

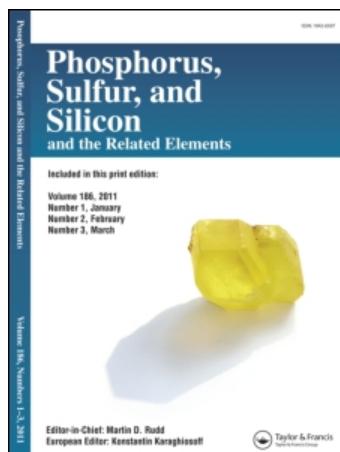
This article was downloaded by:

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>

### POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXVI.<sup>1</sup> AUF DER SUCRE NACH LANGEN Si(sp<sup>3</sup>)-N(sp<sup>2</sup>)-BINDUNGEN: SYNTHESE VON N,N-DISULFONYLIERTEN SILYLAMINEN UND FESTKORPERSTRUKTUR VON (4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-SiMe<sub>3</sub>

T. Hamann<sup>a</sup>; A. Blaschette<sup>a</sup>; P. G. Jones<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Braunschweig, Deutschland

**To cite this Article** Hamann, T. , Blaschette, A. and Jones, P. G.(1995) 'POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXVI.<sup>1</sup> AUF DER SUCRE NACH LANGEN Si(sp<sup>3</sup>)-N(sp<sup>2</sup>)-BINDUNGEN: SYNTHESE VON N,N-DISULFONYLIERTEN SILYLAMINEN UND FESTKORPERSTRUKTUR VON (4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-SiMe<sub>3</sub>', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 102: 1, 221 – 229

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509508042561

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042561>

## 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.

# POLYSULFONYLAMINE: TEIL LXVI.<sup>1</sup> AUF DER SUCHE NACH LANGEN Si(sp<sup>3</sup>)—N(sp<sup>2</sup>)-BINDUNGEN: SYNTHESE VON N,N-DISULFONYLIERTEN SILYLAMINEN UND FESTKÖRPERSTRUKTUR VON (4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SiMe<sub>3</sub>

T. HAMANN, A. BLASCHETTE† und P. G. JONES†

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität,  
Postfach 3329, 38023 Braunschweig, Deutschland*

(Received January 5, 1995)

Twelve new N,N-di(organosulfonyl) silylamines ( $R^1SO_2)_2N—SiR^2R^3R^4$ , where  $R^n$  = alkyl or aryl, were obtained as moisture-sensitive solids or liquids by treating the silver salts ( $R^1SO_2)_2N\bar{A}g$  with chlorosilanes  $ClSiR^2R^3R^4$  in MeCN solution. Some of the compounds appear to establish N,O-silylotropy equilibria in solution (NMR evidence). The crystallographic data for (4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SiMe<sub>3</sub> are (at  $-75^\circ C$ ): triclinic, space group  $\bar{P}1$ ,  $a = 659.2(3)$ ,  $b = 1134.5(5)$ ,  $c = 1334.3(6)$  pm,  $\alpha = 96.52(3)$ ,  $\beta = 103.35(3)$ ,  $\gamma = 93.32(3)^\circ$ ,  $V = 0.9610(7)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . The Me<sub>3</sub>Si group is attached to the nitrogen atom through an unusually long Si—N bond (184.3 pm). Concomitantly, the S—N bonds are relatively short (166.9 and 168.1 pm). The bond angles of the trigonal-planar SiNS<sub>2</sub> unit are distorted by an intramolecular 1,4-interaction between silicon and a sulfonyl oxygen atom (Si···O 286.3 pm, Si—N—S 117.2 and 123.8, S—N—S 118.6°, sum of bond angles at nitrogen 359.6°).

**Key words:** N,N-Di(organosulfonyl) silylamines, synthesis, N,O-silylotropy, X-ray structure, long Si(sp<sup>3</sup>)—N(sp<sup>2</sup>) bond, Si···O 1,4-interaction.

## EINLEITUNG

Die Natur der Silicium-Stickstoff-Bindung in Silylaminen findet seit nunmehr vier Jahrzehnten ein unvermindert anhaltendes Interesse.<sup>2,3</sup> Auffallende Charakteristika der meisten dieser Amine sind die planare Umgebung des Stickstoffs, die kurzen Si(sp<sup>3</sup>)—N(sp<sup>2</sup>)-Bindungen und ihre im Vergleich zu organischen Aminen stark verminderte Basizität. Die genannten Eigenschaften können durch  $p_{\pi}(N) \rightarrow d_{\pi}(Si)$ -Wechselwirkungen oder, wie neuerdings bevorzugt, durch  $p_{\pi}(N) \rightarrow \sigma^*(Si—X)$ -Hyperkonjugation erklärt werden.

