

Über Derivate des Hydrazins, VII¹ Zur Reaktivität von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid

On Derivatives of Hydrazine, VII¹
Reactivity of Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanide

NILS WIBERG und GERHARD HÜBLER

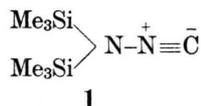
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **32b**, 1003–1009 [1977]; eingegangen am 16. Mai 1977)

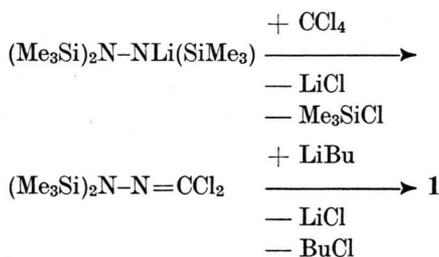
Aminoisocyanide, Aminoisocyanide Dihalides, Aminoisothiocyanate,
Aminoisocyanide Sulfenylhalide, Heterocumulene Adducts

The chemistry of bis(trimethylsilyl)aminoisocyanide (**1**) is determined by three reactive centres of the system: the hydrolyzable Si-N-bond, the oxidizable carbon in the formal oxidation state two, the additionable double bond system. Reactions of the oxygen stable compound **1** with halogens X₂ or sulfenyl halides RSX as oxidizing agents gives compounds of type (Me₃Si)₂NNCX₂ or (Me₃Si)₂NNCX(SR). Heterocumulenes such as CO₂, CS₂, RNCS (R = (Me₃Si)₂N), SO₂ add to **1**, leading to heterocycles, which decompose at higher temperatures by ring cleavage. With other heterocumulenes such as PhNCO, Me₃SiNSO, Me₃SiNSNSiMe₃ products are found, the formation of which could be explained by reaction paths including the building and cleavage of heterocycles.

Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid (**1**)



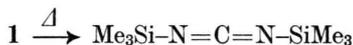
läßt sich, wie in einer vorausgehenden Mitteilung² berichtet wurde, bequem und in hohen Ausbeuten auf folgendem Wege synthetisieren:



Das farblos-flüssige, sich bei *Lichteinwirkung* gelb färbende N-Isonitril (**1**) ist gegen *Luftsauerstoff* stabil, wird aber von einigen anderen Oxidationsmitteln angegriffen (s. unten). In Berührung mit *Wasser* zersetzt sich die Verbindung, wobei aus **1**

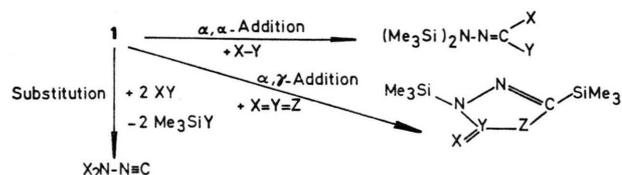
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. WIBERG, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstr. 1, D-8000 München 2.

im sauren Milieu Hydrazinderivate, im alkalischen Milieu Diazomethan entstehen³. *Wärme* führt – anders als im Falle der thermolabileren organischen Aminoisocyanide⁴ – zur Verbindungsisomerisierung nach:



Diese nach höherer als der 1. Reaktionsordnung ablaufende Umsetzung erfolgt in untergeordnetem Maße bereits bei der Verbindungsdestillation (74 bis 76 °C/10 Torr).

Das N-Isonitril (**1**) ist mannigfachen chemischen Umsetzungen zugänglich, die ihre Ursache offenbar in den drei reaktiven Zentren des Systems – dem zweiwertigen Kohlenstoff, dem Doppelbindungssystem und der SiN-Gruppierung – haben. So kann das Isonitril (**1**) mit geeigneten Eduktpartner gemäß folgendem Übersichtsschema

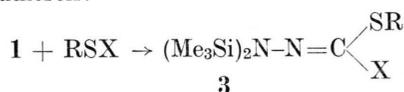


unter α,α -Addition zu Hydrazone (Wirkungsweise von **1** als „Carben“), unter α,γ -Addition zu Heterocyclen (Wirkungsweise von **1** als „1.3-Dipol“), unter Silylgruppensubstitution zu Aminoisocyanidderivaten (Wirkungsweise von **1** als „Silylamin“) reagieren. Dabei wirkt **1**, bedingt durch den +I-Effekt der Silylgruppen, offenbar als Nucleophil (Base) und wird demgemäß von den elektrophilen Zentren der Reaktanden (Säuren) entweder am Aminostickstoff oder am Carbenkohlenstoff angegriffen.

