

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SCHWEFELDIIMIDE MIT SILYL-, GERMYL-, STANNYL- UND PHOSPHINYL-HETEROSUBSTITUENTEN. SYNTHESE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG

Max Herberhold^a, Silke Gerstmann Und^a, Bernd Wrackmeyer^a

^a Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Bayreuth

To cite this Article Herberhold, Max , Und, Silke Gerstmann and Wrackmeyer, Bernd(1992) 'SCHWEFELDIIMIDE MIT SILYL-, GERMYL-, STANNYL- UND PHOSPHINYL-HETEROSUBSTITUENTEN. SYNTHESE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 66: 1, 273 – 283

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208038356

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208038356>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SCHWEFELDIIMIDE MIT SILYL-, GERMYL-, STANNYL- UND PHOSPHINYL- HETEROSUBSTITUENTEN. SYNTHESE UND NMR-SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG

MAX HERBERHOLD,* SILKE GERSTMANN und
BERND WRACKMEYER

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach
101251, D-8580 Bayreuth*

(Received July 18, 1991)

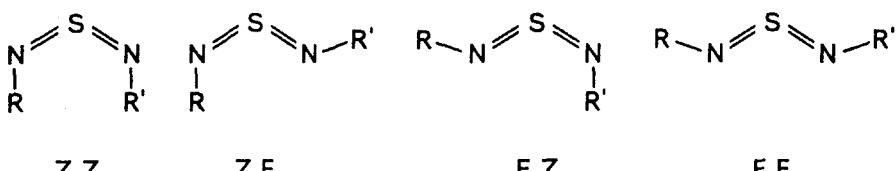
Reactions of the salts K_2Sn_2 and $K[(NSN)R]$ ($R = ^3Bu, SiMe_3$ and P^tBu_2) with organoelement chlorides $R'R''ECl$ have been used to prepare four series of model sulfur diimides: $R'R''E(NSN)ER''R'$, $'Bu(NSN)ER''R'$, $Me_3Si(NSN)ER''R'$ and $'Bu_2P(NSN)ER''R'$, respectively ($E = C, Si, Ge, Sn$; R' and R'' = alkyl or aryl group). All compounds have been characterized by 1H and ^{13}C NMR and—if possible—by ^{31}P , ^{29}Si and ^{119}Sn NMR spectroscopy. The configuration (Z or E) of the substituents R and $ER''R'$ has been assigned in several cases using $'Bu(NSN)'Bu$ (1) as a reference. The E,Z assignment of 1H , ^{13}C and ^{15}N nuclei in 1 is based on selectively 1H -decoupled refocused INEPT ^{15}N NMR and two-dimensional (2D) $^{13}C/^1H$ heteronuclear shift correlations. The sulfur diimides under study are in general fluxional in solution.

Key words: Sulfur diimides; 1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{119}Sn NMR spectroscopy; Z,E configurational isomerism in sulfur diimides.

EINFÜHRUNG

Im festen Zustand können offenkettige Schwefeldiimide $R(NSN)R'$, die unterschiedliche Substituenten R und R' tragen, in einer von vier Konfigurationsisomeren Formen vorliegen (Schema I). Für alle möglichen Anordnungen gibt es Beispiele, die auch röntgenstrukturanalytisch belegt sind (vgl. Literaturzitate in Refs. 1 und 2). Nach dem von A. Gieren et al.^{3,4} diskutierten “Koplanaritätsprinzip” sind die direkt an den Stickstoff gebundenen Atome der Substituenten R bzw. R' koplanar mit dem NSN-Kumulensystem. Bei gleichen Substituenten ($R = R'$) werden das Z,E- und das E,Z-Isomere identisch.

In Lösung sind Schwefeldiimide bei Raumtemperatur in aller Regel nicht-starre Moleküle. Aufgrund von temperaturabhängigen 1H -NMR-Untersuchungen^{5,6} an organyl-substituierten und von ^{31}P -NMR-Untersuchungen^{1,7,8} an phosphinyl-substituierten Schwefeldiimiden ist bekannt, daß bei Raumtemperatur die gehinderte



SCHEMA I Konfigurationsisomere der Schwefeldiimide $R(NSN)R'$

Konfigurationsumkehr $Z \rightleftharpoons E$ an den Stickstoffatomen bezüglich der NMR-Zeitskala im allgemeinen rasch verläuft. Es läßt sich daher nur ein gemitteltes NMR-Signal für die Z- und die E-Konfiguration beobachten, das in vielen Fällen bei Temperaturerniedrigung aufspaltet. Alle bisherigen Befunde stehen mit der Annahme in Einklang, daß bei tiefer Temperatur das Z,E- bzw. E,Z-Konfigurationsisomere in der Lösung überwiegend vorliegt.¹ Die Energiebarriere für die Z,E- \rightleftharpoons E,Z-Konfigurationsumkehr hängt von der Art und der Größe der Substituenten ab; für symmetrisch substituierte Schwefeldiimide R(NSN)R wurden freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger (T_c) (bei der Koaleszenztemperatur T_c) im Bereich von 40–70 kJ/mol ermittelt (R = R' = Me (69 kJ/mol),⁹ 'Bu (54.4 kJ/mol),¹⁰ 4-Me₂N-C₆H₄ (49.8 kJ/mol)¹¹; PPh₂[Mn(CO)₂(C₅H₄Me)] (56.1 kJ/mol),⁸ PPh₂[Cr(CO)₅] (42.3 kJ/mol)⁸ und PPh₂[Mo(CO)₅] (39.4 kJ/mol),⁸ die Komplexverbindungen wurden jeweils in Aceton-d₆ gemessen, Fehlergrenze ± 0.8 kJ/mol.⁸ Bei Schwefeldiimiden R(NSN)R' mit unterschiedlichen Substituenten (R = 'Bu₂P; R' = PPh₂, 'Bu)¹ wird—erwartungsgemäß—eines der beiden möglichen Konfigurationsisomeren (Z,E bzw. E,Z) bei tiefer Temperatur in Lösung bevorzugt gebildet.

Da die NMR-Spektroskopie die beste Methode zur Charakterisierung von Schwefeldiimid-Konfigurationsisomeren in Lösung ist, sollten—in Erweiterung unserer vorausgehenden Arbeit über unterschiedlich substituierte Phosphinoschwefeldiimide¹—nun auch Schwefeldiimide mit Silyl- und Stannylgruppen in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Es war zu erwarten, daß die Kombination temperaturabhängiger NMR-Messungen an den Heterokernen ²⁹Si, ¹¹⁹Sn und ³¹P mit den ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen zusätzliche Informationen liefern würde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese der verwendeten Schwefeldiimide und ihre ¹H-, ¹³C-, ³¹P-, ²⁹Si- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopischen Daten. Es wurden zum einen eine Reihe gleichartig (“symmetrisch”) substituierter Schwefeldiimide R'R₂E(NSN)ER₂'R' (**1–14**) untersucht, wobei entweder bei gleichbleibenden Re-

