_3)_3$ (**6**) is given. Investigation of the chemical bonds of **5** by ESCA measurements was tried.

Die Spaltung (Heterolyse) von Silicium–Stickstoffverbindungen mit Elementhalogeniden ist zu einer wichtigen Synthesemethode geworden¹). Entsprechende Reaktionen führten wir mit Halogenen²) bzw. Schwefelhalogeniden³) durch, wobei wir weitere neue Schwefel–Stickstoff-Verbindungen erhielten.

Als zu derartigen Synthesen geeignete Ausgangssubstanz erwies sich auch das Bis-trimethylsilyl-schwefeldiimid (**1**), das zuerst aus N-Natriumbis-trimethylsilylamin (**2**) und SO_2 bzw. SCl_2 dargestellt wurde⁴). Bereits

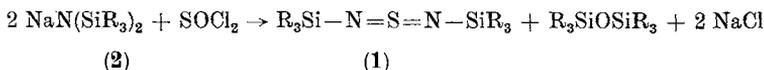
¹) Zusammenfassung bei O. J. SCHERER, *Organometallic Chem. Rev.* **A 3**, 281 (1968).

²) W. VERBEEK u. W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.* **87**, 331 (1969); *Angew. Chem., int. Ed.* **8**, 376 (1969).

³) W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.* **79**, 98 (1967); *Angew. Chem., int. Ed.* **6**, 90 (1967). W. SUNDERMEYER, A. ROLAND u. K. SEPPELT, *Angew. Chem.* **83**, 443 (1971); *Angew. Chem., int. Ed.* **10**, 419 (1971).

⁴) U. WANNAGAT u. H. KUCKERTS, *Angew. Chem.* **74**, 117 (1962); *Angew. Chem., int. Ed.* **1**, 113 (1962).

WANNAGAT⁵⁾ wies auf die Bildung von **1** auch aus **2** und Thionylchlorid hin, welche Methode wir später als die geeignetste für die Synthese von **1** befanden und ausarbeiteten⁶⁾.



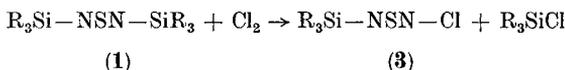
[R bedeutet in der ganzen Arbeit CH₃]

Die Darstellung von **1** gelingt mit fast ebenso guter Ausbeute (etwa 70–80%) auch aus **2** und Chlorsulfinyläthylester, Cl–SO–OC₂H₅, bzw. Schwefligsäuredimethylester, (RO)₂SO, z. B.:



Unabhängig von uns gelang SCHERER und WIES⁷⁾ die Darstellung von **1** aus **2** und Thionylchlorid.

Während über Reaktionen von **1** mit R₂SiCl₂⁷⁾, RAsCl₂⁸⁾, [F₂(O)P]₂O⁹⁾, (FSO₂)₂O¹⁰⁾ und PF₅¹⁰⁾ bereits berichtet wurde versuchten wir die Spaltung mit Halogenen. In Freon 114 entsteht bei –70°C mit 82% Ausbeute das N-Chlor-N'-trimethylsilyl-schwefeldiimid (**3**).



und nicht das erwartete N,N'-Dichlorschwefeldiimid aus der Reihe der N,N'-Dihalogenschwefeldiimide, X–NSN–X¹¹⁾.

Nach der Umsetzung von **1** mit Jodchlorid konnte N-Jod,N'-trimethylsilyl-schwefeldiimid wegen seiner Zersetzlichkeit nur im Massenspektrum festgestellt werden. Mit Brom reagiert **1** erst oberhalb Raumtemperatur, wobei es zu Explosionen kam. Wir vermuten, daß hier verstärkt die bei der Chlorierung beobachtete gleichzeitige Halogensubstitution an den Methylgruppen stattfindet. Der entstandene Halogenwasserstoff spaltet dann die verbliebene Si–N-Bindung in **1** oder **3**. Bei der Chlorierung tritt nämlich als Nebenprodukt

⁵⁾ U. WANNAGAT, "The Chemistry of Silicon-Nitrogen Compounds" in: H. J. EMELEUS, A. G. SHARPE, Adv. Inorg. Radiochem. Bd. 6, S. 242, Acad. Press, New York 1964.