Nachfolgend soll nun über α,α - und α,γ -Additionsreaktionen (Oxidationen und Cycloadditionen) von **1** näher berichtet werden. Die im einzelnen noch nicht untersuchte Silylgruppensubstitution ist offenbar in der – wohl über Aminoisocyanid⁵ führenden – Hydrolyse von **1**³ verwicklicht.

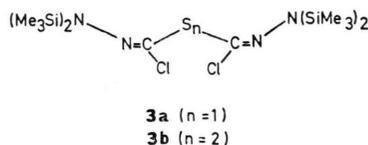
Oxidation von **1**

Die *Halogenierung* von **1** mit Chlor bzw. Brom führt unter geeigneten Reaktionsbedingungen quantitativ zu Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid-dihalogeniden (**2**; X–Y = Cl₂, Br₂ in obiger Gleichung). Entsprechend den Halogenen vermögen sich *Sulfenylhalogenide* RS–X an **1** unter Bildung von **3** zu addieren:

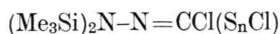


So entstehen beispielsweise beim Umsatz von **1** mit den Organyl- bzw. Aminosulfenylhalogeniden Cl₃CSCl sowie Me₂NSCI Hydrazone (**3**) (R = Cl₃C bzw. Me₂N; X = Cl) in quantitativer Ausbeute.

Auch die Schwefelchloride ClSCl und ClSSCl (R = Cl, ClS) lagern sich – und zwar erwartungsgemäß zweimal – gemäß der allgemeinen Gleichung an **1** unter Bildung von **3a** bzw. **3b** an (offenbar jeweils Gemisch mehrerer Konfigurationsisomerer):

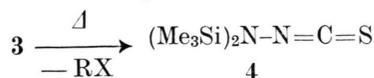


(Dabei konnten die als Reaktionszwischenprodukte zu fordernden Verbindungen



weder gefaßt noch nachgewiesen werden.)

Die Additionsprodukte von Sulfenylhalogeniden an **1** wurden u. a. in der Hoffnung synthetisiert, daß sie thermisch gemäß



in Bis(trimethylsilyl)amino-isothiocyanat (**4**) umwandelbar wären, was letztlich die *Sulfurierung* von **1** mittels Sulfenylhalogeniden bei höherer Temperatur ermöglichen würde. Tatsächlich sind die untersuchten Additionsverbindungen **3** thermolabil, doch konnte unter den Zersetzungsprodukten von **3** nur im Falle von **3b** das auch auf anderen Wegen zugängliche⁶ Isothiocyanat (**4**) in hoher Ausbeute nachgewiesen werden*.

Offenbar ist auch eine direkte Sulfurierung von **1** mittels Cyclooctaschwefel, der sich zum Unterschied von Sauerstoff mit **1** umsetzt, möglich.

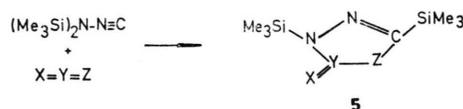
Schwefel-Schwefel-Funktionen der Polyschwefelverbindungen verhalten sich gegenüber **1** wesentlich reaktionsträger als die Schwefel-Halogen-Funktionen der Sulfenylhalogenide, die sich bereits unterhalb 0 °C rasch mit **1** umsetzen. So konnten bisher Disulfane nicht gemäß: $\mathbf{1} + \text{RS-SR} \xrightarrow{\Delta} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SR})_2$ (R = Me₃Si, Cl) und Cyclooctaschwefel erst ab etwa 80 °C mit **1** zur Reaktion gebracht werden. Offenbar addieren sich an **1** bevorzugt Gruppen X–Y mit elektronegativen Bindungspartnern X und Y.