TABELLE I
Numerierung der Verbindungen

E	R'	R''	R'R ₂ 'E(NSN)ER ₂ 'R'	R(NSN)ER ₂ 'R'		
				R = 'Bu	R = SiMe ₃	R = P'Bu ₂
C	Me	Me	1 ¹⁸	1	1 b ¹⁹	1 c ¹
Si	Me	Me	2 ^{20,21,22}	2 a ¹⁹	2	2 c
Ge	Me	Me	3 ^{13,14}	3 a	3 b	3 c
Sn	Me	Me	4 ^{13,23}	4 a ¹⁵	4 b ^{15,24}	4 c ²⁵
Sn	'Bu	'Bu	5	5 a	5 b	5 c
Sn	Ph	Ph	6	6 a	6 b	6 c ²⁶
Si	Ph	Ph	7	7 a	7 b	7 c
Si	H	Me	8	8 a	8 b	
Si	H	'Bu	9	9 a	9 b	9 c
Si	Me	Ph	10	10 a	10 b	
Si	Ph	Me	11	11 a	11 b	
Si	'Bu	Me	12	12 a	12 b	12 c
Si	'Bu	Ph	13	13 a	13 b	13 c
Si	SiMe ₃	Me	14	14 a	14 b	14 c

sten ($R' = R'' = \text{Me}$ oder Ph) das Heteroelement ($E = \text{C, Si, Ge, Sn}$) oder bei gleichbleibendem Heteroelement ($E = \text{Si, Sn}$) die Reste R' und R'' variiert wurden. Zum anderen wurden drei Serien ungleichartig ("unsymmetrisch") substituierter Schwefeldiimide $R(\text{NSN})\text{ER}_2'R'$ dargestellt, in denen jeweils eine Substituentengruppe (R) unverändert bleibt ($R = \text{tert-Butyl}$ [2a–14a], $R = \text{Trimethylsilyl}$ [1b, 3b–14b] und $R = \text{Di(tert-butyl)phosphinyl}$ [1c–7c, 9c, 12c–14c]). Tabelle I enthält eine Zusammenstellung der Schwefeldiimide und das Numerierungssystem. In den nachfolgenden Arbeiten soll die Beweglichkeit der Schwefeldiimide in Lösung unter Einbeziehung der ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Daten diskutiert werden.

Darstellung der Schwefeldiimide

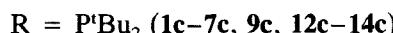
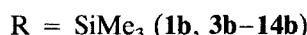
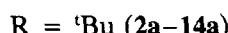
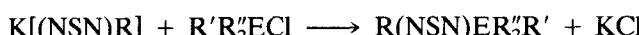
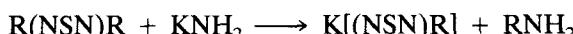
Die gleichartig substituierten Schwefeldiimide 2–14 lassen sich in guten Ausbeuten über das Salz K_2SN_2 ¹² darstellen. Sie entstehen, wenn eine Hexansuspension von K_2SN_2 , die zusätzlich das Organoelementchlorid $R'R''\text{ECl}$ enthält, von -78°C auf Raumtemperatur gebracht und dann in Gegenwart von Acetonitril gerührt wird.



2–14 (Tabelle I)

Außer bei den phenylsubstituierten Verbindungen $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{NSN})\text{SnPh}_3$ (6, Schmp. 129°C) und $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SiPh}_3$ (7, Schmp. 140°C) handelt es sich fast durchwegs um gelbe Öle, nur $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{NSN})\text{GeMe}_3$ (3) ist—wie beschrieben^{13,14}—eine orangefarbene Flüssigkeit. Die orangebraune *tert*-Butylverbindung $^t\text{Bu}_2(\text{H})\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}(\text{H})^t\text{Bu}_2$ (9) schmilzt bei ca. 35°C .

Die ungleichartig ("unsymmetrisch") substituierten Schwefeldiimide $R(\text{NSN})\text{ER}_2'R'$ ($R = ^t\text{Bu}$ [a], SiMe_3 [b] und P^tBu_2 [c]) wurden über die Umsetzung der Monokaliumsalze $\text{K}[(\text{NSN})\text{R}]$ mit $R'R''\text{ECl}$ erhalten. Die Monokaliumsalze ihrerseits entstehen bei der "Ummidierung" der gleichartig substituierten Schwefeldiimide $R(\text{NSN})\text{R}$ mit Kaliumamid; als Solvens hat sich im Falle von $R = ^t\text{Bu}$ und SiMe_3 flüssiges Ammoniak,¹⁵ im Falle von $R = \text{P}^t\text{Bu}_2$ Toluol¹⁶ bewährt.



(Tabelle I)

Während die Synthese der N-(*tert*-Butyl)schwefeldiimide (2a–14a) mit Hexan als Lösungsmittel problemlos abließ, entstanden bei der analogen Darstellung der N-(Trimethylsilyl)schwefeldiimide (1b, 3b–14b) in Hexan als Nebenprodukte die gleichartig substituierten Schwefeldiimide $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SiMe}_3$ und $R'R''\text{E}(\text{NSN})\text{ER}_2'R'$. Diese auf Ummetallierungen zurückzuführende Nebenreaktion lässt sich

durch Verwendung des polaren Solvens 1,2-Dimethoxyethan, welches die Löslichkeit des Monokaliumsalzes $K[(NSN)SiMe_3]$ erhöht, bis in den Bereich unter 10% absenken.

Die ungleichartig substituierten Schwefeldiimide $R(NSN)ER_2'R'$ der Reihen **a**, **b** und **c** (Tabelle I) wurden im allgemeinen als gelbe (**a**, **b**) bzw. rote (**c**), teilweise viskose Flüssigkeiten erhalten. Die Triphenylsilyl-Verbindungen **7a** (Schmp. 80°C) und **7b** (Schmp. 91°C) sind hellgelbe Pulver, **7c** ist ein oranger, zersetlicher Fest-

TABELLE II
NMR-Spektroskopische Daten der Schwefeldiimide $R'R''E(NSN)ER_2'R'$ (1–14)