⁶⁾ W. VERBEEK, unveröff. Versuche; W. LIDY, Diplomarbeit, Heidelberg 1971

⁷⁾ O. J. SCHERER u. R. WIES, Z. Naturforsch. **25 b**, 1486 (1970).

⁸⁾ O. J. SCHERER u. R. WIES, Angew. Chem. **83**, 882 (1971); Angew. Chem., int. Ed. **10**, 812 (1971); O. J. SCHERER u. R. WIES, Angew. Chem. **84**, 585 (1972); Angew. Chem., int. Ed. **11**, 529 (1972).

⁹⁾ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Angew. Chem. **84**, 684 (1972); Angew. Chem., int. Ed. **11**, 642 (1972).

¹⁰⁾ H. W. ROESKY u. O. PETERSEN, Angew. Chem. **84**, 946 (1972); Angew. Chem., int. Ed. **11**, 918 (1972); H. W. ROESKY u. O. PETERSEN, Angew. Chem. **85**, 413 (1973); Angew. Chem., int. Ed. **12**, 415 (1973).

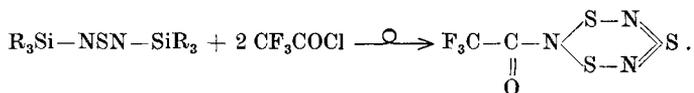
¹¹⁾ K. SEPPELT u. W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. **81**, 785 (1969); Angew. Chem., int. Ed. **8**, 771 (1969).

eine in reiner Form hochexplosive flüchtige Verbindung auf, die wir auch aus **3** und Chlorwasserstoff (in Lösung) herstellen konnten.



Das IR-Spektrum deutet auf N-Chlor-schwefeldiimid hin und steht in guter Übereinstimmung mit einer früher von uns als N-Brom-schwefeldiimid, $\text{Br}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{H}$, identifizierten Substanz¹²⁾.

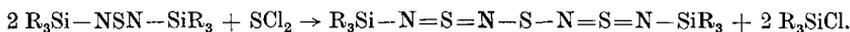
Die bei **1** nur einseitig erfolgende Spaltung, die von ähnlichen Reaktionen des Bis-trimethylsilylcarbodiimids, $\text{R}_3\text{Si}-\text{NCN}-\text{SiR}_3$, ebenfalls bekannt ist¹³⁾, läuft nun bei der Umsetzung mit Trifluoracetylchlorid¹⁴⁾ ganz anders. Bei einem Molverhältnis 1:2 entsteht weder das halbseitig, noch das an beiden Stickstoffatomen substituierte Schwefeldiimid, sondern ein gelber kristalliner Festkörper (Fp. 69°C), der sich auf Grund des Massenspektrums, des Molgewichts und vor allem der Analyse als die Verbindung **4** identifizieren ließ¹⁵⁾.



(4)

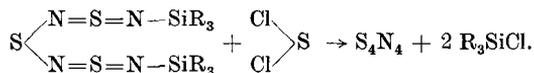
Eine **4** strukturell sehr ähnliche Verbindung, $\text{F}_2\text{P}(\text{O})(\text{S}_3\text{N}_3)$, wurde kürzlich beschrieben⁹⁾.

Ebenfalls zunächst nur einseitig reagiert **1** mit Schwefeldichlorid.



(5)

Das neben S_4N_4 in langen gelblich-orangen Nadeln (Fp. 69°C) entstehende Bis-N,N'-trimethylsilyl-trischwefeltetranitrid (**5**) wird auch aus Trithiazylchlorid und Hexamethyldisilazan gebildet¹⁶⁾. Die Verbindung reagiert mit einem weiteren Mol SCl_2 unter Ringschluß zu S_4N_4 .



¹²⁾ K. SEPPELT, Dissertation Heidelberg 1970.

¹³⁾ J. J. MOSCONY u. A. G. MACDIARMID, Chem. Commun. 307 (1965); E. NIECKE u. J. STENZEL, Z. Naturforsch. **22 b**, 785 (1967).

¹⁴⁾ BASF (Erf. R. PLATZ u. C. PALM) Dtsch. BP 1285999 v. 2.1.69, CA **70**, 67663 g (1969), aus CF_3COOH und ClSO_3H .

¹⁵⁾ Eine Röntgenstrukturanalyse wird von J. WEISS, Univ. Heidelberg, durchgeführt.