Cycloadditionen von **1**

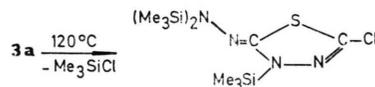
Moleküle des Typs X=Y=Z (z. B. O=C=O, S=C=S, –N=C=O, –N=C=S, O=S=O, –N=S=O, –N=S=N–) vereinigen sich in vielen Fällen mit Bis(trimethylsilyl)amino-isocyanid zu Verbindungen der Summenformel



Offensichtlich handelt es sich hierbei um Cycloadditionsreaktionen des Typs:



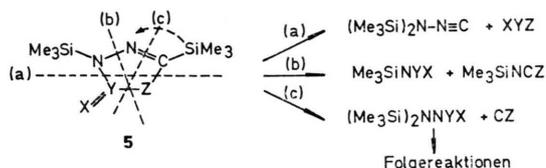
* **3a** thermolysiert demgegenüber unter Me₃SiCl-Abspaltung offenbar nach:



Möglicherweise bildet sich **4** aus **3b** über ein entsprechendes heterocyclisches Zwischenprodukt.

Für die Bildung einer Ringverbindung spricht dabei: 1. das Infrarotspektrum, welches nur Doppelbindungs-, nicht dagegen Dreifachbindungsbanden aufweist (eine Einschlebung von XYZ in die SiN-Bindung unter Erhalt des $\text{>N-N}\equiv\text{C}$ -Gerüsts ist damit auszuschließen), 2. das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, welches zwei Trimethylsilylsignale im Flächenverhältnis 1:1 liefert, 3. die Adduktthermolysen, welche u. a. zu Produkten wie $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{Y}=\text{X}$ und $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{Z}$ führt (s. unten). Unsicher ist allerdings bisher die Konstitution der gebildeten Ringverbindungen, da XYZ zwei additionsfähige Doppelbindungen enthält, für die zudem jeweils zwei Möglichkeiten der Addition bestehen. Darüber hinaus kann die nicht am Kohlenstoff gebundene Silylgruppe sowohl an Stickstoff als auch an X gebunden sein. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entsteht jedoch in jedem untersuchten Falle nur ein Isomeres, in welchem – wie sich aus den Produkten der Verbindungsthermolysen schließen läßt (s. unten) – Y offenbar mit N verknüpft vorliegt.

Die Addukte **5** lassen sich unter Ringspaltung u. a. gemäß



wieder in die Ausgangskomponenten (a) oder in andere Molekülbruchstücke (b, c) überführen. Dabei erfolgt in einigen Fällen die Adduktthermolysen rascher als die Adduktbildung. Je nachdem (a) oder (b, c) den Zerfall von **5** bestimmen, beobachtet man dann als Folge nur eine unvollständige Bildung von **5** aus den Edukten, oder man erhält als Produkte der Reaktion von **1** mit XYZ direkt über (b, c) gebildete Molekülbruchstücke von **5**. Darüber hinaus muß berücksichtigt werden, daß mit der Adduktbildung im allgemeinen eine thermische Zersetzung von **1** zu $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{C}=\text{NSiMe}_3$ verbunden ist. Diese Isomerisierung, die möglicherweise einen Sonderfall einer Adduktbildung und -spaltung darstellt, kann langsam ablaufende Adduktbildungsreaktionen (z. B. **1** + Aceton oder + Trimethylsilylisocyanat) naturgemäß vollständig unterdrücken.