Nr.	Verbindung	1H -NMR ^a		^{13}C -NMR ^b		^{29}Si -NMR ^c ^{119}Sn -NMR		Solvens Temp.
1	$N \equiv S \approx N - tBu^{6,25}$ gelbe Flüssigkeit	SiMe ₃ SiMe ₂	1.07 (E) 1.51 (Z)	SiMe ₃ SiMe ₂ SiMe ₂ SiMe ₁	32.6 (E) 60.5 (E) 29.6 (Z) 61.5 (Z)	SiMe ₃	1.6	Tol.-d ₆ -40°C
2	$Me_3Si(NSN)SiMe_3^{25}$ gelbe Flüssigkeit	SiMe ₃	0.18	SiMe ₃	0.9	SiMe ₃	1.6	Tol.-d ₆ +25°C
3	$Me_3Ge(NSN)GeMe_3$ orangerote Flüssigkeit	GeMe ₃	0.29	GeMe ₃	1.5			Tol.-d ₆ +25°C
4	$Me_3Sn(NSN)SnMe_3^{25}$ gelbe Blättchen	SnMe ₃	0.29	SnMe ₃	-4.5	SnMe ₃	40.5	Tol.-d ₆ +25°C
5	$tBu_2Sn(NSN)Sn^nBu_3$ gelbes Öl	Sn ⁿ Bu ₃	0.84 (t) 1.06 (m) 1.27 (m) 1.55 (m)	C ¹ C ² C ³ C ⁴	14.7 [358.5] 28.9 [23.7] 27.5 [59.7] 14.0	Sn ⁿ Bu ₃	24.1	C ₆ D ₆ +25°C
6	$Ph_3Sn(NSN)SnPh_3$ hellgelbes mikrokrist. Pulver	SnPh ₃	7.12 (m) 7.60 (m)	SnPh ₃ C ¹ C ² C ³ C ⁴	138.7 [604.9] 137.2 [44.7] 129.1 [55.9] 129.7 [13.1]	SnPh ₃	-125.4	C ₆ D ₆ +25°C
7	$Ph_3Si(NSN)SiPh_3$ gelbe Kristalle	SiPh ₃	7.16 (m) 7.66 (m)	SiPh ₃ C ¹ C ² C ³ C ⁴	134.4 136.0 128.2 130.2	SiPh ₃	-21.4	C ₆ D ₆ +25°C
8	$Me_2(H)Si(NSN)Si(H)Me_2$ oranges Öl	SiMe ₂ SiH	0.17 (d) 4.88	SiMe ₂	-1.0	Si(H)Me ₂	-16.3	C ₆ D ₆ +25°C
9	$tBu_2(H)Si(NSN)Si(H)tBu_2$ orangebrauner Feststoff	SiCMe ₃ SiH	0.96 (6.4) 4.41 (195.7)	SiCMe ₃ SiCMe ₃	19.4 (61.0) 27.6	Si(H)tBu ₂	-1.1	C ₆ D ₆ +25°C
10	$Ph_2(Me)Si(NSN)Si(Me)Ph_2$ braungelbes Öl	SiMe SiPh	0.75 (6.8) 7.20 (m) 7.62 (m)	SiMe SiPh C ¹ C ² C ³ C ⁴	-1.3 134.7 136.0 128.2 130.1	Si(Me)Ph ₂	-14.1	C ₆ D ₆ +25°C
11	$Me_2(Ph)Si(NSN)Si(Ph)Me_2$ gelbes Öl	SiMe ₂ SiPh	0.45 (6.8) 7.20 (m) 7.55 (m)	SiMe ₂ SiPh C ¹ C ² C ³ C ⁴	-0.1 (58.8) 133.8 137.8 128.1 129.8	Si(Ph)Me ₂	-6.2	C ₆ D ₆ +25°C
12	$Me_2(tBu)Si(NSN)Si(tBu)Me_2$ braungelbes Öl	SiMe ₂ SiCMe ₃	0.14 (6.6) 0.87	SiMe ₂ SiCMe ₃ SiCMe ₃	-3.5 (54.7) 18.1 (63.6) 26.2	Si(tBu)Me ₂	6.4	C ₆ D ₆ +25°C
13	$Ph_2(tBu)Si(NSN)Si(tBu)Ph_2$ gelbes Öl	SiCMe ₃ SiPh	1.11 7.19 (m) 7.70 (m)	SiCMe ₃ SiCMe ₃ SiPh C ¹ C ² C ³ C ⁴	19.4 27.2 133.9 135.9 127.9 129.8	Si(tBu)Ph ₂	-12.3	C ₆ D ₆ +25°C
14	$Me_2SiMe_2Si(NSN)SiMe_2SiMe_3$ gelbe Flüssigkeit	SiMe ₃ SiMe ₂	0.10 (6.4) 0.30 (6.0)	SiMe ₃ SiMe ₂	-2.0 (44.6) -0.2 (48.0)	SiMe ₃ SiMe ₂	-19.5 -7.4	C ₆ D ₆ +25°C

^a δ (ppm), $^{2}J(^{29}Si^1H)$ (Hz). ^b δ (ppm), $^{1}J(^{29}Si^{13}C)$ (Hz), $^{1}J(^{29}Si^{119}Sn)$ (Hz). ^c δ (ppm).

stoff. Die Di(*tert*-butyl)-silyl-Verbindung $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{Si}(\text{H})^t\text{Bu}_2$ (**9c**) fiel in Form orangener Kristalle (Schmp. 39°C) an. Allgemein sind die Di(*tert*-butyl)phosphinyl-schwefeldiimide (Reihe **c**) unbeständiger als die entsprechenden *tert*-Butyl- und Trimethylsilyl-Verbindungen (Reihen **a** und **b**). Alle Schwefeldiimide R(NSN)-ER₂R' sind in organischen Lösungsmitteln—auch in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und in Ethern—gut löslich und sind sehr hydrolyseempfindlich.

TABELLE III
NMR-Spektroskopische Daten der Schwefeldiimide $^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{ER}_2\text{R}'$ (2a–14a)

Nr.	Verbindung	I (%)	¹ H-NMR ^a		¹³ C-NMR ^b		²⁹ Si-NMR ^c ¹¹⁹ Sn-NMR		Solvens Temp.
2a	$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SiMe}_3$ ²⁵ schwach gelbe Flüssigkeit	95	CMe_3 SiMe_3	1.45 0.11	CMe_3 CMe_3 SiMe_3	28.9 61.4 0.7	SiMe_3	1.7	Tol.-d ₈ -40°C
		5	CMe_3 SiMe_3	1.15 0.29	CMe_3 CMe_3 SiMe_3	31.5 59.8 0.4	SiMe_3	2.4	
3a	$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{GeMe}_3$ gelbes Öl	70	CMe_3 GeMe_3	1.41 0.22	CMe_3 CMe_3 GeMe_3	29.7 61.6 1.8			Tol.-d ₈ -40°C
		30	CMe_3 GeMe_3	1.09 0.41	CMe_3 CMe_3 GeMe_3	32.6 59.9 1.9			
4a	$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SnMe}_3$ ²⁵ blaßgelbes Öl	25	CMe_3 SnMe_3	1.41 0.24	CMe_3 CMe_3 SnMe_3	30.2 61.0 -3.5	SnMe_3	53.6	Tol.-d ₈ -40°C
		75	CMe_3 SnMe_3	1.11 0.36	CMe_3 CMe_3 SnMe_3	32.6 59.6 -1.8	SnMe_3	41.2	
5a	$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{Sn}^n\text{Bu}_3$ gelbes Öl	20	CMe_3 Sn^nBu_3	1.28 0.76 (t) 0.95 (m) 1.16 (m) 1.43 (m)	CMe_3 CMe_3 C^1 C^2 C^3 C^4	29.3 60.2 14.3 27.0 28.3 14.0	Sn^nBu_3	38.1	Tol.-d ₈ -30°C
		80	CMe_3 Sn^nBu_3	1.07 0.76 (t) 0.95 (m) 1.16 (m) 1.43 (m)	CMe_3 CMe_3 C^1 C^2 C^3 C^4	32.0 58.3 14.3 27.4 28.6 14.0	Sn^nBu_3	35.8	
6a	$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SnPh}_3$ gelbes Öl	20	CMe_3 SnPh_3	1.62 7.07 (m) 7.48 (m)	CMe_3 CMe_3 SnPh_3 C^1 C^2 C^3 C^4	29.6 61.6 137.6 [628.9] 136.6 [49.0] 128.9 130.1	SnPh_3	-116.8	Tol.-d ₈ -30°C
		80	CMe_3 SnPh_3	0.98 7.07 (m) 7.57 (m)	CMe_3 CMe_3 SnPh_3 C^1 C^2 C^3 C^4	32.1 59.6 138.8 [603.8] 137.3 [44.7] 128.7 [58.8] 129.5	SnPh_3	-115.5	
7a	$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SiPh}_3$ gelbes Pulver	100	CMe_3 SiPh_3	1.52 7.16 (m) 7.66 (m)	CMe_3 CMe_3 SiPh_3 C^1 C^2 C^3 C^4	29.6 62.5 135.2 135.7 128.2 130.2	SiPh_3	-21.6	C_6D_6 +25°C
		100	CMe_3 SiMe_2 SiH	1.39 0.12 (d) 4.83	CMe_3 CMe_3 SiMe_2	29.9 62.0 -0.5	$\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$	-15.2	C_6D_6 +25°C

