

Stickstoff-Analoga des Schwefeltrioxids und der Schwefelsäure

Nitrogen Analogues of Sulfurtrioxide and Sulfuric
Acid

RAINER HÖFER und OSKAR GLEMSEK

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Göttingen

(Z. Naturforsch. **30b**, 460–461 [1975]; eingegangen am 14. Februar 1975)

Sulfur-Nitrogen-Silicon Compounds, Sulfur-Nitrogen-
Silicon-Tin Compound

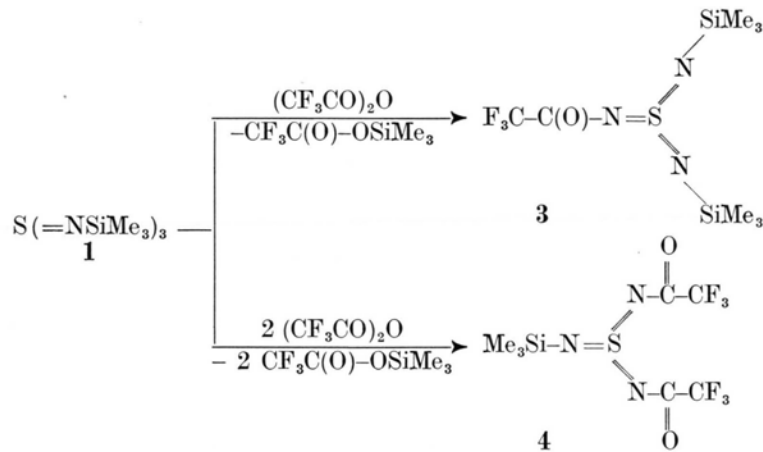
NN'N''-Tris(trimethylsilylimido)sulfur
 $S(=NSiMe_3)_3$ reacts with Trifluoroacetic acid-
anhydride to $(F_3C-C(O)-N=)_2S=N-SiMe_3$
and $F_3C-C(O)-N=S(=N-SiMe_3)_2$ which are

nitrogen analogues of SO_3 . With NN'-Bis-
(trimethylsilyl)sulfur difluorid diimide
 $F_2S(=N-SiMe_3)_2$ (Me_3Sn)₂N-CH₃ forms the
nitrogen analogue of sulfuric acid
 $(Me_3Si-N=)_2S[NMeSnMe_3]_2$.

NN'N''-Tris(trimethylsilylimido)schwefel
 $S(=NSiMe_3)_3$ (**1**) entsteht neben NN'-Bis(trimethyl-
silyl)schwefeldifluorid diimid $F_2S(NSiMe_3)_2$ (**2**) – wie
wir berichteten¹ – bei der Reaktion von NSF_3 mit
 $LiN(SiMe_3)_2$.

Durch Spaltung der Si-N-Bindung in **1** mit Tri-
fluoressigsäureanhydrid sind zwei Verbindungen,
dem Typ **1** entsprechend, als Stickstoff-Analoga des
Schwefeltrioxids zu gewinnen, während durch Um-
setzung von **2** mit Heptamethyldistannazan ein
Stickstoff-Analoges der Schwefelsäure auftritt.

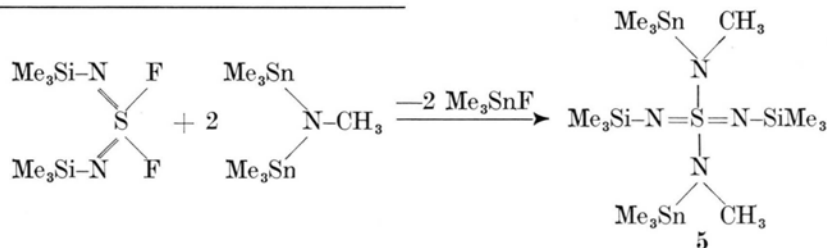
1. Reaktion am $S(=NSiMe_3)_3$ (**1**) mit $(CF_3CO)_2O$.
1 setzt sich mit $(CF_3CO)_2O$ um gemäß



3 und **4** (Sdp._{0,2} 140 °C) sind hochsiedende rötlich
gefärbte Flüssigkeiten, die nur unter starker Zer-
setzung destilliert werden können. **3** konnte nicht
in reiner Form isoliert werden. Es enthält nach der
Analyse noch ungefähr 10% einer anderen Ver-
bindung, vermutlich das disubstituierte Produkt,
von dem eine Trennung wegen der bei der Destilla-

tion auftretenden starken Zersetzung nicht gelingt.
Dagegen ist **4** rein zu erhalten, wenn man bei der
Reaktion einen kleinen Überschuß von Trifluor-
essigsäureanhydrid einsetzt.

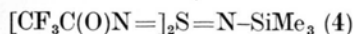
2 gibt mit Hexamethyldistannazan das Stickstoff-
Analoge der Schwefelsäure gemäß



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSEK,
Anorganisch-chemisches Institut der Universität,
D-3400 Göttingen, Tammannstr. 4.

5 ist eine zähe, leicht gelb gefärbte Flüssigkeit.

Charakterisierung der Verbindungen

IR-Spektrum [cm^{-1}]

2980, 2900 w, 1948 m, 1642 st, 1523 st, 1401 st, 1258 st, 1210 sst, 1190 sst, 1159 sst, 1050 m, 1001 m, 955 ssw, 850 sst, 790 m, 763 w, 728 sw, 704 w, 642 m, 630 ssw, 608 m, 563 st, 523 w, 490 w, 370 m.

