Beiträge zur Chemie des Schwefels 98¹

Der Einfluß aromatischer Substituenten auf die Lage der Si-S-Valenzschwingung

F. FEHÉR und H. GOLLER²

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln

(Z. Naturforsch. **25 b**, 250—252 [1970]; eingegangen am 21. Januar 1970)

Es wurden die IR-Spektren von Triphenylsilyl-, Tri-*p*-tolylsilyl- und Tribenzylsilyl-Schwefelverbindungen aufgenommen. Die Si-S-Valenzschwingungen dieser Verbindungen, die in folgenden Bereichen auftreten: Triphenylsilyl-Derivate 518—572 cm⁻¹, Tri-*p*-tolylsilyl-Derivate 519—556 cm⁻¹, Tribenzylsilyl-Derivate 493—530 cm⁻¹, werden diskutiert.

Aus den Schwingungsspektren von Alkyl- und Halogensilylschwefelverbindungen bestimmten GOUBEAU und HIERSEMANN³ als Kraftkonstante der Silicium-Schwefel-Bindung 2,28 mdyn/Å. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem nach der Methode von SIEBERT⁴ für Si—S-Einfachbindung berechneten (2,22 mdyn/Å) überein.

Um zu prüfen, ob der Ersatz von Halogen- bzw. Alkylgruppen durch Aryl- oder Aralkylgruppen zu einer Verstärkung der Si—S-Bindung führt, haben wir die IR-Spektren folgender Substanzen, die im Rahmen unserer Arbeiten über kettenförmige Schwefelverbindungen dargestellt wurden^{5,6}, aufgenommen: Bis-[triphenylsilyl]-sulfane der allgemeinen Formel R₂Sn (mit *n* = 1–7,9), Bis-[tri-*p*-tolylsilyl]-sulfane (*n* = 1–3), Bis-[tribenzylsilyl]-monosulfan (andere Bezeichnung: Hexabenzylidisilthian), Triphenylthiosilanol, Tri-*p*-tolylthiosilanol, Tribenzylthiosilanol, Natriumtriphenylthiosilanolat, Natriumtri-*p*-tolylthiosilanolat und Natriumtribenzylthiosilanolat.

Die von uns gemessenen Si—S-Valenzschwingungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Ergänzende Literaturangaben enthalten die Tabn. 2 und 3. Die Si—Cl-Valenzschwingungen von entsprechenden Chlorsilanen, die wegen der mit der Si—S-Bindung vergleichbaren Si—Cl-Bindung als Stütze für die Zuordnung der Si—S-Schwingungen dienen können, werden ebenfalls angegeben.

Neben der Si—S-Valenzschwingung liegt bei 500 cm⁻¹ eine starke Bande, die der asymmetrischen

Verbindung R = C ₆ H ₅ R' = <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ R'' = C ₆ H ₅ CH ₂	[cm ⁻¹]	gemessen in
R ₃ SiCl	542 (sst) *	KBr
R ₃ SiSH	541 (sst)	KBr
R ₃ SiNa	572 (sst)	Nujol
R ₃ SiSiR ₃	<i>ν</i> _a 553 (st), <i>ν</i> _s 529 (sst)	KBr
R ₃ Si ₂ SiR ₃	518 (sst)	KBr
R ₃ Si ₃ SiR ₃	523 (sst)	KBr
R ₃ Si ₄ SiR ₃	529 (sst)	KBr
R ₃ Si ₅ SiR ₃	527 (sst)	KBr
R ₃ Si ₆ SiR ₃	528 (sst)	KBr
R ₃ Si ₇ SiR ₃	527 (sst)	KBr
R ₃ Si ₈ SiR ₃	528 (sst)	KBr
R ₃ Si ₉ SiR ₃	527 (sst)	KBr
R ₃ Si ₁₀ SiR ₃	528 (sst)	KBr
R ₃ SiCl	534 (sst)	KBr
R ₃ SiSH	531 (sst)	KBr
R ₃ SiNa	556 (sst)	Nujol
R ₃ SiSiR ₃	522 (sst)	KBr
R ₃ Si ₂ SiR ₃	541 (m), 519 (sst)	KBr
R ₃ Si ₃ SiR ₃	522 (sst)	KBr
R ₃ SiCl	503 (sst)	CS ₂ (komp.)
R ₃ SiSH	493 (sst)	CS ₂ (komp.)
R ₃ SiNa	530 (sst)	Nujol
R ₃ SiSiR ₃	508 (sst)	CS ₂ (komp.)

