

Preliminary communication

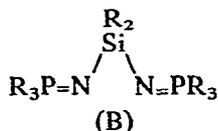
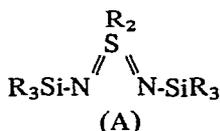
Einige Reaktionen von *N,N'*-bissilylierten Dialkylschwefel(VI)diimiden

W. WOLFSBERGER und H. FÖRSTERLING

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Landwehr (Deutschland)

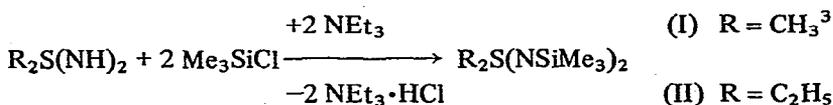
(Eingegangen den 29. Mai 1973)

*N,N'*-Bis-silylierte Dialkylschwefel(VI)diimide (A) stehen in enger isoelektronischer Beziehung zu den Bis(phosphinimino)-dialkylsilanen (B)<sup>1,2</sup>. Beide Verbindungsklassen stellen bifunktionelle Donatoren mit reaktionsfähigen Si–N-Bindungen dar und lassen daher ein



ähnliches chemisches Verhalten erwarten. Ent- und Umsilylierungsreaktionen von (A), sowie die Überprüfung der Fähigkeit von (A) zur Bildung von Donator–Akzeptor-Komplexen, sollten ein vergleichendes Studium der chemischen Eigenschaften der beiden isoelektronischen Systeme zulassen.

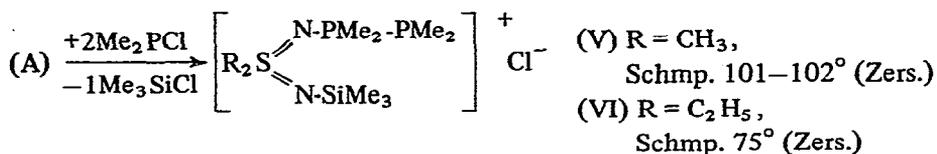
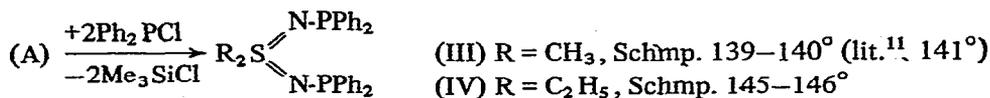
Die benötigten silylierten Schwefel(VI)diimide wurden nach Appel *et al.*<sup>3</sup> aus Schwefel(VI)diimiden<sup>4–6</sup> und Trimethylchlorsilan erhalten\*. (II) ist eine hydrolyseempfindliche, destillierbare Flüssigkeit (Schmp. 4–6°; Sdp. 40.5–42°/0.2mm).



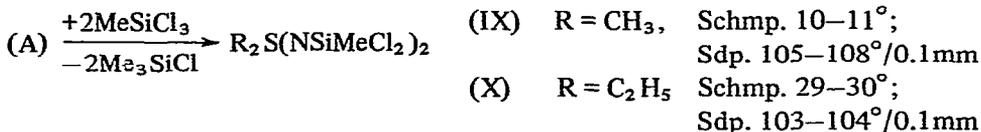
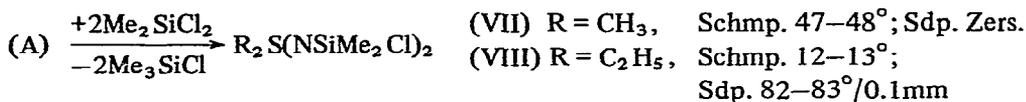
Entsilylierungsversuche mit Diorganochlorphosphinen ergaben ähnliche Resultate wie in der Phosphinimidchemie<sup>7–9</sup>. Die unterschiedliche Nucleophilie der Stickstoff- und der Phosphoratome des Zwischenprodukts aus (I) oder (II) mit einem Mol Chlorphosphin,

\* Me = CH<sub>3</sub>, Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

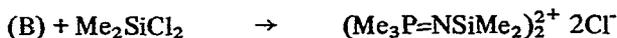
sowie der elektrophile Charakter des Chlorphosphins entscheiden, ob der Angriff des zweiten Mols Chlorphosphin unter Si-N-Spaltung oder P-P-Verknüpfung<sup>10</sup> abläuft.



Umsilylierungsexperimente lieferten sowohl mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  als auch mit  $\text{MeSiCl}_3$  siliciumfunktionelle Verbindungen.