Die Si—N-Abstände in fast allen strukturell untersuchten ungeladenen Silylaminen liegen zwischen 170 und 176 pm, also beträchtlich unter der Summe der Kovalenzradien (187 pm)<sup>4</sup> und tendenziell auch unter der nach Schomaker und Stevenson<sup>5</sup> oder nach Blom und Haaland<sup>6</sup> um ionische Beiträge korrigierten Summe dieser Radien (175 pm). Eine im Vergleich dazu extrem gedehnte Si—N-Bindung zwischen tetrakoordiniertem Silicium und trigonal-planarem Stickstoff fanden wir vor einiger Zeit in der Festkörperstruktur des N,N-disulfonylierten Silylamins (MeSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N—SiMe<sub>3</sub> (**1a**).<sup>7–9</sup> Ihre Länge von 185.0(2) und 185.3(2) pm für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle<sup>8</sup> ist nahezu identisch mit der unkorri-

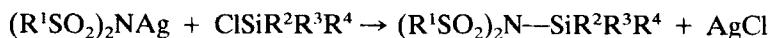
†Korrespondenzautoren.

gierten Summe der Kovalenzradien und ähnelt den Si—N-Abständen in einigen kationischen Komplexen des Typs  $[\text{Me}_3\text{Si} \leftarrow \text{L}]^+$ , etwa mit  $\text{L} = \text{Pyridin}$  (185.8 pm)<sup>10</sup> oder 3,4-Dimethylpyridin (186.3 pm).<sup>11</sup> Andererseits sind die S—N-Bindungen in den zwei Molekülen von **1a** mit einem Mittelwert von 167.3(2) pm verhältnismäßig kurz, so daß  $\pi$ -Bindungsanteile allenfalls für die Schwefel-Stickstoff-, nicht jedoch für die Silicium-Stickstoff-Bindungen anzunehmen sind.

Dieser Befund veranlaßte uns, weitere Verbindungen des Typs  $(\text{RSO}_2)_2\text{N—SiR}_3$  (**1**) zu synthetisieren und nach Möglichkeit durch Röntgenstrukturanalysen zu charakterisieren. Außer **1a** und dem vierfach N-sulfonylierten Diaminosilan  $[(\text{MeSO}_2)_2\text{N}]_2\text{SiMe}_2$ <sup>12</sup> war zuvor in der anvisierten Substanzklasse lediglich die unter Standardbedingungen flüssige Ditriflylverbindung  $(\text{F}_3\text{CSO}_2)_2\text{N—SiMe}_3$  (**2**) bekannt<sup>13,14</sup>; kürzlich wurde auch das verwandte und ebenfalls flüssige  $(\text{FSO}_2)_2\text{N—SiMe}_3$  (**3**) beschrieben.<sup>15</sup> Wir berichten im Folgenden über die Darstellung von zwölf weiteren Repräsentanten aus der Verbindungsklasse **1** (mit R = Alkyl oder Aryl), von denen fünf als Öle, die übrigen als kristalline Festkörper anfielen. Die Strukturaufklärung der letzteren bereitete wegen ihrer extremen Hydrolyseempfindlichkeit und/oder wegen Unordnung in den Kristallen erhebliche Schwierigkeiten, so daß vorerst nur die Festkörperstruktur der Titelverbindung beschrieben werden kann. Günstigere Voraussetzungen für röntgenkristallographische Untersuchungen bieten N-silylierte Benzol-1,2-disulfonylimide, über deren Synthese und Struktur wir demnächst berichten.

## DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER VERBINDUNGEN

Die Stammverbindung  $(\text{MeSO}_2)_2\text{N—SiMe}_3$  (**1a**) wurde ursprünglich durch Metathese von Silberdimesylamid mit Chlortrimethylsilan,<sup>16</sup> später wesentlich billiger durch Silylierung von Dimesylamin mit überschüssigem reinen Bis(trimethylsilyl)amin (130°C)<sup>9</sup> erhalten. Bei Versuchen, Di(arensulfonyl)amine nach dem letzteren Verfahren in die Trimethylsilyl-Derivate zu überführen, traten regelmäßig Nebenreaktionen unter Zersetzung der Substanzen und Braunfärbung der Reaktionsmischungen auf, so daß für die Darstellung der neuen Verbindungen **1** ausschließlich auf die Silbersalz-Metathese in homogener Acetonitril-Lösung zurückgegriffen wurde:



### 1b–1m

Die Silylamine **1b–1m** sind in Tabelle I mit ihren Schmelztemperaturen bzw. Siedeintervallen zusammengestellt. In allen Fällen wurden befriedigende elementaranalytische Daten erhalten (C, H, N, S; Einzelheiten in Lit.<sup>17</sup>), die in Verbindung mit NMR-Parametern (Tabellen II und III) die Identität der Verbindungen sicherstellen. Es handelt sich um farblose und relativ niedrig schmelzende Feststoffe oder um ölige Flüssigkeiten. Sämtliche Substanzen sind hochgradig hydrolyseabil (Spaltung der Si—N-Bindung). Generell ist erkennbar, daß der Schmelzpunkt mit Einführung größerer Alkylreste am Silicium rasch absinkt, während Arylgruppen am Schwefel- oder Siliciumatom zu höher schmelzenden Substanzen führen.

Von der Stammsubstanz **1a** ist bekannt, daß sie im Kristall ausschließlich in der

TABELLE I

Dargestellte Verbindungen  $(R^1SO_2)_2N-SiR^2R^3R^4$  (1) mit Summenformeln, molaren Massen und Schmelz- oder Siedetemperaturen

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Summenformel	M <sub>r</sub>	Fp./°C*	Sdp./°C (Druck/Pa)
<u>1a</u> **	Me		Me	Me	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	245.41	69-70	
<u>1b</u>	Me		Et	Et	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	287.49	50	
<u>1c</u>	Me		n <sub>Pr</sub>	n <sub>Pr</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	329.56	ö1	205(10)
<u>1d</u>	Me		i <sub>Pr</sub>	i <sub>Pr</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	329.56	ö1	185-195(25)
<u>1e</u>	Me		Me	n <sub>Bu</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	287.49	ö1	144-158(20)
<u>1f</u>	Me		Me	Me <sub>2</sub> HC-CMe <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	315.54	57	
<u>1g</u>	Me		Me	n <sub>Oct</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	343.59	ö1 (trüb)	186(4)
<u>1h</u>	Me		Me	Ph	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	307.47	78.5	160-170(7)
<u>1i</u>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Me	Me	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	438.41	95	
<u>1j</u>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Me	n <sub>Bu</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	480.52	ö1	240-250(0.7)
<u>1k</u>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Me	Ph	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	500.51	100	
<u>1l</u>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Me	Me	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	527.34	108	
<u>1m</u>	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		Me	Ph	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> Si	589.41	95(Zers.)	

\* Nach Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Petrolether (1/1) für 1b, 1i und 1l oder aus Benzol/Petrolether (1/1) für 1f, 1k und 1m, nach Kugelrohrdestillation für 1h. \*\* Lit.<sup>9</sup>

N-Silylform vorliegt,<sup>7,8</sup> in Lösung hingegen ein N,O-Silyltautomerie-Gleichgewicht ausbildet, das an charakteristischen Signalaufspaltungen in den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren erkennbar wird.<sup>9</sup> Ausweislich der Daten in Tabelle II verhalten sich die neuen Silylamine **1b-1g** in dieser Hinsicht ähnlich wie **1a**, so daß auch für sie ein Lösungsgleichgewicht der folgenden Art anzunehmen ist:



Beispielsweise sind im <sup>1</sup>H- und im <sup>13</sup>C-Spektrum von **1b** jeweils drei Mesyl-Signale vorhanden, von denen eines der N-Silylform und zwei der O-Silylform angehören dürften. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß die von anderer Seite<sup>13-15</sup> publizierten spektroskopischen Daten der mit **1a-1g** verwandten Verbindungen **2** und **3** ebenso wie die der Silylamine **1h-1m** (Tabelle III) keinerlei Indizien für das Vorliegen einer Isomerenmischung liefern. Es muß betont werden, daß die hier mitgeteilten NMR-Daten von **1b-1m** vorrangig der analytischen Identitätssicherung der Substanzen dienten. Eine Detailanalyse der Spektren erfordert eingehendere Untersuchungen; entsprechende Ergebnisse für **1a** liegen bereits vor.<sup>9</sup>

TABELLE II

NMR-spektroskopische Daten von **1a–1g** (ca. 0.1 M in  $\text{CDCl}_3$ , TMS intern)