Tab. 1. IR-Frequenzen der SiCl-, SiS- und SiSSi-Valenzschwingung von Triphenylsilyl-, Tri-*p*-tolylsilyl- und Tribenzylsilyl-Schwefelverbindungen.

* KRIEGMANN und SCHOWTKA¹⁷ fanden durch Messung eines KBr-Preßlings 543 cm⁻¹.

Si—C-Valenzschwingung zuzuordnen ist⁷. Diese Frequenz tritt in den vergleichsweise aufgenommenen Spektren von Triphenylsilanol, *O*-Methyltriphenylsilyläther, Hexaphenyldisiloxan, Tri-*p*-tolylsilanol, Tribenzylsilanol und in den Spektren der Siloxysulfane⁸ an gleicher Stelle und mit gleicher Intensität

¹ 97. Mitt.: F. FEHÉR, J. LEX u. K.-H. LINKE, Z. Naturforsch., **24b**, 1485 [1969]

² H. GOLLER, Teil der Dissertation, Köln 1967.

³ J. GOUBEAU u. W. D. HIERSEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **290**, 292 [1957].

⁴ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 [1953].

⁵ F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforsch. **22b**, 1223 [1967].

⁶ F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforsch. **22b**, 1224 [1967].

⁷ M. C. HARVEY u. W. H. NEBERGALL, Appl. Spectroscopy **16**, 12 [1962].

⁸ F. FEHÉR u. H. GOLLER, Z. Naturforsch. **22b**, 1225 [1967].

Verbindung	[cm ⁻¹]	Me- thode	Lit.
(CH ₃) ₃ SiCl	462 (7)	R	3
(CH ₃) ₃ SiSH	454 (10)	R	3
(CH ₃) ₃ SiSH	454 (8)	R	10
Cl ₃ SiCl	424	R	3
Cl ₃ SiSH	409 (10)	R	3
H ₃ SiSCF ₃	514 (m), 507 (m)	IR	11
(CH ₃) ₃ SiSC ₂ H ₅	486 (st)	IR	12
(CH ₃) ₃ SiSC ₂ H ₅ ⁿ	490 (st)	IR	12
(CH ₃) ₃ SiSC ₂ H ₅ ⁱ	498 (st)	IR	12
(CH ₃) ₃ SiSC ₄ H ₉ ⁿ	490 (st)	IR	12
(CH ₃) ₃ SiSC ₄ H ₉ ^t	493 (st)	IR	12

Tab. 2. Frequenzen der Si—Cl- und Si—S-Valenzschwingung von Alkylsilylverbindungen.

Verbindung	ν_a [cm ⁻¹]	ν_s [cm ⁻¹]	Me- thode	Lit.
H ₃ SiSiH ₃	510 (st)	480 (m)	IR	13
	524 (st)			
H ₃ SiSiH ₃	508 (st)	480 (sst)	R	13
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	484 (1)	437 (10)	R	3
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	485 (2d)	437 (10)	R	14
(CH ₃) ₃ SiSi(CH ₃) ₃	488 (st)	443 (m)	IR	14
Cl ₃ SiSiCl ₃	416 (2)	395 (10)	R	3
[(CH ₃) ₂ Si] ₂	423 (1)	465 (10)	R	3
[(CH ₃) ₂ Si] ₂		433 (2)	R	15
		468 (7b)		
[(CH ₃) ₂ Si] ₂	511 (m)	440 (st)	IR	15
	528 (st)			
[(CH ₃) ₂ Si] ₃	486 (1)	406 (10b)	R	15
	523 (2)	447 (2)		
[(CH ₃) ₂ Si] ₃	486 (sw)	449 (st)	IR	15
	521 (sst)			
[Cl ₂ Si] ₂	407 (1)	432 (10)	R	3
(C ₄ H ₉) ₃ SiSi(C ₄ H ₉) ₃		437 (sst)	IR	16
[(C ₆ H ₅) ₂ Si] ₂		457 (sst)	IR	16