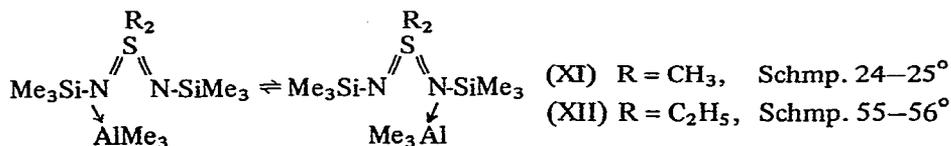
Diese Ergebnisse weichen von denen analoger Versuche in der Phosphinimidchemie ab. So verläuft die Umsetzung von (B) ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  unter Bildung eines dikationischen  $(\text{SiN})_2$ -Vierringsystems<sup>12</sup>. Die Faktoren, die die Struktur der Endprodukte von Umsilylierungen



an Phosphinimiden hauptsächlich bestimmen, sind bereits ausführlich diskutiert worden<sup>13</sup>. Das unterschiedliche Verhalten der Systeme (A) und (B) ist vor allem in der verminderten Basizität der Stickstoffatome von (A) in Vergleich zu (B) begründet.

Diese Abstufung zeigte sich auch im Verhalten gegenüber Aluminiumtrimethyläther. Während (B) unter Verdrängung des komplex gebundenen Äthers bis zu zwei Mol  $\text{AlMe}_3$  zu binden vermag<sup>1,2</sup>, reagierte (A) auch bei Verwendung eines grossen

Überschusses an ätherfreiem  $\text{AlMe}_3$  nur mit einem Äquivalent unter Bildung von (XI) und (XII).



Ein Studium der Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen (XI) und (XII) ergab, dass hier Systeme mit fluktuierender Struktur vorliegen\*. Bei genügender Erniedrigung der Temperatur wird das bei Raumtemperatur als Singulett vorliegende Signal der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe in zwei Signale aufgespalten. Da die anderen Signale bei allen Temperaturen unverändert bleiben, ist dies nur durch die Annahme eines temperaturabhängigen Platzwechsels der  $\text{AlMe}_3$ -Gruppe zwischen den beiden Stickstoffatomen des Diimid zu erklären. Kontrollexperimente mit einem Überschuss an Diimid zeigten weiterhin, dass dieser rasche Platzwechsel bei Raumtemperatur intra- und intermolekular verläuft. Aus den Koaleszenztemperaturen lassen sich die Aktivierungsenthalpien für den inter- bzw. intramolekularen Austausch zu etwa 14–15 bzw. 11–12 kcal/Mol abschätzen. Die Verbindungen (XI) und (XII) sind insofern von Interesse, als die grosse Vielfalt der fluktuierenden metallorganischen Systeme fast ausschliesslich auf Komplexe der Übergangsmetalle beschränkt ist<sup>14</sup>.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-SPEKTREN VON (XI) UND (XII)<sup>a</sup>

		(XI)	(XII)
30°	$\delta(\text{CH}_3(\text{Al}))$	+0.85	+0.88
	$\delta(\text{CH}_3(\text{S}))$	-3.20	-1.32(t)
	$\delta(\text{CH}_2(\text{S}))$		-3.22(q)
	$\delta(\text{CH}_3(\text{Si}))$	-0.24	-0.22
-60°	$\delta(\text{CH}_3(\text{Si}))$	-0.18 <sup>b</sup>	-0.15 <sup>b</sup>
		-0.30 <sup>c</sup>	-0.29 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen TMS als inneren Standard. Alle Werte in ppm. <sup>b</sup>Signal der unkoordinierten  $=\text{NSiMe}_3$ -Gruppe. <sup>c</sup>Signal der koordinierten  $=\text{NSiMe}_3$ -Gruppe.

Für die Verbindungen II–XII sind befriedigende analytische Ergebnisse erreicht worden.

\*Herrn Dr. W. Buchner danken wir für die Tieftemperatur-NMR-Messungen.

## DANK

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danken wir für die Förderung dieser Arbeit, den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Halogensilane und Herrn Dr. M. Haake für die Arbeitsvorschrift zur Schwefel(VI)diimid-Darstellung nach dem "Hypochlorit-Verfahren".

## LITERATUR

- 1 H. Schmidbaur und W. Wolfsberger, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 411; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 448.
- 2 H. Schmidbaur, W. Wolfsberger und K. Schwirten, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 556.
- 3 R. Appel, L. Siekmann und H.O. Hoppen, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2681.
- 4 J.A. Cogliano und G. Braude, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1397.
- 5 R. Appel, H.W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3108.
- 6 M. Haake, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 4449.
- 7 H.G. Madersteig, L. Meinel und H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 254.
- 8 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, B, 26 (1971) 979.
- 9 W. Wolfsberger, unveröffentlicht.
- 10 F. Ramirez und E.A. Tsohis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7553 und dort zitierte Literatur; J.C. Summers und H.H. Sisler, *Inorg. Chem.*, 9 (1971) 862.
- 11 F. Knoll, K.W. Eichenhofer, K.D. Ziehn und R. Appel, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3623.
- 12 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 13 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 14 Vergleiche folgende Übersichtsartikel: F.A. Cotton, *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 257; . . . E.L. Muetterties, *ibid.*, 3 (1970) 266.