¹⁶⁾ W. FRIES, Dissertation Heidelberg 1962. Zitat aus M. BECKE-GOEHRING u. E. FLUCK "Developments in the Inorganic Chemistry of Compounds containing the Sulfur-Nitrogen Bond" in CH. B. COLBURN, ed., Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry, Vol. 1, S. 198, Elsevier Publishing, New York, 1966.

Das auf diese übersichtliche Weise entstandene Produkt ist identisch mit dem aus Schwefelchloriden und Ammoniak erhaltenen S_4N_4 . Obwohl aus zwei- und vierwertigem Schwefel gebildet, lassen sich keine verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels mehr im ESCA-Spektrum feststellen. Es erscheint nur ein relativ scharfes Signal bei 164,4 eV. Für den Stickstoff gilt das gleiche (397,1 eV). Es liegt das bekannte System mit delokalisierten Elektronen und zusätzlichen S—S-Bindungsanteilen¹⁷⁾ und mit gleich großen S—N-Abständen vor¹⁸⁾.

Ob im Bis-trimethylsilyl-trischwefeltetranitrid (5) die verschiedenen ursprünglichen Schwefelwertigkeiten noch unterscheidbar sind, versuchten wir ebenfalls durch Aufnahme der ESCA-Spektren zu ermitteln. Statt der erwarteten zwei Schwefelsignale im Verhältnis 1:2 trat aber nur eine deutliche Verbreiterung des Peaks bei 163,6 eV auf, was lediglich darauf hindeutet, daß an den verschiedenen Schwefelatomen unterschiedliche Elektronendichten vorhanden sein könnten. Als weitere Vergleichssubstanzen wurden **1**, Tetrakis-trimethylsilylschwefeldiamid⁴⁾ und Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel¹⁹⁾ vermessen (Tab. 1). Schon die geringen Unterschiede

Tabelle 1 ESCA-Spektren von S—N-Verbindungen
Bindungsenergien der S_{2p} und N_{1s} Elektronen

	S_{2p} [eV]	N_{1s} [eV]
$(R_3Si)_2N-S-N(SiR_3)_2$	162,6	397,2
$(R_3Si-N=S=N)_2S$	163,6	396,7
S_4N_4	164,4	397,1
$R_3Si-N=S=N-SiR_3$	164,9	397,5
$(R_3Si-N=)_3S$	166,2	398,2

der Signale in den ähnlichen Verbindungen mit Schwefel der Oxydationszahl 2, 4 und 6 deuten auf die schwierige Unterscheidbarkeit in Gemischen bzw. gemischt vorkommenden Oxydationszahlen in einer Verbindung hin.

Bei früheren Versuchen zur Darstellung von Bis-trimethylsilylimido-schwefeloxid, $(R_3SiN=)_2SO$ ²⁰⁾, fanden wir in der Reaktion von **2** mit Thionyltetrafluorid eine Synthesemethode für Tris-(N-trimethylsilylimido)schwefel, $(R_3SiN=)_3S$ (**6**), die aus einfacher zugänglichen Ausgangsprodukten und mit besserer Ausbeute abläuft, als die Darstellung aus Thiazyl-

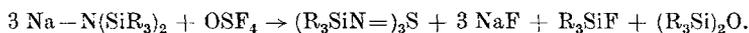
¹⁷⁾ P. S. BRATERMANN, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2297.

¹⁸⁾ loc. cit. 15, S. 188.

¹⁹⁾ O. GLEMSER u. J. WEGENER, Angew. Chem. **82**, 324 (1970); Angew. Chem., int. Ed. **9**, 309 (1970).

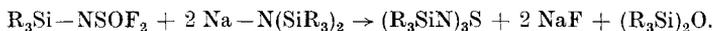
²⁰⁾ O. GLEMSER, H. F. FESER, S. P. V. HALASZ u. H. SARAN, Inorg. nuclear Chem. Letters **8**, 321 (1972).

trifluorid und N-Lithium-bis-trimethylsilylamin¹⁹).



(6)

Auch das aus Tris-trimethylsilylamin und OSF_4 dargestellte Trimethylsilyl-imidoschwefeloxiddifluorid, $\text{R}_3\text{Si-NSOF}_2$ ²¹), reagiert mit **2** zu **6**²²).