Tab. 3. Frequenzen der Si—S—Si-Valenzschwingung.

auf. Die inneren Schwingungen der organischen Reste sind nahezu lagekonstant und stören das Erkennen der Si—S-Bande nicht⁹. Eine S—S-Schwingungsfrequenz konnte im IR-Spektrum nicht aufgefunden werden.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Leitz IR-Spektralphotometer unter Verwendung eines KBr-Prismas für den Bereich 420—770 cm⁻¹. Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt gekennzeichnet: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark und sw = schwach. Die Raman-Intensitäten der Literaturangaben entsprechen der üblichen Skala von 1—10.

Diskussion

Die Si—S-Valenzschwingungen der einzelnen Verbindungsklassen befinden sich in den folgenden Bereichen:

	[cm ⁻¹]
Cl ₃ Si—S—	395—416
(CH ₃) ₃ Si—S—	437—493
H ₃ Si—S—	480—524
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ Si—S—	493—530
(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ Si—S—	519—556
(C ₆ H ₅) ₃ Si—S—	518—572

Da, wie oben ausgeführt, die Trichlorsilyl- und Trimethylsilyl-Derivate keinen Si—S-Doppelbindungsanteil besitzen, müssen die Frequenzunterschiede auf die Massendifferenzen der Silylgruppen zurückgeführt werden. Die relativ hohen Si—S-Frequenzen der Wasserstoffverbindungen haben ihre Ursache in der besonders kleinen Masse und in einer geringen Elektronenacceptor-Wirkung des hydrid-ähnlichen Wasserstoffs.

Der Austausch von Methylgruppen in den Trimethylsilyl-Schwefelverbindungen gegen Phenyl-, p-Tolyl- oder Benzylgruppen müßte, bedingt durch die größere Masse dieser Liganden, eine Erniedrigung der Si—S-Schwingungsfrequenzen zur Folge haben. Da dies nicht der Fall ist, die Si—S-Schwingungen vielmehr zu höheren Wellenzahlen verschoben werden — beispielsweise unterscheiden sich die Si—S-Schwingungen von Triphenylthiosilanol und Trimethylthiosilanol um 87 cm⁻¹ —, ist ein solcher Übergang zweifellos mit Änderungen an der Si—S-Bindung verbunden.

Im Gegensatz zur Trimethylsilylgruppe übt die Triphenylsilylgruppe eine elektronenanziehende Wirkung aus, die die Polarität der Si—S-Bindung schwächt. Geringere Polarität bedeutet einen größeren kovalenten Bindungsanteil und somit eine Zunahme der Valenzschwingungsfrequenzen.

Die Verminderung der Polarität dürfte jedoch nicht allein die Frequenzerhöhung verursachen; es ist vielmehr anzunehmen, daß der starke induktive Effekt der Elektronen-ungesättigten Phenylgruppen die Einlagerung von 3p-Elektronen des benachbarten

⁹ D. H. WHIFFEN, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1350.

¹⁰ H. KRIEGSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 113 [1958].

¹¹ A. J. DOWNS u. E. A. V. EBSWORTH, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3516.

¹² E. W. ABEL, J. chem. Soc. [London] **1960**, 4406.

¹³ E. A. V. EBSWORTH, R. TAYLOR u. L. A. WOODWARD, Trans. Faraday Soc. **55**, 211 [1959].

¹⁴ H. KRIEGSMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 1088 [1957].

¹⁵ H. KRIEGSMANN u. H. CLAUS, Z. anorg. allg. Chem. **300**, 210 [1959].

¹⁶ M. SCHMIDT u. H. SCHUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 130 [1963].

¹⁷ H. KRIEGSMANN u. K. H. SCHOWTKA, Z. physik. Chem. **209**, 261 [1958].