TABELLE III (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	I (%)	¹ H-NMR ^a			¹³ C-NMR ^b			²⁹ Si-NMR ^c ¹¹⁹ Sn-NMR		Solvens Temp.
9a	^t Bu(NSN)Si(H) ^t Bu ₂ gelbe Flüssigkeit Z	100	CM ₃ SiCM ₃ SiH	1.45 0.95 (6.4) 4.18 (190.2)		CM ₃ CM ₂ SiCM ₃ SiCM ₂	29.9 62.0 19.5 27.6		Si(H) ^t Bu ₂	1.0	C ₆ D ₆ +25°C
10a	^t Bu(NSN)Si(Me)Ph ₂ oranges Öl Z	100	CM ₃ SiMe SiPh ₂	1.51 0.68 7.17 (m) 7.57 (m)		CM ₃ CM ₂ SiMe SiPh ₂ C ¹ C ² C ³ C ⁴	29.8 62.1 -0.9 134.4 136.8 128.3 130.0		Si(Me)Ph ₂	-14.8	C ₆ D ₆ +25°C
11a	^t Bu(NSN)Si(Ph)Me ₂ gelbes Öl Z	100	CM ₃ SiMe ₂ SiPh	1.45 0.36 7.19 (m) 7.50 (m)		CM ₃ CM ₂ SiMe ₂ SiPh C ¹ C ² C ³ C ⁴	29.7 62.0 0.1 (59.6) 133.6 138.3 128.2 129.7		Si(Ph)Me ₂	-6.8	C ₆ D ₆ +25°C
12a	^t Bu(NSN)Si(^t Bu)Me ₂ gelbe Flüssigkeit Z	100	CM ₃ SiMe ₂ SiCM ₃	1.43 0.07 0.86		CM ₃ CM ₂ SiMe ₂ SiCM ₃ SiCM ₂ SiCM ₃	29.7 61.6 -3.7 (56.0) 18.1 26.1		Si(^t Bu)Me ₂	5.7	C ₆ D ₆ +25°C
13a	^t Bu(NSN)Si(^t Bu)Ph ₂ gelbes Öl Z	100	CM ₃ SiCM ₃ SiPh ₂	1.56 1.13 7.19 (m) 7.70 (m)		CM ₃ CM ₂ SiCM ₃ SiCM ₂ SiPh ₂ C ¹ C ² C ³ C ⁴	29.9 62.1 19.6 27.3 134.7 135.8 128.1 129.9		Si(^t Bu)Ph ₂	-12.7	C ₆ D ₆ +25°C
14a	^t Bu(NSN)SiMe ₂ SiMe ₃ gelbe Flüssigkeit Z E	80	CM ₃ SiMe ₂ SiMe ₃	1.33 0.10 -0.07		CM ₃ CM ₂ SiMe ₂ SiMe ₃ C ¹	29.1 61.2 -0.3 (47.9) -2.6 (43.7) 29.1		SiMe ₂ SiMe ₃	-7.2 -19.9	Tol.-d ₈ -30°C
	E Z	20	CM ₃ SiMe ₂ SiMe ₃	1.12 0.21 0.01		CM ₃ CM ₂ SiMe ₂ SiMe ₃	59.7 -0.7 -1.6		SiMe ₂ SiMe ₃	-6.6 -20.3	

^a δ (ppm), (¹J(²⁹Si¹H)) (Hz). ^b δ (ppm), (¹J(²⁹Si¹³C)) (Hz). ^c δ (ppm).

NMR-Spektroskopische Charakterisierung

In den Tabellen II–V sind die NMR-Daten der untersuchten Schwefeldiimide zusammengestellt.

Bei den *tert*-Butylverbindungen ^tBu(NSN)^tBu (1) und ^tBu(NSN)ER₂R' (2a–14a) findet man entweder bei Raumtemperatur oder bei niedrigerer Temperatur charakteristische δ¹H- und δ¹³C-Werte für die N-*tert*-Butylgruppe. Diese Werte sollten sich für die Zuordnung der Z- oder E-Konfiguration eignen, wenn ein unabhängiges Kriterium zur Verfügung steht. Ein solches lässt sich über die Messung der ¹⁵N-Resonanzen von 1 bei niedriger Temperatur gewinnen, da dann mit Sicherheit 1 als E,Z-Isomeres in Lösung vorliegt. In Abbildung 1 ordnen wir das ¹⁵N-NMR-

TABELLE IV
NMR-Spektroskopische Daten der Schwefeldiimide $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{ER}'\text{R}'$ (3b–14b)