Der Sachverhalt sei anhand einiger Umsetzungen von **1** mit Kohlenstoff- oder Schwefelverbindungen $\text{X}=\text{C}=\text{Z}$ und $\text{X}=\text{S}=\text{Z}$ ($\text{X}, \text{Z} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$) veranschaulicht:

Unter den Verbindungen des Typs $\text{X}=\text{C}=\text{Z}$ reagieren Kohlendioxid $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ und Schwefel-

kohlenstoff $\text{S}=\text{C}=\text{S}^2$ bei 90°C glatt mit **1** zu Addukten **5** ab, während mit Ausnahme von Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (**4**) Isocyanate $\text{RN}=\text{C}=\text{O}$ bzw. Isothiocyanate $\text{RN}=\text{C}=\text{S}$ bisher mit **1** keine Heterocyclen **5** lieferten. Einige Isocyanate bzw. Isothiocyanate (z. B. PhNCY , nicht dagegen Me_3SiNCY) reagieren mit **1** indes zu Produkten, deren Bildung auf dem Wege über eine Reaktionszwischenstufe **5** zu erklären ist (z. B. entstehen aus **1** und PhNCO bei 100°C

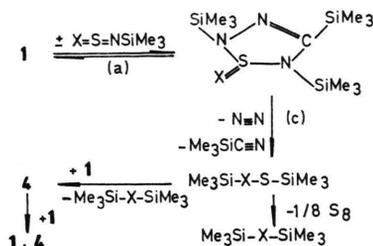
Me_3SiNCO und PhNCNSiMe_3 wohl über einen Aufbau und Abbau von **5**).

Das CS_2 -Addukt thermolysiert ab 150°C quantitativ zu Me_3SiNCS (Spaltungsweg b)². Auch das CO_2 -Addukt zersetzt sich ab 150°C analog zu Me_3SiNCO , darüber hinaus jedoch in CO_2 und $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_3$. Letztere Produkte entstehen möglicherweise auf dem Wege: Adduktspaltung gemäß (a) in CO_2 und **1**, Isomerisierung von **1***. Das Addukt **1** · **4** erwies sich als bis über 180°C stabil.

Unter den Verbindungen des Typs $\text{X}=\text{S}=\text{Z}$ vereinigt sich Schwefeldioxid $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ mit **1** zu einem Addukt **5**, während die Schwefelimide $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{S}=\text{O}$ und $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{S}=\text{N-SiMe}_3$ nicht nachweisbar mit **1** zu Addukten **5** abreagieren (beide Verbindungen liefern aber mit **1** bei höheren Temperaturen Produkte, deren Bildung auf dem Wege über eine Reaktionszwischenstufe **5** erklärbar ist, s. unten). Das im Falle der SO_2 -Adduktbildung bei Raumtemperatur sich einstellende Gleichgewicht $\text{1} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{1} \cdot \text{SO}_2$ liegt bei einem SO_2 -Druck von 1 atm. weitgehend auf der Seite des Addukts. Im Vakuum (0,1 Torr) zerfällt die nur teilweise unzerstet destillierbare, bei Temperaturen unter 0°C haltbare Verbindung wieder in SO_2 und **1**.

Beim Erwärmen einer etherischen Lösung von **1** und Me_3SiNSO bzw. **1** und $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ auf $90\text{--}100^\circ\text{C}$ entstehen $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ (als Isomerisierungsprodukt von **1**), Stickstoff, Me_3SiCN , **4** (in Form eines Addukts mit **1**), Schwefel und darüber hinaus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (Umsetzung mit Me_3SiNSO) bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ (Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$). Die verwickelten Reaktionen verlaufen möglicherweise über – nicht isolierbare – Addukte $\text{1} \cdot \text{XSNSiMe}_3$ ($\text{X} = \text{O}$ bzw. Me_3SiN), die auf dem Wege (c) zerfallen:

* Es wäre allerdings auch ein direkter Übergang des CO_2 -Addukts gemäß $2\text{5} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ denkbar. Ausgeschlossen wurde, daß sich Me_3SiNCO aus $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ und CO_2 bildet.