Schwefelatoms in die 3d-Orbitale des Siliciums begünstigt. Am Resonanzsystem sind Strukturen wie (X) mit $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Doppelbindung offenbar stärker beteiligt.

Die Tri-*p*-tolylsilyl- und Tribenzylsilyl-Schwefelverbindungen besitzen allgemein kleinere Si-S-Valenzschwingungsfrequenzen als die Triphenyl-Derivate, was auf die größere Masse der Tolyl- und Benzylgruppen zurückgeführt werden kann. Die Frequen-

zen liegen jedoch immer noch höher als die der Trimethylsilyl-Verbindungen. Auch hier ist demnach mit einer geringeren Polarität und einem Doppelbindungsanteil der Si-S-Bindung zu rechnen. Die trotz gleicher Masse im Vergleich zu den Tritolylsilyl-Schwefelverbindungen längerwelligen Si-S-Schwingungen der Tribenzylsilyl-Derivate gehen auf einen entsprechend schwächeren Elektronensog bedingt durch die zwischengelagerte Methylengruppe und, damit verbunden, geringeren $d_{\pi} - p_{\pi}$ -Doppelbindungsanteil zurück.

Trifluormethylsulfonylstickstoff-Verbindungen

H. W. ROESKY, G. HOLTSCHEIDER und H. H. GIERE¹

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **25 b**, 252—254 [1970]; eingegangen am 15. Dezember 1969)

Durch Umsetzung von Trifluormethylsulfonylamid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, mit Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid und Schwefeltetrafluorid konnten die Verbindungen Trichlorphosphoranylidensulfonylmethyltrifluorid $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$, *N*-(Trifluormethylsulfonyl)schwefeloxidimid $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ und *N*-(Trifluormethylsulfonyl)iminoschwefeldifluorid $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{SF}_2$, hergestellt werden.

Trifluormethylsulfonylfluorid reagiert mit Dimethylamin zum Trifluormethylsulfonyldimethylamid.

Die neuen Verbindungen werden durch ihre Elementaranalyse, IR-Spektren und ¹⁹F- und ¹H-KMR-Spektren charakterisiert.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Fluorsulfonylstickstoff-Verbindungen konnten wir kürzlich die erste kovalente SN_4 -Verbindung herstellen². Sie entsteht bei der Umsetzung von Bis(*N*-fluorsulfonylimido)schwefeldifluorid mit Dimethylamin

Zum Aufbau anorganischer Schwefel-Stickstoff-Großmoleküle waren wir daran interessiert, die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen durch reaktive NH_2 -Gruppen zu ersetzen. Damit die Reaktionen einheitlich in die gewünschte Richtung ablaufen, wollen wir das Fluoratom an der Fluorsulfonylgruppe durch den CF_3 -Rest ersetzen. Als Ausgangsverbindung verwendeten wir das Tri-

fluormethylsulfonylamid, das wir nach Literaturangaben durch Elektrofluorierung des $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ und anschließender Ammonolyse herstellten³.

Das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ läßt sich durch Extraktion mit Diäthyläther vom Ammoniumfluorid leicht abtrennen.

In einer Kirsanov-Reaktion mit Phosphorpentachlorid ist aus dem Trifluormethylsulfonylamid die entsprechende Trichlorphosphoranylidens-Verbindung zugänglich

Die HCl-Abspaltung in dieser Reaktion erfolgt sehr langsam im Vergleich zur Umsetzung von Fluorsulfonylamid mit Phosphorpentachlorid⁴. Das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ kann durch mehrmalige fraktionierte Destillation von unumgesetzten $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ rein erhalten werden.

¹ Schwefel-Stickstoffverbindungen. 29. Mitt. — 28. Mitt.: H. W. ROESKY u. H. H. GIERE, Angew. Chem., im Druck.

² H. W. ROESKY u. D. P. BABB, Angew. Chem. **81**, 705 [1969].

³ T. GRAMSTAD u. R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1956**, 173.

⁴ H. W. ROESKY, H. H. GIERE u. D. P. BABB, Inorg. Chem., im Druck.