(6)

Experimentelles

N-Na-Hexamethyldisilazan (**2**) wurde in Abänderung der Methode von GOUBEAU²³) nicht in Dioxan, sondern vorteilhafter in PÄ 100–140 hergestellt:

In einem 4 Liter Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer werden in kochenden PÄ 100–140 (über CaH_2 destilliert) 2,5 M (57,5 g) zerschnittenes Natrium eingetragen. Zu dem feinverteilten, geschmolzenen Natrium werden, weiterhin unter Rückfluß, 402,5 g (2,5 M) Hexamethyldisilazan, vermischt mit 130 g (1,3 M) Styrol, zuge tropft und die gerührte Mischung noch solange unter Rückfluß gehalten, bis keine Natriumkügelchen mehr zu sehen sind. Nach Abstellen des Rührers und Abkühlen der Lösung fällt das N-Natriumhexamethyldisilazan aus. Der PÄ wurde abdekantiert, das Salz noch zweimal mit etwa 200 ml PÄ 30–40 gewaschen und im Wasserstrahlvakuum unter leichtem Erwärmen getrocknet.

Die von uns ausgearbeitete Darstellungsmethode von Bistrimethylsilyl-schwefeldiimid (**1**) aus SOCl_2 und $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ stimmt mit der von SCHERER angegebenen⁷) überein.

Werden $\text{ClSOOC}_2\text{H}_5$ ²⁴) oder $\text{CH}_3\text{OSOOCCH}_3$ ²⁴) verwendet, so erolgt die Reaktion in entsprechenden Molverhältnissen bei –10 bis –20°C.

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SSi}_2$ 206,22; C: 35,30 (ber. 34,93); H: 8,58 (8,73); N: 13,86 (13,59)%.

IR cm^{-1} : 2959 m ν CH, 2895 w ν CH, 1260 Sh CH, 1250 s CH, 1240 s ν_{as} NSN, 1135 m ν_{sym} NSN, 840 s δ_{as} CH_3 , 758 m δ_{sym} CH_3 , 715 m ν SiN, 690 w ν_{as} SiC, 645 w δ NSN, 615 w ν_{sym} SiC, 435 m —.

Massenspektrum: m/e: 206 6,1% M^+ , 191 76,0 $\text{R}_2\text{SiNSNSiR}_3^+$, 177 15,0 $\text{R}_2\text{SiNSSiR}_3^+$, 146 15,7 $\text{R}_3\text{SiSiR}_3^+$, 130 27,2 $\text{R}_2\text{SiNSiR}_2^+$, 100 14,4% RSiNSiR^+ , 73 100,0 R_3Si^+ , 59 17,3 RSiNH_2^+ , 43 16,0 RSi^+ .

Darstellungsmethode von N-Chlor,N'-trimethylsilyl-schwefel-diimid (**3**). 22 g (0,11 M) **1** werden in 25 ml Kaltron 114²⁵) gelöst und in einem 100 ml Dreihalskolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler (–60°C) und Innenthermometer auf –60°C abgekühlt. (Das Ausfallen von festem **1** ist unerheblich). In 10 ml Kaltron 114, das sich im gekühlten Tropftrichter (–60°C) befindet, werden 7,3 g Chlor einkondensiert. Die Mischung wird langsam zum 1/Kaltron 114 zuge tropft, danach auf Rückflußtemperatur angewärmt.

²¹) K. SEPPELT u. W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.* **82**, 931 (1970); *Angew. Chem., int. Ed.* **9**, 905 (1970).

²²) A. ROLAND, Dissertation Heidelberg 1972.

²³) J. GOUBEAU u. J. JIMENEZ-BARBERA, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 217 (1960).

²⁴) A. MEUWSEN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 127 (1935).

²⁵) Tetrafluordichloräthan wurde freundlicherweise von der Kali-Chemie zur Verfügung gestellt.

Kaltron 114 und eventuell überschüssiges Chlor werden bei -50°C im HV abgezogen. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Ausbeute 14 g (82%), Kp. $53,5^{\circ}\text{C}/12$ Torr.

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClN}_2\text{SSi}$ 168,59 C: 21,83 (21,35); H: 5,55 (5,35); N: 16,61 (16,60)%.