Nr.	NMR-Daten
<u>1a</u> *	$^1\text{H}$ : $\delta = 0.51/0.52$ [s/s (1:2); 9 H, MeSi]; 3.29 (s; 6 H, MeS) $^{13}\text{C}$ : $\delta = 0.59/2.79$ (MeSi); 43.38/44.68 (MeS) $^{29}\text{Si}$ : $\delta = 22.61/39.72$ (2:1)
<u>1b</u>	$^1\text{H}$ : $\delta = 0.91-1.09$ (15 H, Et); 3.08/3.14/3.32 [s/s/s (1:1:1); 6H, MeS] $^{13}\text{C}$ : $\delta = 5.04/6.07/6.10/6.41/6.70/6.80/7.02$ (Et, Einzelzuordnung nicht eindeutig); 43.36/43.46/44.73 (MeS)
<u>1c</u>	$^1\text{H}$ : $\delta = 0.61-1.26$ (21 H, $^n\text{Pr}$ ); 3.13/3.21 [s/s (2:1); 6 H, MeS]
<u>1d</u>	$^1\text{H}$ : $\delta = 1.08-1.46$ (21 H, $^i\text{Pr}$ ); 3.11/3.45 [s/s (1:1); 6 H, MeS]
<u>1e</u>	$^1\text{H}$ : $\delta = 0.48$ (s; 6 H, MeSi); 0.72-1.64 (9 H, $^n\text{Bu}$ ); 3.17/3.24 [s/s (1:1); 6 H, MeS]
<u>1f</u>	$^1\text{H}$ : $\delta = 0.45/0.54/0.81$ [s/s/s (2:2:1); 6 H, MeSi]; 0.86-0.95 (12 H, MeC); 1.60-1.72 (m; 1 H, Methin); 3.09/3.31/3.36 [s/s/s (3:1:2.5); 6 H, MeS] $^{13}\text{C}$ : $\delta = -2.00/-1.85$ (MeSi); 18.30/18.37/18.52 ( $\text{Me-C-Si}$ ); 19.46/19.53/20.04 ( $\text{Me-C-H}$ ); 25.15/25.36 (zwei q; $\text{Me-C-Si}$ ); 33.66/33.84 (zwei q; $\text{Me-C-H}$ ); 43.26/43.50/43.53 (MeS) $^{29}\text{Si}$ : $\delta = 41.67/48.04$ (1:4)
<u>1g</u>	$^1\text{H}$ : $\delta = 0.45$ (s; 6 H, MeSi); 0.68-1.59 (17 H, $^n\text{Oct}$ ); 3.13/3.14/3.18 (s/s/s; 6 H, MeS)

\* Lit.<sup>9</sup>

TABELLE III

 $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten von **1h–1m** (ca. 0.1 M in  $\text{CDCl}_3$  für **1h**, **1k** und **1m**, sonst in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , jeweils TMS intern)

Nr.	$^1\text{H}$ -NMR
<u>1h</u>	$\delta = 0.77$ (s; 6 H, MeSi); 3.06 (s; 6 H, MeS); 7.08-7.64 (5 H, $\text{H}_{\text{ar}}$ )
<u>1i</u>	$\delta = 0.39$ (s; 9 H, Me); 7.33-7.92 (8 H, $\text{H}_{\text{ar}}$ )
<u>1j</u>	$\delta = 0.38$ (s; 6 H, MeSi); 0.62-1.46 (9 H, $^n\text{Bu}$ ); 7.08-7.96 (8 H, $\text{H}_{\text{ar}}$ )
<u>1k</u>	$\delta = 0.67$ (s; 6 H, Me); 7.05-7.83 (13 H, $\text{H}_{\text{ar}}$ )
<u>1l</u>	$\delta = 0.38$ (s; 9 H, Me); 7.63 (s; 8 H, $\text{H}_{\text{ar}}$ )
<u>1m</u>	$\delta = 0.66$ (s; 6 H, Me); 7.16-7.68 (13 H, $\text{H}_{\text{ar}}$ )

KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{N-SiMe}_3$ 

Kristalldaten:  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_4\text{S}_2\text{Si}$ ,  $M = 438.41 \text{ g mol}^{-1}$ , farbloser Quader ca.  $0.90 \times 0.80 \times 0.50 \text{ mm}^3$  (aus  $\text{Et}_2\text{O/Petrolether}$ ), triklin, Raumgruppe  $\overline{\text{P}1}$ ,  $a = 659.2(3)$ ,  $b = 1134.5(5)$ ,  $c = 1334.3(6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 96.52(3)$ ,  $\beta = 103.35(3)$ ,  $\gamma = 93.32(3)^\circ$ ,  $V = 0.9610(7) \text{ nm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.515 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 452$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 71.073 \text{ pm}$ ,  $\mu = 0.64 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 198 \text{ K}$ .

Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur des Silylamins  $(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{N-SiMe}_3$  (**II**). Die Atomkoordinaten sind in Tabelle IV, ausgewählte Bindungsparameter in Tabelle V zusammengestellt.

Die wichtigsten Ergebnisse der Strukturbestimmung sind die lange Si—N-Bindung und die planare Umgebung des Stickstoffs, wie sie auch für die Stammverbindung **1a** gefunden wurden.<sup>8</sup> Dem großen Si—N-Abstand von 184.3 pm, der einer  $\sigma$ -Bindung ohne ionische und ohne  $\pi$ -Bindungsanteile entspricht, stehen relativ kurze S—N-Bindungen mit einer mittleren Länge von 167.5 pm gegenüber (vgl. unkorrigierte Summe der Kovalenzradien<sup>4</sup>: 174 pm). Die Bindungswinkelsumme am trigonal-planar koordinierten Stickstoffatom beträgt  $359.6^\circ$ , der Abstand des N-Atoms von der  $\text{SiS}_2$ -Ebene 7 pm.

Die Torsionswinkel in Tabelle V lassen annähernde Koplanarität der Sulfonyl-Sauerstoffatome O(2) und O(3) mit dem  $\text{SiNS}_2$ -Teilgerüst erkennen, wobei O(2) eine *anti*- und O(3) eine *syn*-Anordnung relativ zum Siliciumatom aufweist. Die letztere führt zu einem sehr kurzen intramolekularen  $\text{Si} \cdots \text{O}(3)$ -Abstand von 286.3 pm, der den van der Waals-Abstand (340 pm)<sup>4</sup> um 16% unterschreitet und eindeutig einer Bindungswechselwirkung mit stereochemischen Konsequenzen zuzuordnen ist. Das außerhalb der  $\text{SiS}_2$ -Ebene angeordnete Atom O(1) besitzt mit  $\text{Si} \cdots \text{O}(1) = 332.3 \text{ pm}$  einen beträchtlich größeren Abstand zum Silicium, während O(2) und O(4) mit Abständen von 425.6 bzw. 395.5 pm sehr weit von Si entfernt sind. Durch die  $\text{Si} \cdots \text{O}(3)$ -Wechselwirkung entsteht ein planarer viergliedriger  $[\text{N—S}(2)=\text{O}(3) \cdots \text{Si}]$ -“Chelatring” mit der Innenwinkelsumme  $359.2^\circ$  [ $\text{N—Si} \cdots \text{O}(3)$

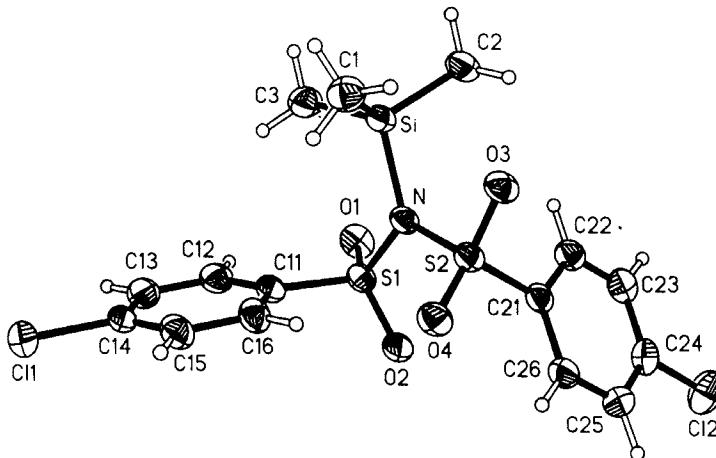


ABBILDUNG 1 Molekül von **II** im Kristall. Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffradien sind willkürlich.