Dabei spielt die durch Ringspaltung erzeugte Substanz $\text{Me}_3\text{Si-X-S-SiMe}_3$ im Falle der Umsetzung von **1** mit Me_3SiNSO ($\text{X}=\text{O}$) nur die Rolle eines nicht faßbaren Reaktionszwischenprodukts*, während sie im Falle der Umsetzung von **1** mit $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ ($\text{X}=\text{Me}_3\text{SiN}$) in Substanz isoliert werden kann. (Die geforderten Eigenschaften dieser, auch auf anderen Wegen zugänglichen⁶ Schwefelverbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-SSiMe}_3$ (Sulfurierung von **4**, Zerfall in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und Schwefel) wurden in unabhängigen Versuchen überprüft.)

Das wiedergegebene Reaktionsschema beschreibt wohl auch die – über das isolierbare Addukt $1 \cdot \text{SO}_2$ führende – Umsetzung von **1** mit SO_2 bei höheren Temperaturen (80°C), wie aus der Bildung von $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$, N_2 , CO , **4** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ hervorgeht. Darüber hinaus entstehen hier aber untergeordnet (in Anwesenheit von überschüssigem **1** sogar übergeordnet) auch Me_3SiNSO und Me_3SiNCO wohl auf dem Wege (b).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrometer 325,

Massenspektren: Varian MAT CH 7,

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A (alle Angaben gegen $i\text{TMS}$).

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Zu den Umsetzungen von **1** mit Hal_2 und CS_2 vgl. l. c.² Cl_3CSCl stand zur Verfügung. Die Darstellung von Me_2NSCl ⁹, Me_3SiNSO ¹⁰, $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ ¹¹ erfolgte nach Literaturvorschriften. Die Reaktionsprodukte wurden im allgemeinen durch $^1\text{H-NMR}$ - bzw. IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert u. a. gemäß:

* Unter den Silylderivaten möglicher Schwefelsäuren H_2SO_n ($n = 1$ bis 4) ist – abgesehen von oben erwähntem $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}$ – $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_2$ nur bei tiefen Temperaturen metastabil⁷, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_3$ bezüglich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}/\text{SO}_2$ instabil und nicht isolierbar⁸, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SO}_4$ schon lange bekannt⁹.

	$^1\text{H-NMR}$ [Hz]		IR[cm^{-1}] (Doppelbindung)
	Et_2O	C_6H_6	
Me_3SiCl	— 23,0	— 13,0	—
Me_3SiNCO ¹²	— 13,5	+ 6,5	2282
Me_3SiNCS ¹³	— 17,5	+ 9,5	2066
$\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ ¹⁴	— 8,0	— 6,5	2190
PhNCNSiMe_3 ¹⁵	— 15,5	— 3,0	2170
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	— 3,5	— 6,5	—
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$	— 19,0	— 17,5	—
Me_3SiCN ¹⁶	— 19,0	+ 8,5	2192
Me_3SiNSO ¹⁷	— 20,0	— 8,0	1297
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ ¹⁰	— 12,0	— 13,5	—
$\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ ¹¹	— 13,5	— 14,0	1140

Umsetzung von **1** mit Trichlormethansulfenylchlorid

Man tropft eine Lösung von 1,4 g (7,5 mmol) Cl_3CSCl in 10 ml CCl_4 zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,4 g (7,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ in 10 ml CCl_4 . Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels bis $20^\circ\text{C}/10$ Torr bleiben 2,6 g (7,0 mmol; 93% d. Th.) Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α -trichlormethansulfenyl- α -chlorid (**3**; $\text{R} = \text{CCl}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$) als leicht gelb gefärbte Flüssigkeit zurück. Zur Reinigung wird die Verbindung bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert.

Ber. C 25,81 H 4,87 N 7,52,
Gef. C 26,03 H 5,08 N 7,83.

Die massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Masse (^{35}Cl) beträgt 370 (ber. 370,4).

$^1\text{H-NMR}$: — 12,0 Hz (Et_2O),
— 10,6 Hz (C_6H_6);

IR: u. a. 1569 sst ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1005 sst ($\nu\text{N}-\text{N}$), 940 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{Si}_2\text{N}$).