IR cm^{-1} : 2960 s $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$, 2900 w $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$, 1410 w $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$, 1315 vs $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{N}$, 1255 vs. $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$, 1225 s $\nu_{\text{s}} \text{S}=\text{N}$, 955 w —, 845 vs $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$, 765 s $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$, 695 w $\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{C}$, 675 w NSN, 635 s $\nu_{\text{s}} \text{Si}-\text{C}$, 590 w $\nu_{\text{as}} \text{N}-\text{Cl}$, 515 m $\nu_{\text{s}} \text{N}-\text{Cl}$, 455 w —, 365 w $\delta_{\text{s}} \text{CSiC}$.

Massenspektrum: m/e 168 2,24% M^+ , 153 100,0 $\text{R}_2\text{SiNSNCl}^+$, 125 6,0 $\text{R}_2\text{SiSiCl}^+$, 119-14,3 R_3SiNS^+ , 93 59,5% R_2SiCl^+ , 73 57,3 R_3Si^+ , 43 18,0 RSi^+ .

Darstellung von N-Chlor-Schwefeldiimid: $\text{H}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{Cl}$. Zu 1,68 g (0,01 Mol) **3** werden in einer Kirsche an der HV-Apparatur 0,36 g (0,01 Mol) HCl kondensiert und langsam auf -78°C (MeOH/CO_2) aufgetaut. Nach der Reaktion werden die leichter fl. Anteile in eine zweite Kirsche gezogen. Das IR-Spektrum wurde einer der letzten Fraktionen entnommen. Danach erfolgte eine heftige Explosion unter Zerstörung der ganzen Apparatur.

IR cm^{-1} : 3274 m νNH , 1140 s $\nu_{\text{as}} \text{NSN}$, 988 vs $\nu_{\text{sym}} \text{NSN}$, 907 s δNH , 661 vs γHNS , 483 m γNSN . (Gas-Spektrum 20 Torr, KBr-Platten).

Das Gasspektrum (4 Torr) des N-Brom-schwefeldiimids, $\text{Br}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{H}$, zeigt vergleichsweise die Banden: 3259 m, 1139 s, 988 vs, 906 s, 661 vs, 608 m, 481 w und 419 m $\nu \text{N}-\text{Br}$ mit den analogen Zuordnungen¹²).

Darstellung von (4). Zu 10,3 g (0,05 M) (1) und 10 ml CH_2Cl_2 in einem kleinen Stahlautoklaven werden 13,2 g (0,1 M) $\text{CF}_3\text{COCl}^{14}$ kondensiert, auftauen gelassen und etwa 1 h bei tp. gerührt. Der Autoklav wird unter Stickstoff geöffnet und in einen Kolben umgeleert. Die flüchtigen Anteile werden abgezogen und aus dem schmierigen Rückstand bei Ztp. im Ölpumpenvakuum die gelben Kristalle von (4) heraussublimiert. Mehrmaliges Umsublimieren ergibt die analysenreine Substanz.

Analyse: $\text{C}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}_3$ 235,16 C: 10,22 (10,20), H: <0,2 (0,00), N: 17,94 (17,86), F: 24,50 (24,23), S: 40,96 (40,89)%.

IR cm^{-1} (KBr-Preßling): 1645 vs, 1358 s, 1205 vs, 1165 Sh, 1140 vs, 993 m, 926 s, 770 m, 755 vw, 815 s, 740 s, 678 s, 575 w, 520 m, 480 s, 400 s, 380 m, 350 m, 315 s.

Massenspektrum m/e: 235 (23,8%) M^+ , 189 (41,8) $\text{M}-\text{NS}^+$, 166 (7,9) $\text{S}_3\text{N}_3\text{CO}$, 140 (20,8) $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}^+$, 124 (2,7) $\text{C}_2\text{F}_2\text{ONS}^+$, 115 (5,05) CF_3NS^+ , 94 (22,4) S_2NO^+ , 92 (10,8) N_2S_2^+ , 78 (62,6) F_2CCO^+ , 69 (52,5) CF_3^+ , 46 (100,0) NS^+ . ^{19}F NMR: (in CCl_4) $-3,3$ ppm rel. CF_3COOH (ext.).

