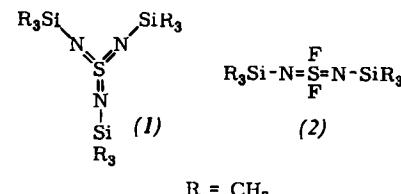


Tris(*N*-trimethylsilylimido)schwefel und Bis(*N*-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid

Von Oskar Glemser und Joachim Wegener^[1]

Bei der Reaktion von Schwefelnitrittrifluorid NSF_3 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Petroläther bei 0°C entstehen Tris(*N*-trimethylsilylimido)schwefel (1) sowie Bis(*N*-trimethylsilylimidoschwefeldifluorid (2), womit uns erstmalig die Synthese eines Derivats des in freier Form noch unbekannten Schwefeltriumids gelungen ist. (1) ist die bisher einzige Molekülverbindung, in der Schwefel mit der Oxidationszahl +6 die Koordinationszahl 3 besitzt und die nicht polymerisiert^[1].



$\text{R} = \text{CH}_3$

Die Entstehung der umgelagerten Produkte (5), (6), (8) und (9) beweist die Existenz eines intermediären Vinylkations (2), das durch Wanderung einer Methylgruppe in das stabilere Ion (3) übergeht. Aus (3) resultieren durch Eliminierung des Butadien (5) und durch Substitution die Äther (6) und (9) sowie der Alkohol (8). Das Hauptprodukt (4) kann prinzipiell ebenfalls aus dem Vinylkation (2) entstehen; eine synchrone Eliminierungsreaktion von (1) mit dem Lösungsmittel als Base ist aber nicht auszuschließen^[7].

Das Trifluormethansulfonat (1) ergab in 50-proz. wäßrigem Äthanol eine Geschwindigkeitskonstante $k = 9.14 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (bei 75.4°C) und $k = 6.03 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (bei 50.4°C); $\Delta H^\ddagger = 23.7 \text{ kcal/mol}$; $\Delta S^\ddagger = -4.8 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$. Es reagiert etwa dreimal schneller als das von Stang und Summerville^[5b] unter den gleichen Bedingungen solvolysierte Isopropenyltrifluormethansulfonat ($k = 1.95 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 50°C).

Eingegangen am 13. Februar 1970 [Z 151]

[*] Dr. A. Garcia Martinez
(Stipendiat der Max-Planck-Gesellschaft)
und Prof. Dr. M. Hanack
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

R. H. Summerville
(National Science Foundation Predoctoral Fellow,
1969/1970)
und Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, N.J. (USA)

Prof. Dr. P. J. Stang
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, Utah (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Petroleum Research Fund unterstützt.

[1] Übersicht s. M. Hanack, Accounts chem. Res., im Druck.
[2] K. Bott, Tetrahedron Letters 1969, 1747; K. Griesbaum u. Z. Rehman, J. Amer. chem. Soc., im Druck; vgl. auch K. Bott, Chem. Commun. 1969, 1349.

[3] Zur Umlagerung eines Cyclopropylvinylkations bei der silbersalzkatalysierten Acetolyse der stereoisomeren 1-Jod-1-cyclopropyl-1-propene s. D. R. Kelsey u. R. G. Bergman, J. Amer. chem. Soc. 92, 228 (1970).

[4] T. M. Su, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 91, 5386 (1969).

[5] a) W. M. Jones u. D. D. Maness, J. Amer. chem. Soc. 91, 4314 (1969); b) P. J. Stang u. R. Summerville, ibid. 91, 4600 (1969).

[6] Trifluormethansulfonsäure wird aus dem Bariumsalz mit rauchender Schwefelsäure erhalten. R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. chem. Soc. (London) 1954, 4228. Herrn Dr. R. L. Hansen, Minnesota Mining and Manufacturing Co., danken wir für die Überlassung des Barium-trifluormethansulfonats.
[7] Vgl. Z. Rappoport, T. Bäfler u. M. Hanack, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

Die Verbindung (1) ist eine stabile, farblose Flüssigkeit ($K_p = 204^\circ\text{C}/748 \text{ Torr}$), deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung (ber. 293.67; gef. 304, in Benzol) bestätigt wird. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur ein Signal bei $\delta = -0.15 \text{ ppm}$ (TMS als äußerer Standard).

Massenspektrum (relative Intensitäten): Molekülion $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ (3), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ (100), $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_2^+$ (25), $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NSiHCH}_3^+$ (14), $\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{NSi}(\text{CH}_3)_2^+$ (6), NSN^+ (5), NS^+ (5).

IR (cm^{-1}): 72 s, 175 s, 228 st, 272 st, 430 s, 619 st, 696 st, 738 s, 758 s, 840 sst, 1260 sst, 1290 sst, 3000 sst.

Raman (cm^{-1}): 97.5 dp, 130 dp, 175 dp, 212 dp, 230 dp, 257 pp, 280 p, 306 dp, 533 p, 644 p, 697 p, 760 p, 1005 p, 1127 p, 1262 p, 1290 p.

Aufgrund einer sehr wahrscheinlich planar-trigonalen Struktur (D_{3h} -Symmetrie) der SN_3 -Gruppierung lassen sich die Doppelbanden bei 1290 und 1260 cm^{-1} im IR- sowie 1290 und 1262 cm^{-1} im Ramanspektrum als ν_3 , die starke, IR-inaktive Bande bei 1127 cm^{-1} als ν_1 zuordnen.

Das Reaktionsprodukt (2) ist ebenfalls eine stabile, farblose Flüssigkeit ($K_p = 158^\circ\text{C}/749 \text{ Torr}$). Mol.-Gew.: ber. 244.47, gef. 243, in Benzol. $^1\text{H-NMR}$: Singulett bei $\delta = -0.15 \text{ ppm}$ (TMS, extern); $^{19}\text{F-NMR}$: Singulett bei $\delta = -77.4 \text{ ppm}$ (CFCl_3 , extern).

Massenspektrum (relative Intensitäten): Molekülion $\text{SF}_2[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ (8), $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ (100), $\text{SF}_2\text{N}_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)_5^+$ (72), $\text{SN}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ (28), SiCH_3^+ (25), SN_2^+ (14), SN^+ (14), $\text{SFNSi}(\text{CH}_3)_3^+$ (7.5), $\text{NSF}_2[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+$ (3), $\text{SF}_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3^+$ (3), $\text{SF}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]^+_2$ (2), $\text{SF}_2\text{N}_2\text{Si}_2(\text{CH}_3)_3^+$ (2).

IR (cm^{-1}): 580 s, 620 st, 638 st, 700 s, 710 s, 735 s, 760 s, 787 s, 840 s, 889 s, 1258 st, 1302 st, 1430 sst, 2200 st, 3000 sst.

Raman (cm^{-1}): 182, 195, 255, 338, 350, 582, 595, 620, 640,

698, 765, 790, 888, 1265, 1307, 1416, 1425.

Arbeitsvorschrift:

Zu 110 g (0.66 mol) $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 200 ml Petroläther ($K_p = 40\text{--}60^\circ\text{C}$) werden bei 0°C unter Rühren 30 g (0.29 mol) NSF_3 während 1 Std. eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert man die Produkte im Hochvakuum. Ausbeute $\approx 10 \text{ g}$ (1) und 15 g (2).

Eingegangen am 16. Februar 1970 [Z 167]

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. J. Wegener
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] Vgl. R. Appel u. B. Ross, Chem. Ber. 102, 1020 (1969); Angew. Chem. 80, 561 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 546 (1968).