TABELLE IV

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung **1i**.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Si	4445.2 (8)	5025.0 (4)	2200.0 (4)	27.8 (1)
C(1)	7223 (3)	4836 (2)	2199 (2)	39.5 (5)
C(2)	3260 (3)	3992 (2)	2926 (2)	37.3 (4)
C(3)	2874 (4)	4832 (2)	837 (2)	41.6 (5)
N	4306 (2)	6559.1 (13)	2788.2 (11)	27.1 (3)
S(1)	2944.6 (7)	7561.5 (4)	2161.5 (3)	28.3 (1)
O(1)	934 (2)	6986.6 (13)	1641.9 (11)	38.6 (3)
O(2)	3089 (2)	8607.9 (11)	2888.2 (10)	34.7 (3)
C(11)	4262 (3)	7909 (2)	1202.8 (14)	30.1 (4)
C(12)	3107 (3)	7875 (2)	188 (2)	38.1 (4)
C(13)	4076 (4)	8248 (2)	-552 (2)	43.0 (5)
C(14)	6177 (4)	8635 (2)	-264 (2)	39.1 (5)
C(15)	7345 (3)	8675 (2)	745 (2)	39.3 (5)
C(16)	6373 (3)	8306 (2)	1488 (2)	35.1 (4)
Cl(1)	7390.8 (12)	9092.6 (5)	-1199.7 (5)	59.0 (2)
S(2)	5878.2 (7)	7007.6 (4)	3971.0 (3)	27.4 (1)
O(3)	6659 (2)	5917.5 (11)	4282.8 (10)	33.7 (3)
O(4)	7331 (2)	7975.6 (11)	3933.0 (10)	33.5 (3)
C(21)	4255 (3)	7502 (2)	4781.4 (13)	27.9 (4)
C(22)	2549 (3)	6769 (2)	4853.1 (15)	33.3 (4)
C(23)	1351 (3)	7154 (2)	5528.9 (15)	35.3 (4)
C(24)	1885 (3)	8264 (2)	6114.7 (15)	35.3 (4)
C(25)	3605 (3)	8985 (2)	6065 (2)	37.8 (4)
C(26)	4812 (3)	8601 (2)	5390.7 (14)	33.2 (4)
Cl(2)	313.2 (9)	8764.2 (6)	6931.3 (4)	55.3 (2)

= 57.7, S(2)—O(3)···Si = 81.6°]. Die Einflüsse dieser 1,4-Wechselwirkung auf die Molekülgeometrie sind deutlich erkennbar (Tabelle V): (i) Die Si—N—S-Winkel unterscheiden sich um rund 7°, wobei der kleinere als Innenwinkel des Vierrings auftritt; (ii) der Winkel N—S(2)—O(3), ebenfalls ein Ringinnenwinkel, ist kleiner als die drei anderen N—S—O-Winkel des Moleküls; (iii) die Abstände S(2)—O(3) und S(2)—N sind infolge der Ringspannung etwas größer als die ihnen chemisch äquivalenten exocyclischen Abstände; (iv) der Winkel C(1)—Si—C(2) wird durch den aus dieser Richtung erfolgenden Angriff des O(3)-Atoms beträchtlich gegenüber den anderen C—Si—C-Winkeln und auch gegenüber den N—Si—C-Winkeln aufgeweitet. Analoge [N—S=O···E]-1,4-Wechselwirkungen sind in N-substituierten Di(organosulfonyl)aminen mit E = P, As, Ge, Sn, Pb, In, Tl und Hg weit verbreitet.<sup>18</sup>

Angesichts der vorstehenden Befunde erhebt sich die Frage, ob die lange Si—N-Bindung in **1i** nicht einfach als Konsequenz einer Koordinationserweiterung des

TABELLE V

Ausgewählte Bindungslängen (pm), Bindungswinkel ( $^{\circ}$ ) und Torsionswinkel ( $^{\circ}$ ) im Molekül von **1i**

Si—N	184.3(2)	C(1)—Si—C(2)	115.02(10)
S(1)—N	166.9(2)	C(1)—Si—C(3)	108.84(11)
S(2)—N	168.1(2)	C(2)—Si—C(3)	108.52(10)
S(1)—O(1)	142.7(2)	N—Si—C(1)	107.73(9)
S(1)—O(2)	142.9(2)	N—Si—C(2)	108.11(9)
S(2)—O(3)	143.49(14)	N—Si—C(3)	108.44(9)
S(2)—O(4)	142.79(14)	Si—N—S(1)	123.80(9)
		Si—N—S(2)	117.19(9)
O(2)—S(1)—N—Si	175.9(1)	S(1)—N—S(2)	118.57(9)
O(2)—S(1)—N—S(2)	-12.0(1)	N—S(1)—O(1)	107.31(8)
O(3)—S(2)—N—Si	-10.7(1)	N—S(1)—O(2)	107.47(8)
O(3)—S(2)—N—S(1)	176.5(1)	N—S(2)—O(3)	102.71(8)
		N—S(2)—O(4)	110.65(8)