Nr.	Verbindung	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{13}\text{C-NMR}^b$	$^{29}\text{Si-NMR}^c$ $^{119}\text{Sn-NMR}$	Solvens Temp.
3b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{GeMe}_3$ gelbe Flüssigkeit	SiMe_3 0.07 (6.8) GeMe_3 0.36 (20.5)	SiMe_3 1.1 GeMe_3 1.5	SiMe_3 0.1	Tol.-d ₈ +25°C
4b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SnMe}_3$ ²⁵ blaßgelbes Öl	SiMe_3 0.07 SnMe_3 0.29	SiMe_3 1.2 SnMe_3 -4.6 [384.3]	SiMe_3 SnMe_3 -0.8 42.5	Tol.-d ₈ -10°C
5b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Sn}^n\text{Bu}_3$ gelbes Öl	SiMe_3 0.12 Sn^nBu_3 0.84 (t) 1.10 (m) 1.27 (m) 1.57 (m)	SiMe_3 1.4 (57.8) C^1 14.7 [357.5] C^2 28.7 [22.9] C^3 27.5 [61.0] C^4 13.9	SiMe_3 Sn^nBu_3 -1.3 32.6	C_6D_6 +25°C
6b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SnPh}_3$ gelbes Öl	SiMe_3 0.06 (6.8) SnPh_3 7.18 (m) 7.70 (m)	SiMe_3 1.2 (57.8) SnPh_3 138.9 [606.0] C^1 137.4 [44.7] C^2 129.0 [59.9] C^3 129.8 [13.1] C^4	SiMe_3 SnPh_3 -0.5 -122.6	C_6D_6 +25°C
7b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SiPh}_3$ gelbes Pulver	SiMe_3 0.24 (6.8) SiPh_3 7.15 (m) 7.66 (m)	SiMe_3 0.7 SiPh_3 134.4 C^1 136.0 C^2 128.2 C^3 130.1 C^4	SiMe_3 SiPh_3 -3.1 -21.6	C_6D_6 +25°C
8b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$ gelbe Flüssigkeit	SiMe_3 0.15 (6.8) SiMe_2 0.17 (d) SiH 4.83	SiMe_3 1.1 (57.8) SiMe_2 -0.9 (57.8)	SiMe_3 $\text{Si}(\text{H})\text{Me}_2$ -2.1 -16.3	C_6D_6 +25°C
9b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}(\text{H})^n\text{Bu}_2$ gelbe Flüssigkeit	SiMe_3 0.23 (6.8) SiCMe_3 0.95 (6.4) SiH 4.26 (195.2)	SiMe_3 1.1 (57.8) SiCMe_3 19.4 (61.0) SiCMe_3 27.7	SiMe_3 $\text{Si}(\text{H})^n\text{Bu}_2$ -1.9 -0.7	C_6D_6 +25°C
10b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}(\text{Me})\text{Ph}_2$ gelbes Öl	SiMe_3 0.25 (6.6) SiMe 0.75 SiPh_2 7.18 (m) 7.64 (m)	SiMe_3 1.0 (57.6) SiMe -1.1 SiPh_2 134.6 C^1 136.5 C^2 128.2 C^3 130.0 C^4	SiMe_3 $\text{Si}(\text{Me})\text{Ph}_2$ -2.7 -14.6	C_6D_6 +25°C
11b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}(\text{Ph})\text{Me}_2$ gelbes Öl	SiMe_3 0.20 SiMe_2 0.44 SiPh 7.19 (m) 7.57 (m)	SiMe_3 0.9 (57.6) SiMe_2 -0.1 (59.4) SiPh 133.9 C^1 138.0 C^2 128.1 C^3 129.8	SiMe_3 $\text{Si}(\text{Ph})\text{Me}_2$ -2.4 -6.6	C_6D_6 +25°C
12b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}({}^n\text{Bu})\text{Me}_2$ gelbe Flüssigkeit	SiMe_3 0.19 (6.8) SiMe_2 0.12 (6.4) SiCMe_3 0.85 (6.4)	SiMe_3 1.1 (57.8) SiMe_2 -3.6 (56.0) SiCMe_3 18.1 (64.3) SiCMe_3 26.0	SiMe_3 $\text{Si}({}^n\text{Bu})\text{Me}_2$ 1.7 6.3	C_6D_6 +25°C
13b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{Si}({}^n\text{Bu})\text{Ph}_2$ gelbes Öl	SiMe_3 0.30 (6.8) SiCMe_3 1.09 SiPh_2 7.18 (m) 7.68 (m)	SiMe_3 1.0 SiCMe_3 19.4 SiCMe_3 27.1 SiPh_2 134.0 C^1 135.9 C^2 128.0 C^3 129.8	SiMe_3 $\text{Si}({}^n\text{Bu})\text{Ph}_2$ -2.2 -12.3	C_6D_6 +25°C
14b	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SiMe}_2\text{Si}^*\text{Me}_3$ gelbe Flüssigkeit	SiMe_3 0.25 SiMe_2 0.13 (6.8) Si^*Me_3 0.05	SiMe_3 1.3 (46.5) SiMe_2 -0.3 (48.6) Si^*Me_3 -1.7 (45.2)	SiMe_3 SiMe_2 -1.4 -7.3 Si^*Me_3 -19.4	C_6D_6 +25°C

^a δ (ppm), ($^0\text{J}({}^{29}\text{Si}^1\text{H})$ (Hz)), ($^2\text{J}({}^{29}\text{Si}^1\text{H})$ (Hz)). ^b δ (ppm), ($^1\text{J}({}^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ (Hz)), [$^1\text{J}({}^{119}\text{Sn}^{13}\text{C})$ (Hz)]. ^c δ (ppm). $\text{Me}_3\text{Si}(\text{NSN})^n\text{Bu}$ (1b) ist identisch mit 2a.

Signal bei tiefem Feld dem Stickstoff-Atom mit E-ständiger *tert*-Butylgruppe zu, in Übereinstimmung mit $\delta^{14}\text{N}$ -Werten und CNDO/S-Rechnungen an Sulfinylaminen, R-NSO.¹⁷ Die Rechnungen sagen bei E-Stellung von R eine Entschirmung des ^{15}N -Kerns um 70 ppm gegenüber der vorherrschenden Z-Stellung voraus. Mittels selektiver ^1H -Entkopplung (Abbildung 1) lassen sich die $^1\text{H}({}^n\text{Bu})$ - mit den ^{15}N -

TABELLE V
NMR-Spektroskopische Daten der Schwefeldiimide $^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{ER}_2\text{R}'$ (1c–7c, 9c, 12c–14c)

