

**Cyclisierungsreaktion
zwischen Chlorsulfonylisocyanat und
Bis(trimethylsilylimido)-schwefeloxid¹**

Cyclisation Reaction between Chlorsulphonicisocyanate and Bis(trimethylsilylimido)-sulphoxide¹

ROLF APPEL, HENNING UHLENHAUT
und MATHIAS MONTENARH

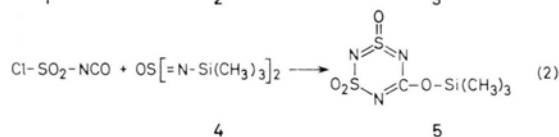
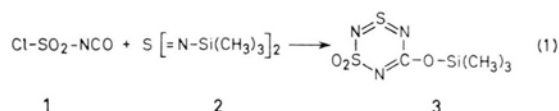
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **29b**, 799 [1974]; eingegangen am 9. August 1974)

1,1,3-Trioxo-1,3-dithia(VI)-2,4,6-triazin,
Sulfur-nitrogen-radical

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-sulfur(IV) diimide and Bis(trimethylsilylimido)-sulphoxide react with chlorsulphonicisocyanate to give the sixmembered heterocycles **3** and **5**.

Kürzlich haben ROESKY und KUHTZ² über die Darstellung von 5-(Trimethylsilyloxy)-1,1-dioxo-1,3-thia(VI)-3-thia(IV)-2,4,6-triazin (**3**) durch Umsetzung von Chlorsulfonylisocyanat (**1**) mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid (**2**) nach Gl. (1) berichtet. Unabhängig davon in unserem Laboratorium durchgeführte Versuche führten zum gleichen Ergebnis. Wie wir weiter fanden, findet die gleiche Cyclisierung auch bei der Einwirkung von **1** auf Bis(trimethylsilylimido)-schwefeloxid (**4**) statt (Gl. (2)).



Hierbei entsteht das 5-(Trimethylsilyloxy)-1,1,3-trioxo-1,3-dithia(VI)-2,4,6-triazin (**5**), dessen Struk-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. APPEL, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße 1.

¹ 60. Mitt.: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 59. Mitt.: R. APPEL und P. VOLZ, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

² H. W. ROESKY und B. KUHTZ, Chem. Ber. **107**, 1 [1974].

³ R. APPEL, M. MONTENARH und I. RUPPERT, Chem. Ber., im Druck.

tur durch Elementaranalyse, Molmasse und das IR-Spektrum, in dem die Carbonyl- und Isocyanat-Banden fehlen, gesichert ist.

ESR-Untersuchungen an den Heterocyclen **3** und **5** zeigten, daß sich sowohl bei ihrer Herstellung als auch beim Tempern der beiden Verbindungen ein 15-Linienspektrum registrieren läßt. Es handelt sich hierbei um das gleiche Radikalspektrum, das bereits früher bei der Zersetzung der Halogensulfonylisocyanat · S₄N₄-Addukte beobachtet wurde³. Das Quintett mit einer Triplettfeinstruktur schreiben wir einem R-SO₂N-S_xN₂-Radikal zu, über dessen nähere Struktur noch keine Aussagen möglich sind.

Arbeitsvorschrift

Lösungen von 0,02 mol Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimid (**2**)⁴ bzw. Bis(trimethylsilylimido)-schwefeloxid (**4**)⁵ (4,12 g **2** bzw. 4,44 g **4**) und 0,02 mol Chlorsulfonylisocyanat⁶ in jeweils 200 ml Dichlormethan werden aus zwei Tropftrichtern unter Rühren bei -30 °C vereinigt. Nach 6-7 h läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt das zähe, rote Öl in Benzol auf. Beim Einengen des Benzols bleibt ein gelber Kristallbrei zurück, der zweimal bei 40 °C im Ölpumpenvakuum sublimiert wird (50 h).

3: Die Substanz stimmt in allen Eigenschaften mit der unter Lit.zit.² beschriebenen Verbindung überein.

5-(Trimethylsilyloxy)-1,1,3-trioxo-1,3-dithia(VI)-2,4,6-triazin (**5**): Ausbeute: 1,99 g (39,2%); Schmp. 83 °C.

C₄H₉N₃O₄S₂Si (255,34)

Gef. C 18,65 H 3,62 N 16,56 S 25,13,
Ber. C 18,81 H 3,55 N 16,46 S 25,12.

Molmasse: 235 (kryoskopisch in Benzol),

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ = -0,46 ppm,

IR (CCl₄): 2980 s, 1520 st, 1380 st, 1360 m, 1325 sst, 1255 st, 1195 sst, 1175 st, 1060 m, 945 s, 850 st, 840 st, 665 s, 630 m, 605 m

MS (70 EV) *m/e*: 227 (24%, M⁺-CO);

179 (18%, SO₂NCOSi(CH₃)₃);

148 (14%, OSNCOSi(CH₃)₂);

147 (100%, OSN₂COSi(CH₃)₃);

131 (4,4%, SN₂COSi(CH₃)₃); 74 (5%, SNCO);

73 (48%, Si(CH₃)₃).

⁴ U. WANNAGAT u. H. KUCKERTZ, Angew. Chem. **74**, 117 [1962].

⁵ O. GLEMSER, M. F. FESER, S. P. V. HALASZ und H. SARAN, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **8**, 331 [1972].

⁶ R. GRAF, Chem. Ber. **89**, 1071 [1956].