Siliciums (KZ 4 + 1) zu werten ist. Gegen einen gewichtigen Beitrag dieses Effekts sprechen die Strukturparameter von zwei N-silylierten Benzol-1,2-disulfonylimiden  $C_6H_4(SO_2)_2N—SiR_3$ , wo ebenfalls Si—N-Abstände von 183–184 pm auftreten, obwohl sämtliche Si···O-Abstände über 320 pm liegen.<sup>19</sup> Zur Erklärung der Si—N-Bindungsdehnung in N,N-disulfonylierten gegenüber sonstigen Silylaminen bevorzugen wir beim derzeitigen Kenntnisstand die Annahme, daß die  $S(O)_2C$ -Gruppen bessere  $\pi$ -Akzeptoren sind als die  $SiC_3$ -Gruppe und deshalb bei der Konkurrenz um das vierte Elektronenpaar des Stickstoffs den Ausschlag geben.

Zur Festkörper-Konformation des Moleküls **1i** ist noch anzumerken, daß die Arylgruppen zu verschiedenen Seiten der  $SiNS_2$ -Ebene angeordnet sind und miteinander einen Diederwinkel von  $61^{\circ}$  bilden.

## EXPERIMENTELLES

Die Chlorsilane waren Handelsprodukte (Fluka), die Silbersalze wurden nach bekannten Verfahren<sup>20</sup> hergestellt. NMR-Spektren: Bruker AC 200 ( $^1H$ : 200,  $^{13}C$ : 50,  $^{29}Si$ : 40 MHz). Schmelzpunkte (nicht korr.): Büchi B 530. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt (wasserfreies MeCN als Solvens, trockenes  $N_2$  als Schutzgas, Glove-bags). Da die Silbersalze lichtempfindlich sind, empfiehlt sich Lichtausschluß bei den Umsetzungen.

### Darstellung der Verbindungen

Eduktmengen, Reaktionszeiten und -temperaturen sowie Reinausbeuten sind in der Tabelle VI, physikalische Daten der Produkte in den Tabellen I–III zusammengestellt.

TABELLE VI  
Experimentelle Einzelheiten zur Darstellung von **1b–1m**

Nr.	Ver- fahren	$\text{AgN}(\text{SO}_2\text{R}^1)_2$ g (mmol)	$\text{ClSiR}^2\text{R}^3\text{R}^4$ g (mmol)	Zeit/h*	Ausbeute/ g (%)**
<u>1b</u>	A	2.00 (7.14)	1.08 (7.17)	5	1.02 (50)
<u>1c</u>	B	2.00 (7.14)	1.38 (7.16)	10	1.76 (75)
<u>1d</u>	B	2.00 (7.14)	1.38 (7.16)	10	1.70 (72)
<u>1e</u>	B	2.80 (10.0)	1.51 (10.0)	6	2.02 (70)
<u>1f</u>	A	2.80 (10.0)	1.79 (10.0)	16	2.00 (63)
<u>1g</u>	B	2.80 (10.0)	2.07 (10.0)	6	2.68 (78)
<u>1h</u>	B	2.80 (10.0)	1.71 (10.0)	6	2.00 (65)
<u>1i</u>	A	5.00 (10.6)	3.4 (31)	1	3.01 (65)
<u>1j</u>	B	2.00 (4.23)	0.64 (4.2)	15	1.10 (54)
<u>1k</u>	A	2.00 (4.23)	0.72 (4.2)	16	1.75 (83)
<u>1l</u>	A	5.00 (8.90)	2.9 (27)	1	3.22 (69)
<u>1m</u>	A	2.00 (3.56)	0.61 (3.6)	20	1.56 (74)

\* Für 1i und 1l bei Siedetemperatur von MeCN (82 °C), sonst bei Raumtemperatur. \*\* Nach Umkristallisation (Verfahren A) bzw. nach Kugelrohrdestillation (Verfahren B).

*Verfahren A:* Zur Lösung des Silbersalzes in 40–100 ml MeCN tropft man langsam eine Lösung der äquimolaren Menge Chlorsilan in 10–20 ml MeCN; im Falle des leicht flüchtigen  $\text{ClSiMe}_3$  kann auch ein Überschuß verwendet werden (siehe **1f** und **1l** in Tabelle VI). Nach beendeter  $\text{AgCl}$ -Abscheidung wird filtriert, das Solvens (und ein eventueller  $\text{ClSiMe}_3$ -Überschuß) bei Raumtemperatur und vermindertem Druck entfernt und der feste Rückstand umkristallisiert (Rohausbeuten jeweils quantitativ, Lösemittel für Umkristallisation siehe Fußnote zu Tabelle I).