Nr.	Verbindung	$^1\text{H-NMR}^a$		$^{13}\text{C-NMR}^b$		$^{31}\text{P-NMR}^c$ $^{29}\text{Si-NMR}$ $^{119}\text{Sn-NMR}$		Solvens Temp.
1c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})^t\text{Bu}$ rotanges Öl	PCMe ₃ CMe ₃	1.05 (d) (14.5) 1.50	PCMe ₃ PCMe ₃ CMe ₃ CMe ₃	27.9 (d) (15.4) 34.1 (d) (23.9) 29.7 62.2	$^t\text{Bu}_2$	90.3	Tol.-d ₆ -10°C
2c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{SiMe}_3$ rotes Öl	PCMe ₃ SiMe ₃	1.13 (d) (12.0) 0.22 (6.6)	PCMe ₃ PCMe ₃ SiMe ₃	28.5 (d) (15.3) 35.2 (d) (25.6) 1.1 (57.8)	$^t\text{Bu}_2$ SiMe_3	90.5 1.8	C ₆ D ₆ +25°C
3c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{GeMe}_3$ rotes Öl	PCMe ₃ GeMe ₃	0.94 (d) (11.7) 0.38 (21.0)	PCMe ₃ PCMe ₃ GeMe ₃	28.1 (d) (15.3) 34.3 (d) (25.6) 1.8	$^t\text{Bu}_2$	85.4	Tol.-d ₆ +25°C
4c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{SnMe}_3$ ²⁶ oranges mikrokrist. Pulver	PCMe ₃ SnMe ₃	1.01 (d) (11.7) 0.33 (59.5) (breit)	PCMe ₃ PCMe ₃ SnMe ₃	28.3 (d) (15.6) 34.2 (d) (25.0) -4.1 (breit)	$^t\text{Bu}_2$ SnMe_3	82.4 42.6	Tol.-d ₆ +25°C
5c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{Sn}^n\text{Bu}_3$ rotes Öl	PCMe ₃ Sn ⁿ Bu ₃	1.00 (d) (11.5) 0.81 (t) 1.14 (m) 1.24 (m) 1.54 (m)	PCMe ₃ PCMe ₃ C ¹ C ² C ³ C ⁴	28.5 (d) (15.7) 34.2 (d) (25.3) 15.1 [352.9] 28.8 [24.8] 27.4 [63.9] 14.1	$^t\text{Bu}_2$ Sn^nBu_3	83.6 32.0	C ₆ D ₆ +25°C
6c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{SnPh}_3$ ²⁵ orange Kristalle	PCMe ₃ SnPh ₃	0.84 (d) (12.5) 7.10 (m) 7.62 (m)	PCMe ₃ PCMe ₃ SnPh ₃ C ¹ C ² C ³ C ⁴	28.1 (d) (15.1) 34.2 (d) (24.9) 138.5 [611.4] 137.0 [44.7] 129.0 [61.0] 129.3 [13.1]	$^t\text{Bu}_2$ SnPh_3	86.3 (7.3) -131.3	Tol.-d ₆ +25°C
7c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{SiPh}_3$ oranges mikrokrist. Pulver	PCMe ₃ SiPh ₃	1.13 (d) (12.0) 7.17 (m) 7.72 (m)	PCMe ₃ PCMe ₃ SiPh ₃ C ¹ C ² C ³ C ⁴	28.7 (d) (15.3) 35.7 (d) (25.6) 134.8 135.9 128.2 130.2	$^t\text{Bu}_2$ SiPh_3	97.9 -21.4	THF-d ₈ +25°C
9c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{Si}(\text{H})^t\text{Bu}_2$ orangerote Kristalle	PCMe ₃ SiCMe ₃ SiH	1.17 (d) (12.0) 1.02 (6.4) 4.46 (d) (193.7)	PCMe ₃ PCMe ₃ SiCMe ₃ SiCMe ₃	28.7 (d) (15.3) 35.6 (d) (25.6) 19.5 (61.0) 27.6	$^t\text{Bu}_2$ $\text{Si}(\text{H})^t\text{Bu}_2$	94.3 0.1	C ₆ D ₆ +25°C
12c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{Si}({}^t\text{Bu})\text{Me}_2$ rotes Öl	PCMe ₃ SiMe ₂ SiCMe ₃	1.05 (d) (11.7) 0.10 (6.4) 0.84 (6.4)	PCMe ₃ PCMe ₃ SiMe ₂ SiCMe ₃	28.5 (d) (15.3) 35.2 (d) (26.2) -3.6 (53.5) 17.9 (62.3) 25.9	$^t\text{Bu}_2$ $\text{Si}({}^t\text{Bu})\text{Me}_2$	93.1 6.5	C ₆ D ₆ +25°C
13c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{Si}({}^t\text{Bu})\text{Ph}_2$ rotes Öl	PCMe ₃ SiCMe ₃ SiPh ₂	1.10 (d) (11.8) 1.09 7.16 (m) 7.67 (m)	PCMe ₃ PCMe ₃ SiCMe ₃ SiCMe ₃ SiPh ₂ C ¹ C ² C ³ C ⁴	28.5 (d) (15.3) 35.3 (d) (26.0) 19.3 27.0 133.9 135.5 127.7 129.5	$^t\text{Bu}_2$ $\text{Si}({}^t\text{Bu})\text{Ph}_2$	94.6 -12.7	Tol.-d ₆ +25°C
14c	$^t\text{Bu}_2\text{P}(\text{NSN})\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$ rotes Öl	PCMe ₃ SiMe ₂ SiMe ₃	1.13 (d) (12.0) 0.33 (6.4) 0.10 (6.4)	PCMe ₃ PCMe ₃ SiMe ₂ SiMe ₃	28.6 (d) (15.3) 35.2 (d) (26.2) 0.2 -2.1 (44.7)	$^t\text{Bu}_2$ SiMe_2 SiMe_3	92.0 -6.7 -19.8	C ₆ D ₆ +25°C

^a δ (ppm), (¹J(²⁹Si¹H) (Hz)), (¹J(³¹P¹H) (Hz)), (²J(⁷³Ge¹H) (Hz)), [¹J(¹¹⁹Sn¹H) (Hz)].

^b δ (ppm), (¹J(²⁹Si¹³C) (Hz)), [¹J(³¹P¹³C) (Hz)], [¹J(¹¹⁹Sn¹³C) (Hz)]. ^c δ (ppm), (⁴J(¹¹⁹Sn³P) (Hz)).

Resonanzen korrelieren. Über zweidimensionale (2D) ¹³C/¹H Verschiebungskorrelationen, basierend auf ¹J(¹³C¹H) und ²J(¹³C¹H), wird die Verknüpfung H-C-C-N abgesichert. Es ergibt sich, daß die ursprüngliche Zuordnung⁶ der ¹H- und ¹³C(CH₃)-Resonanzen für **1** richtig war, die der ¹³C(CN)-Resonanzen jedoch genau umgekehrt getroffen werden muß. Die ¹H(^tBu)-NMR-Signale bei hohem Feld gehören somit zu E-ständigen und die bei tiefem Feld zu Z-ständigen *tert*-Butylgruppen.

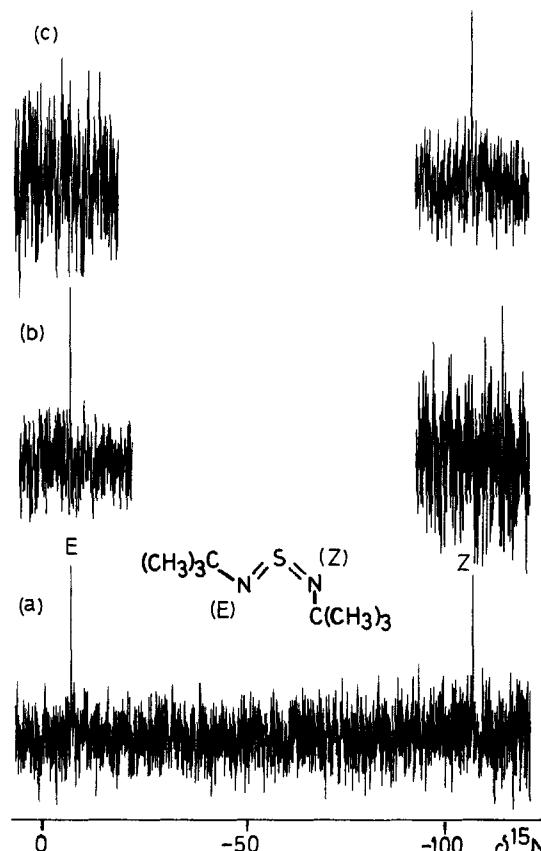


ABBILDUNG 1 30.4 MHz ^{15}N -NMR-Spektren von Bis(tert-butyl)schwefeldiimid (1) in $[^2\text{H}]_8$ -Toluol [ca. 25% V/V in 5 mm (äußerer Durchmesser) Probenrohr], aufgenommen bei -40°C mit refokussierter INEPT Pulssequenz²⁶ ($J(^{15}\text{N}^1\text{H}) \approx 2.5$ Hz, 64 scans). Bei den selektiven ^1H -Entkopplungsexperimenten ist jeweils eines der beiden ^{15}N -NMR-Signale nicht zu beobachten, da dessen Intensität infolge noch bestehender ^{15}N - ^1H Kopplung mit ^1H -Protonen signifikant vermindert wird. a) Vollständige ^1H -Entkopplung (vgl. Text für die Zuordnung), b) Selektive ^1H -Entkopplung der $^1\text{H}(\text{Bu})$ -Protonen bei hohem Feld, c) Selektive ^1H -Entkopplung der $^1\text{H}(\text{Bu})$ -Protonen bei tiefem Feld.