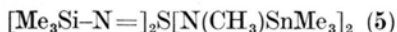
NMR-Spektrum

$\delta^{19}\text{F}(\text{CF}_3) = +78,5$ ppm (ext. CFCl_3),
 $\delta^1\text{H}(\text{SiR}_3) = +0,3$ ppm (ext. TMS).

Analyse $\text{C}_7\text{H}_9\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{SSi}$ (341,1)

Ber. C 30,3 H 5,67 N 13,27 S 10,10 F 18,0,
 Gef. C 30,1 H 5,8 N 13,3 S 10,3 F 18,2.

Das Molekulargewicht der Verbindung wurde massenspektroskopisch bestimmt (Molekülion $\text{M}^+ = 341$). Ein reproduzierbares Massenspektrum war wegen starker Zersetzung im Einlaßsystem nicht zu erhalten.

IR-Spektrum [cm^{-1}]

2950 st, 2912 st, 2860 sch, 2798 m, 1440 w, 1412 m, 1400 sch, 1252 st, 1241 st, 1200 sst, 1184 sst, 1108 sst, 1060 sch, 970 sw, 902 sch, 880 sst, 836 sst, 808 st, 760 sst, 682 w, 611 st, 533 st, 520 m, 506 st, 412 w, 353 m.

NMR-Spektrum (40-proz. in CCl_4 , ext. TMS)

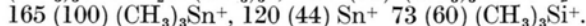
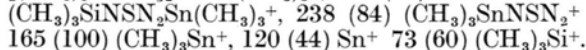
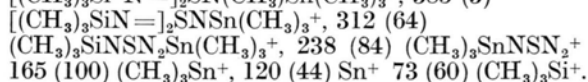
$\delta^1\text{H}(\text{SiR}_3) = -0,41$ ppm,
 $\delta^1\text{H}(\text{SnR}_3) = -0,65$ ppm,
 $\delta^1\text{H}(\text{N}-\text{CH}_3) = -2,8$ ppm.

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (591,6)

Ber. C 28,21 H 7,10 N 9,45 S 5,40 Sn 40,05,
 Gef. C 28,0 H 7,0 N 9,8 S 5,2 Sn 42,0.

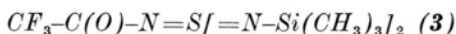
Massenspektrum (m/e , rel. Intensitäten)

Die Abbauprodukte im Massenspektrum zeigen die für ein bzw. zwei Sn-Atome charakteristische Isotopenverteilung: 592 (2) Molekülion (M^+), 577 (80) ($\text{M}-\text{CH}_3$)⁺, 519 (5) ($\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)⁺, 504 (2) ($519-\text{CH}_3$)⁺, 431 (1) [$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}]_2\text{SN}_2^+$, 400 (32)



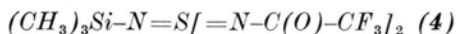
Experimentelles

$\text{S}[\text{N}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ ¹ erhält man durch Reaktion von NSF_3 mit $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ kann durch mehrtägiges Kochen von CF_3COOH über P_4O_{10} dargestellt werden². Die Reinigung erfolgt durch Destillation über eine 20 cm Füllkörperkolonne Sdp.₇₆₀ 39,5–40,5 °C.



Zu 8,7 g (0,03 Mol) $\text{S}[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ werden 7 g $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ langsam zugetropft. Man läßt bei RT 24 h rühren. Dabei färbt sich die leicht gelbe Lösung rot. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung im Vakuum (0,2 Torr) destilliert.

$\text{CF}_3-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ³ findet sich in der Schutzfalle, $\text{CF}_3-\text{C}(\text{O})-\text{N}=\text{S}[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ destilliert unter teilweiser Zersetzung bei 120 °C.

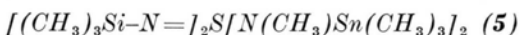


12,8 g (0,027 Mol) $\text{S}[\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ werden zu 27,8 g (Überschuß) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ zugetropft. Die Lösung wird 12 h auf 40 °C erhitzt und färbt sich dabei dunkelrot. Zur Aufarbeitung wird das Produkt im Vakuum destilliert. Sdp._{0,2} 140 °C.

In der Schutzfalle findet sich überschüssiges Anhydrid, Trifluoracetylsilylester und ein bei 120 °C sublimierender Festkörper der als



identifiziert werden konnte. Auch bei Einsatz von $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ im Überschuß gelingt es nur, zwei Trimethylsilylgruppen zu substituieren.



In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden zu 23,8 g (0,06 Mol) Heptamethyldistannazan⁴ unter N_2 -Atmosphäre 8,5 g (0,03 Mol) **2** langsam zugetropft. Es resultiert eine exotherme Reaktion. NN'-Bis(trimethylsilylimido) N''N'''-Bis(trimethylstannyl)methylamino-schwefel (VI) kann bei 130 °C (10^{-2} Torr) vom verbleibenden Rückstand abdestilliert werden. Ausbeute: 5,9 g (30% d.Th.).

¹ O. GLEMSER u. J. WEGENER, *Angew. Chem.* **82**, 324 [1970]; *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 309 [1970].

² F. SWARTS, *Bull. Sci. Acad. Roy. Belge* **8**, 343 [1922].

³ H. C. MARSMANN u. H.-G. HORN, *Z. Naturforsch.* **27b**, 137 [1972].

⁴ K. JONES u. M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.* **1944**, 1965.