*Verfahren B:* Zur Lösung des Silbersalzes in 40–50 ml MeCN tropft man langsam die äquimolare Menge des Chlorsilans in 10–20 ml MeCN. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird  $\text{AgCl}$  abfiltriert und das Lösemittel abgezogen. Den ölichen Rückstand nimmt man in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  auf, röhrt 30 min bei Raumtemperatur, filtriert eventuell vorhandene Reste von nicht umgesetztem Silbersalz ab, zieht das Solvens ab und reinigt den Rückstand durch Kugelrohrdestillation.

#### Röntgenstrukturanalyse

*Datensammlung und -reduktion:* Der Kristall wurde in Inertöl auf einen Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers gebracht (Siemens Typ R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz). Mit monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung wurden 3672 Intensitäten bis  $2\theta_{\max} = 50^\circ$  gemessen, von denen 3352 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.010$ ). Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 48 Reflexen im  $2\theta$ -Bereich 20–23° verfeinert. *Strukturlösung und -verfeinerung:* Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wasserstoffatome wurden mit einem Riding-Modell bzw. mit starren Methygruppen berücksichtigt. Der endgültige  $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.089, mit konventionellem  $R(F) =$

0.028 für 229 Parameter. Das Gewichtsschema war  $w^{-1} = [\sigma^2(F_0^2) + (0.044 P)^2 + 0.55 P]$ , wobei  $P = (F_0^2 + 2 F_1^2)/3$ ;  $S = 1.05$ , max.  $\Delta/\sigma = 0.001$ , max.  $\Delta\rho = 310 \text{ e nm}^{-3}$ .

Weitere Einzelheiten (vollständige Bindungslängen und -winkel, H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Strukturfaktoren) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 401492 angefordert werden.

## DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt am Main, für die Unterstützung mit Sachmitteln.

## LITERATUR

1. Teil LXV: D. Henschel, M. Näveke, T. Hamann, A. Blaschette und P. G. Jones, *Z. Naturforsch.*, **B**, im Druck.
2. N. W. Mitzel, J. Riede, A. Schier, M. Paul und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **126**, 2027 (1993) und dort zitierte Literatur.
3. K. Ruhlandt-Senge, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead und P. P. Power, *Angew. Chem.*, **105**, 459 (1993); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 425 (1993) und dort zitierte Literatur.
4. J. Emsley, "Die Elemente," Walter de Gruyter, Berlin und New York, 1994.
5. V. Schomaker und D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 37 (1941).
6. R. Blom und A. Haaland, *J. Mol. Struct.*, **128**, 21 (1985).
7. D. Schomburg, A. Blaschette und E. Wieland, *Z. Naturforsch.*, **B41**, 1112 (1986).
8. P. G. Jones und A. Weinkauf, *Acta Crystallogr.*, **C48**, 1150 (1992).
9. A. Blaschette, E. Wieland, T. Hamann und R. K. Harris, *Z. Naturforsch.*, **B47**, 1693 (1992).
10. K. Hensen, T. Zengerly, P. Pickel und G. Klebe, *Angew. Chem.*, **95**, 739 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **22**, 725 (1983).
11. K. Hensen und P. Wagner, *Z. Naturforsch.*, **B48**, 79 (1993).
12. A. Blaschette, P. G. Jones, D. Koch, T. Hamann und J. Krahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **601**, 111 (1991).
13. J. Foropoulos und D. D. DesMarteau, a) *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4260 (1982); b) *Inorg. Chem.*, **23**, 3720 (1984).
14. A. Vij, Y. Y. Zheng, R. L. Kirchmeier und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.*, **33**, 3281 (1994).
15. A. Trehan, A. Vij, M. Walia, G. Kaur, R. D. Verma und S. Trehan, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7335 (1993).
16. A. Blaschette und H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **378**, 104 (1970).
17. T. Hamann, Dissertation, TU Braunschweig (1992).
18. A. Weitze, A. Blaschette und P. G. Jones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **85**, 77 (1993); dort weitere Literaturhinweise.
19. Lit. 17; Veröffentlichung in Vorbereitung.
20. A. Blaschette, P. G. Jones, T. Hamann, M. Näveke, D. Schomburg, H. K. Cammenga, M. Epple und I. Steppuhn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 912 (1993).