Für die Schwefeldiimide **2a–6a** und **14a** lassen sich bei tiefer Temperatur (-30 bis -40°C) zwei Isomere (Z,E und E,Z) mit unterschiedlicher Häufigkeit beobachten. Dagegen scheinen **7a–13a** nur in einer einzigen Konfiguration vorzuliegen. Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle III) läßt sich folgern, daß—außer bei den Stannylverbindungen **4a–6a**—die tert-Butylgruppe im häufigeren Isomeren die Z-Konfiguration einnimmt. Allerdings wird die Stellung des tert-Butylsubstituenten am NSN-Gerüst durch den zweiten Substituenten beeinflußt. Offenbar bevorzugt die tert-Butylgruppe zwar die Z-Position, wird aber mit zunehmender Polarität der Stickstoff-Element-Bindung des zweiten Substituenten in die E-Position gedrängt. So zeigt ein Vergleich der Isomerenverhältnisse in der Reihe **2a–4a** (Tabelle III), daß der Anteil des Isomeren mit E-ständiger tert-Butylgruppe von 5% in $^1\text{Bu}(\text{NSN})\text{SiMe}_3$ (**2a**) über 30% in $^1\text{Bu}(\text{NSN})\text{GeMe}_3$ (**3a**) auf 78% in $^1\text{Bu}(\text{NSN})\text{SnMe}_3$ (**4a**) ansteigt.

In den Silylverbindungen $^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{ER}_2\text{R}'$ (**2a** und **7a–14a**) hat die Variation der Reste R' und R'' offensichtlich kaum Einfluß auf die Position der *tert*-Butylgruppe am NSN-Gerüst. Außer bei $^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SiMe}_3$ (**2a**) ließ sich nur noch bei $^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SiMe}_2\text{SiMe}_3$ (**14a**) das Isomere mit E-ständiger *tert*-Butylgruppe im Gemisch identifizieren.

Die ^{29}Si -, ^{119}Sn - und ^{31}P -NMR-chemischen Verschiebungen geben für sich allein keine Basis für eine Unterscheidung zwischen Z- und E-ständigen Gruppen am NSN-Kumulensystem. Diese NMR-Daten sollen daher in nachfolgenden Publikationen zusammen mit den ^{14}N - und ^{15}N -NMR-Daten diskutiert werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Synthese der beschriebenen Schwefeldiimide erfordert zuverlässigen Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft. Daher wurden alle Arbeiten unter trockenem Argon als Schutzgas durchgeführt; die Lösungsmittel waren über Na/K-Legierung (Tetrahydrofuran (THF), 1,2-Dimethoxyethan (DME), Hexan) bzw. CaH_2 und Molekularsieb (Acetonitril) getrocknet.

Die Kaliumsalze K_2SN_2 ,¹² $\text{K}[(\text{NSN})\text{Bu}]$,¹⁵ $\text{K}[(\text{NSN})\text{SiMe}_3]$ ¹⁵ und $\text{K}[(\text{NSN})\text{P}^t\text{Bu}_2]$ ¹⁶ wurden nach Literaturangaben dargestellt. Von der Firma Wacker-AG Burghausen wurden uns freundlicherweise $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiCl}$, $\text{Me}_2(^t\text{Bu})\text{SiCl}$, $\text{Ph}_2(^t\text{Bu})\text{SiCl}$ und $\text{Me}_3\text{SiMe}_2\text{SiCl}$ zur Verfügung gestellt. Alle anderen Chlor-silane sowie Me_3GeCl , Me_3SnCl , $^n\text{Bu}_3\text{SnCl}$ und Ph_3SnCl waren käufliche Produkte.

Für die folgenden Schwefeldiimide liegen Literaturangaben zur Synthese vor:

- 1 Bis(*tert*-butyl)schwefeldiimid¹⁸
- 1b N-(*tert*-Butyl)-N'-(trimethylsilyl)schwefeldiimid¹⁹
- 1c N-(Di-*tert*-butylphosphinyl)-N'-(*tert*-butyl)schwefeldiimid¹
- 2 Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid^{20,21,22}
- 3 Bis(trimethylgermyl)schwefeldiimid^{13,14}
- 4 Bis(trimethylstannyl)schwefeldiimid^{13,23}
- 4a N-(*tert*-Butyl)-N'-(trimethylstannyl)schwefeldiimid¹⁵
- 4b N-(Trimethylsilyl)-N'-(trimethylstannyl)schwefeldiimid^{15,24}
- 4c N-(Di-*tert*-butylphosphinyl)-N'-(trimethylstannyl)schwefeldiimid²⁵
- 6c N-(Di-*tert*-butylphosphinyl)-N'-(triphenylstannyl)schwefeldiimid²⁵

Darstellung der Schwefeldiimide

a) *Gleichartig substituierte Schwefeldiimide, $\text{R}'\text{R}_2'\text{E}(\text{NSN})\text{ER}_2\text{R}'$ (3–14).* Zu einer Suspension von 0.28 g (2 mmol) K_2SN_2 in 60 ml Hexan wurden bei -78°C jeweils 4 mmol des Organoelementchlorids $\text{R}'\text{R}_2'\text{ECl}$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt, dann wurde die Kühlung entfernt. Nach dem Auftauen wurden bei Raumtemperatur 5 ml Acetonitril zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde erneut 30 Minuten gerührt. Das ausgefallene KCl wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt i. Hochvak. von restlichem Solvens befreit. Ausbeuten im Bereich von 70–90%.

$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{NSN})\text{SnPh}_3$ (**6**), hellgelbes Pulver, Schmp. 129°C , Ausbeute 1.10 g (73.3%).
 $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{SSN}_2$ (760.09), MS, %, rel. Intensität (%): 760 [M^+] (25), 683 [M-Ph^+] (12), 639 (44), 351 [SnPh_3^+] (100), 274 [SnPh_2^+] (22), 197 [SnPh^+] (43), 120 [Sn^+] (21).