Darstellung von Bis-N,N'-trimethylsilyl-trischwefeltetranitrid (5). Zu 22 g (0,11 M) $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{SiR}_3$ in 25 ml Methylenchlorid in einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler, Magnetrührer und Thermometer, werden 5,15 g (0,05 M) frisch destilliertes SCl_2 in 10 ml CH_2Cl_2 bei -70°C zugetropft. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wird die dunkelbraun-schwarze Masse zentrifugiert (Rückst. S_4N_4 und $(\text{NS})_x$). Das Methylenchlorid wird im HV abgezogen, der ölig-schmierige Rückstand in wenig PÄ 30–40 gelöst und in Methanol/Trockeneis langsam abgekühlt; es fallen gelb-orange Nadeln aus. Sie werden schnell mit einem Saugfinger abfiltriert.

Ausbeute etwa 6 g (40%) Fp. $68,5-69^{\circ}\text{C}$.

Analyse: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_3\text{Si}_2$ 298,34 C: 23,87 (24,13), H: 6,01 (6,03), N: 18,88 (18,77), S: 31,96 (32,23)%.

IR cm^{-1} : 2960 w $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$, 2900 vw $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$, 1405 m $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$, 1250 s $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$, 1200 s $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{S}$, 1173 vs $\nu_{\text{s}} \text{N}=\text{S}$, 1020 m $\nu_{\text{as}} \text{N}-\text{S}?$, 985 m $\nu_{\text{s}} \text{N}-\text{S}$, 845 vs $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$, 757 m $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$, 700 w, 655 m, 600 w, 465 m, 440 w, 355 m Def. Schw.

Massenspektrum m/e: 298 0,9% M^+ , 252 4,73 $R_3SiNSNSNSiR_3^+$, 206 1,58 $R_3SiNSNSiR_3^+$, 191 25,8 $R_2SiNSNSiR_3^+$, 177 6,2 $R_2SiNSSI R_3$, 146 10,1 $R_3SiSiR_3^+$, 130 20 $R_3SiNSiR_3^+$, 119 41,3 R_3SiNS^+ , 100 9 $RSiNSiR_2^+$, 91 12,7% R_2SiSH^+ , 75 25,8 R_2SiOH^+ , 74 38 $R_2SiNH_2^+$, 73 100,0 R_3Si^+ , 59 17,0 $RSiNH_2^+$, 46 18,0 NS^+ , 45 31,3 $SiOH^+$, 44 21,4 SiO^+ , 43 29,5 RSi^+ .

Darstellung von (N-trimethylsilylimido)schwefel (6). Zu 56 g (0,3 Mol) $NaN(Si(CH_3)_3)_2$ in 200 ml PÄ 50–60 werden bei $-40^\circ C$ 12,4 g (0,1 Mol) SOF_4^{26} zugetropft und nach dem Auftauen noch 1 h bei Rückfluß gerührt. Die fl. Anteile werden vom ausgefallenen Salz in eine Falle gesaugt und aufdestilliert. Kp. $92^\circ C/12$ Torr. Ausbeute 56%.

Analyse: $C_9H_{27}N_3SSi_3$ 293,67 C: 36,72 (36,77), H: 9,2 (9,19), N: 14,25 (14,30), S: 10,98 (10,91)%.

Die ESCA-Messungen wurden mit dem Gerät AEI ES-100 (Al $K\alpha$) des Deutschen Kernforschungszentrums ausgeführt. Die Proben wurden auf ein Cu-Netz aufgetragen oder aufsublimiert und bei $-100^\circ C$ vermessen. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät C-60 HL der Fa. Japan Electron Optics Lab. Ltd., die IR-Spektren mit dem Gerät 457 der Fa. Perkin-Elmer und die Massenspektren mit einem Gerät CH-7 der Fa. Varian aufgenommen.

Herrn Dr. KROLL vom DKFZ Karlsruhe sind wir für die Aufnahme der ESCA-Spektren und Herrn Dr. R. GEIST, Universität Heidelberg, für die Aufnahme der Massenspektren zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigs-hafen, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, für die Unterstützung mit Geräten bzw. Chemikalien.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1973.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. W. SUNDERMEYER, Dr. W. VERBEEK und Dipl.-Chem. W. LIDY,
Anorg.-Chem. Inst. d. Univ. Heidelberg, BRD-69 Heidelberg 1,
Im Neuenheimer Feld 7

²⁶) K. SEPFELT, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 229 (1971).