NOTIZEN

Darstellung sulfamoyl-substituierter Silazane

Synthesis of Sulfamoyl Substituted Silazanes

ROLF APPEL und MATHIAS MONTENARH

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **31b**, 993–994 [1976]; eingegangen am 16. Februar 1976)Sulfamoyl-substituted Disilazanes,
Sulfamoyl Substituted Cyclodisilazanes

Diorganyldichlorosilanes (**2a, b**) react with the disilylated sulfamides (**1a, b**) to give the cyclodisilazanes (**3a–c**), however with the monosilylated sulfamide (**4**) the silazanes of type **5** are formed. Reaction of **1a** with bis-(dimethylchlorosilyl) sulfurdiimide (**6**) affords the cyclic compound (**7**).

Nach Mitteilungen über die Darstellung silylierter Sulfamide^{1, 2} und deren Verwendung zum Aufbau neuer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^{2, 3}, berichten wir jetzt über deren Halosilan-Kondensation mit Organylchlorosilanen.

Die disilylierten Sulfamide (**1a, b**) reagieren mit Dimethyl- bzw. Diphenyldichlorsilan (**2a, b**) unter Bildung der Cyclodisilazane (**3a–c**).

Umsilylierung des Cyclodisilazanes (**3a**) mit einem Überschuß an **2b** führt ebenfalls zu **3c**.

Eine einfache Verbrückung zweier Sulfamidmoleküle findet bei der Umsetzung des monosilylierten Sulfamids (**4**) mit (CH₃)₂SiCl₂ (**2a**) statt.

3a–c und **5** sind extrem hydrolyseempfindlich; sie sind in gängigen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. APPEL, Anorganisch-Chemisches Institut der Univ. Bonn, Max-Planck-Straße, D-5300 Bonn.

Bei der Halosilankondensation zwischen **1a** und Bis(dimethylchlorosilyl)schwefeldiimid (**6**) entsteht das sechsgliedrige Ringsystem der Verbindung **7** (Gl. (5)).

7 ist eine gelbe, i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe unzersetzt destillierbare Festsubstanz. Sie wurde kürzlich ebenfalls von ROESKY⁴ auf einem anderen Weg hergestellt.

7 erweist sich als sehr thermostabil. Erst beim Erhitzen auf etwa 200 °C tritt eine merkliche Zersetzung unter Radikalbildung ein, wobei die für ein SN₂-Radikal übliche Quintettaufspaltung mit einer Kopplungskonstante von a = 5,05 G und einem g-Faktor von g = 2,0103 ± 0,0002 beobachtet wird.

Arbeitsvorschriften

Das Bis(trimethylsilyl)amidoschwefelsäuremorpholid (**1b**) wird analog zu **1a**² dargestellt: Ausbeute: 82%, Schmp. 72 °C.

C₁₀H₂₆N₂O₃SSi₂ (310,56)

Gef. C 38,44 H 8,42 N 9,11 S 10,44,

Ber. C 38,67 H 8,44 N 9,02 S 10,32.

¹H-NMR (CD₃CN) = −0,34; −2,80 bis 3,01 (m, CH₂); −3,48 bis −3,64 (m, CH₂) ppm.

MS (70 eV) m/e: 310 (7%, M⁺); 295 (44%, M⁺−CH₃); 253 (74%); 237 (9%); 210 (13%); 147 (39%); 144 (35%); 130 (11%); 86 (100%); 73 (74%); 46 (81%).

Darstellung von **3a–c**

20 mmol **1a, b** werden zusammen mit 20 mmol Dichlorsilan (**2a, b**) in 80 ml absol. Benzol bis zur vollständigen Umsetzung unter Rückfluß gekocht. Das Ende der Reaktion wird ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Nach dem Abkühlen fallen **3a–c** aus der benzolischen Lösung aus. Sie werden über eine geschlossene Fritte abgetrennt und i. Vak. getrocknet.