$\text{Ph}_3\text{Si}(\text{NSN})\text{SiPh}_3$ (**7**), gelbe Kristalle, Schmp. 140°C , Ausbeute 1.00 g (86.0%).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{SSI}_2$ (578.89)

Ber. C, 74.68 H, 5.21 N, 4.84

Gef. C, 72.17 H, 5.21 N, 4.68

MS, %, rel. Intensität (%): 578 [M^+] (100), 501 [M-Ph^+] (1), 454 (M-Ph-HNS^+) (8), 378 (18), 259 [SiPh_3^+] (38), 181 (13), 105 [SiPh^+] (6).

b) *Ungleichartig substituierte Schwefeldiimide. N-*tert*-Butyl-schwefeldiimide, $^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{ER}_2\text{R}'$ (3a–14a).* Ausgehend von 0.94 g (6 mmol) $\text{K}[(\text{NSN})\text{Bu}]$ wurden—wie unter a) beschrieben—durch Umsetzung mit 6 mmol $\text{R}'\text{R}_2'\text{ECl}$ die gewünschten Schwefeldiimide erhalten. Ausbeuten in der Größenordnung von 70–90%.

$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{SiPh}_3$ (**7a**), gelbes Pulver, Schmp. 80°C , Ausbeute 2.02 g (89.3%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SSI}$ (376.60), MS, %, rel. Intensität (%): 376 [M^+] (33), 320 [$\text{M-C}_4\text{H}_8$]⁺ (33), 274 [$\text{M-C}_4\text{H}_8\text{-NS}^+$] (19), 259 [SiPh_3^+] (100), 181 (24), 105 [SiPh^+] (12).

$^t\text{Bu}(\text{NSN})\text{Si}(^t\text{Bu})\text{Ph}_2$ (**13a**), gelbes Öl, Ausbeute 1.66 g (78.2%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{SSI}$ (356.61), MS, %, rel. Intensität (%): 356 [M^+] (2), 299 [$\text{M-C}_4\text{H}_9$]⁺ (100), 243 [$\text{M-C}_4\text{H}_9\text{-C}_4\text{H}_8$]⁺ (80).

N-Trimethylsilyl-schwefeldiimide, $Me_3Si(NSN)ER'_2R'$ (3b–14b). Unter Schutzgas wurde bei $-78^\circ C$ zu einer Lösung von 6 mmol Organoelementchlorid $R'R'_2ECl$ in 10 ml Hexan eine Suspension von 1.03 g (6 mmol) $K[(NSN)SiMe_3]$ in 40 ml DME zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) beschrieben; die Zugabe von Acetonitril ist nicht erforderlich. Ausbeuten ca. 60–80%.

$Me_3Si(NSN)Si('Bu)Ph_2$ (13b), gelbes Öl, Ausbeute 1.66 g (74.8%).

$C_{19}H_{20}N_2SSi_2$ (372.68), MS, %, rel. Intensität (%): 372 [M^+] (6), 315 [$M-C_4H_9$]⁺ (100), 299 [$M-SiMe_3$]⁺ (9), 271 (50), 243 [$M-SiMe_3-C_4H_8$]⁺ (22), 197 (30), 193 (28).

*N-(Di-*tert*-butylphosphinyl)schwefeldiimide, $'Bu_2P(NSN)ER'_2R'$ (2c–7c, 9c, 12c–14c).* Zu einer Lösung von 0.73 g (3 mmol) $K[(NSN)P'Bu_2]$ in 30 ml THF wurde bei $-78^\circ C$ langsam die äquimolare Menge $R'R'_2ECl$ in ca. 20 ml THF zugetropft. Nach dem Auftauen auf $0^\circ C$ wurde das Solvens i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen. Die Hexanlösung wurde von ausgefallenem KCl getrennt und das Hexan i. Hochvak. abgezogen.

$'Bu_2P(NSN)Si(H)'Bu_2$ (9c), orangerote Kristalle, Schmp. $40^\circ C$, Ausbeute 0.82 g (78.2%).

$C_{16}H_{32}N_2SSi$ (384.61), MS, %, rel. Intensität (%): 384 [M^+] (1), 333 [$M-CH_3$]⁺ (6), 302 (70), 260 (6), 246 (5), 218 (100), 193 (6), 179 (9), 162 (8), 57 [C_4H_9]⁺ (21).

Spektroskopische Messungen

NMR: Jeol FX 90Q, Bruker AC 300

El-MS: Finnigan MAT 8500, 70 eV; angegeben ist jeweils der intensivste Peak des Isotopenmusters Schmelzpunkte im abgeschmolzenen Röhrchen.

DANK

Für die Förderung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sehr dankbar. Herrn Dr. Stefan M. Frank danken wir für Ratschläge zur Durchführung der Experimente.

LITERATUR

1. M. Herberhold, S. M. Frank und B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 985 (1988).
2. A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süss-Fink, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **538**, 21 (1986).
3. A. Gieren und B. Dederer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **467**, 68 (1980).
4. A. Gieren und F. Pertlik, *Angew. Chem.*, **88**, 852 (1976).
5. J. R. Grunwell, C. F. Hoyng und J. A. Rieck, *Tetrahedron Lett.*, 2421 (1973).
6. J. Kuyper und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **74**, 289 (1974).
7. T. Chivers, C. Lensink und J. F. Richardson, *Organometallics*, **5**, 819 (1986).
8. T. Chivers, C. Lensink und J. F. Richardson, *J. Organomet. Chem.*, **325**, 169 (1987).
9. K. Raghavachari und R. C. Haddon, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1308 (1983).
10. J. Kuyper, P. H. Isselmann, F. C. Mijlhoff, A. Spalbos und G. Renes, *J. Mol. Struct.*, **29**, 247 (1975).
11. M. L. Kaplan, R. C. Haddon, K. Raghavachari, S. Menezes, F. C. Schilling, J. J. Hauser und J. H. Marshall, *Mol. Liq. Cryst.*, **80**, 51 (1986).
12. M. Herberhold und W. Ehrenreich, *Angew. Chem.*, **94**, 637 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21**, 633 (1982); *Angew. Chem. Suppl.*, 1346 (1982).
13. G. Brands und A. Golloch, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 568 (1982).
14. W. Ehrenreich, Dissertation, Universität Bayreuth, (1983).
15. D. Hänssgen und B. Ross, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 80 (1981).
16. M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeyer und K. Guldner, *Chem. Ber.*, **119**, 1424 (1986).
17. W. Sicińska, L. Stefaniak, M. Witanowski und G. A. Webb, *Org. Magn. Res.*, **15**, 241 (1981).
18. D. H. Clemens, A. J. Bell und L. O'Brien, *Tetrahedron Lett.*, 1487 (1965).
19. I. Ruppert, V. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.*, **108**, 2329 (1975).
20. U. Wannagat und H. Kuckertz, *Angew. Chem.*, **74**, 117 (1962).
21. O. J. Scherer und R. Wies, *Z. Naturforsch.*, **25b**, 1486 (1970).
22. C. P. Warrens und J. D. Woollins, *Inorg. Synth.*, **25**, 43 (1989).
23. D. Hänssgen und W. Roelle, *J. Organomet. Chem.*, **56**, C14 (1973).
24. H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.*, **107**, 3186 (1974).
25. S. M. Frank, Dissertation, Universität Bayreuth, (1990).
26. G. A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 428 (1980).