1.3-Bis(dimethylsulfamoyl)-2.4-tetramethylcyclodisilazan (**3a**)

Ausbeute: 98%, Schmp. 185–187 °C (Zers.).

C₈H₂₄N₄O₄S₂Si₂ (360,61)

Gef. C 26,74 H 6,79 N 15,58 S 17,95,

Ber. C 26,65 H 6,71 N 15,54 S 17,78.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta = -0,63; -2,73$ ppm.
 MS (70 eV) m/e : 345 (100%, M^+-CH_3); 316 (28%); 257 (23%); 236 (58%); 210 (54%); 196 (35%); 194 (22%); 133 (58%); 108 (98%); 102 (37%); 92 (17%); 44 (65%).

1.3-(Morpholinosulfonyl)-2.4-tetramethylcyclo-disilazan (3b)

Ausbeute: 91%, Schmp. 185 °C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}_2$ (444,68)

Gef. C 32,40 H 6,46 N 12,46 S 14,46,

Ber. C 32,41 H 6,35 N 12,60 S 14,42.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta = -0,68; -2,98$ bis $-3,22$ (m, CH_2); $-3,65$ bis $-3,87$ (m, CH_2) ppm.
 MS (70 eV) m/e : 444 (6%, M^+); 429 (9%, M^+-CH_3); 387 (100%); 358 (19%); 239 (7%); 166 (8%); 86 (70%); 57 (6%); 56 (17%).

1.3-Bis(dimethylsulfonyl)-2.4-tetraphenylcyclo-disilazan (3c)

Ausbeute: 77%, Schmp. 231–233 °C.

$\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2\text{Si}_2$ (608,89)

Gef. C 55,27 H 5,31 N 8,47,

Ber. C 55,23 H 5,30 N 9,20.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = -2,72; -7,35$ bis $-7,85$ ppm.

MS (70 eV) m/e : 608 (5%, M^+); 531 (100%, $\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_5$); 501 (15%); 487 (15%); 440 (20%); 398 (23%);

394 (30%); 383 (29%); 304 (34%); 260 (23%); 198 (26%); 108 (26%); 77 (34%); 44 (72%).

N,N'-Bis(morpholinosulfonyl)diaminodimethylsilan (5)

40 mmol monosilyliertes **4** und 20 mmol **2a** werden zusammen in 80 ml absol. Benzol für etwa 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach weiteren 2 h beginnt **5** langsam aus der Lösung auszufallen. Der Niederschlag wird abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 76%, Schmp. 165 °C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Si}$ (388,54)

Gef. C 31,29 H 6,30 N 14,14,

Ber. C 30,91 H 6,23 N 14,42.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) $\delta = -0,43; -2,95$ bis $-3,17$ (m, CH_2); $-3,62$ bis $-3,83$ (m, CH_2) ppm.

MS (70 eV) m/e : 388 (28%, M^+); 359 (8%); 166 (19%); 147 (77%); 124 (17%); 108 (17%); 86 (100%); 56 (33%).

1-(Dimethylsulfonyl)-2.2.6.6-tetramethyl- λ^4 -thia-1.3.5-triaza-2.6-disilacyclohexa-3.4-dien (7)

20 mmol **1a** und 20 mmol **6** werden zusammen 15 h in 60 ml absol. Benzol unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel und Trimethylchlorsilan werden i. Vak. abgezogen; der Rückstand wird i. Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe destilliert. Ausbeute: 63%, Sdp. 66 °C/10⁻² Torr, Schmp. 43 °C, Lit.⁴ Sdp. 78 °C/0,1 Torr, Schmp. 43–44 °C.

¹ R. APPEL und M. MONTENARH, Chem. Ber. **108**, 1442 [1975].

² R. APPEL und M. MONTENARH, Chem. Ber. **108**, 2340 [1975].

³ M. MONTENARH und R. APPEL, Z. Naturforsch. **31b**, 902 [1976].

⁴ H. W. ROESKY und B. KUHTZ, Chem. Ber. **108**, 2536 [1975].