Umsetzung von **1** mit Dimethylaminosulfenylchlorid

Eine gelbe Lösung von 1,0 g (9,0 mmol) Me_2NSCl in 10 ml CCl_4 tropft man zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 1,7 g (9,0 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ in 15 ml CCl_4 . Die fraktionierende Destillation ergibt bis $20^\circ\text{C}/10$ Torr das Lösungsmittel und bei $54-56^\circ\text{C}/\text{HV}$ 1,8 g (6,1 mmol; 68% d. Th.) Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid- α -dimethylaminosulfenyl- α -chlorid (**3**; $\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$; $\text{X} = \text{Cl}$) als leicht gelb gefärbte Flüssigkeit. Zur weiteren Reinigung kann die Verbindung bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert werden.

Ber. C 36,28 H 8,12 N 14,10,
Gef. C 36,75 H 8,29 N 14,08.

Die massenspektrometrisch bestimmte Mol.-Masse (^{35}Cl) beträgt 297 (ber. 297,5).

$^1\text{H-NMR}$: — 9,6 u. — 181 Hz (Et_2O),
— 12,2 u. — 168 Hz (C_6H_6); Flächenverhältnis: 3:1;

IR: u. a. 1559 cm^{-1} st ($\nu\text{C}=\text{N}$).

Umsetzung von 1 mit Schwefeldichlorid und Dischwefeldichlorid

Eine Lösung von 0,76 g (7,4 mmol) SCl_2 bzw. 1,0 g (7,4 mmol) S_2Cl_2 in 10 ml CCl_4 wird zu einer auf -20°C gekühlten Lösung von 2,7 g (14,8 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ in 30 ml CCl_4 getropft. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels bis 20 °C/10 Torr bleiben 3,3 g (7,0 mmol; 93% d. Th.) Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid)- α,α' -thian (**3a**) bzw. 3,6 g (7,1 mmol; 96% d. Th.) Bis(bis(trimethylsilyl)aminoisocyanidchlorid)- α,α' -dithian (**3b**) als leicht gelb gefärbtes Öl zurück. Die Substanzen kristallisieren aus wenig Ether bei -78°C aus.

3a Ber. C 35,34 H 7,63 N 11,78 S 6,74,
Gef. C 34,01 H 7,37 N 11,69 S 7,08.

3b Ber. C 33,11 H 7,15 N 11,03 S 12,63,
Gef. C 33,88 H 7,06 N 10,90 S 12,97.

Die massenspektrometrisch ermittelten Mol.-Massen (^{35}Cl) betragen 474 (**3a**) sowie 506 (**3b**) (ber. 474,8 bzw. 506,9).

(^1H -NMR: **3a**: $-10,6$ Hz (Et_2O),
 $-11,9$ Hz (C_6H_6);

3b: $-9,0$ u. $-11,1$ Hz (Et_2O),
 $-11,0$ u. $-11,8$ Hz (C_6H_6); Flächenverhältnis 1:1; Koaleszenz $+55^\circ\text{C}$;

IR: u. a. **3a**: 1537 u. 1559 cm^{-1} m ($\nu\text{C}=\text{N}$),
3b: 1541 u. 1558 cm^{-1} m ($\nu\text{C}=\text{N}$).

Thermolyse von 3a

Eine Lösung von 2,2 g (4,6 mmol) **3a** in 20 ml Diethylether wird in einem abgeschlossenen Rohr 2 h auf 120°C erhitzt. Durch fraktionierende Destillation erhält man bis 20 °C/10 Torr Diethylether und Me_3SiCl (4,5 mmol) und bei 63–65 °C/Hochvakuum 1,0 g (2,7 mmol, 59% d. Th.) farblos-öliges 2-Chlor-4-trimethylsilyl-5-bis(trimethylsilyl)hydrazono- Δ^1 1.3.4-thiadiazolin, das beim längeren Stehen durchkristallisiert (Schmp. 33–35 °C).

Ber. C 35,99 H 7,41 N 15,26,
Gef. C 35,98 H 7,37 N 15,24.

Die massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Masse (^{35}Cl) beträgt 366 (ber. 366,7).

(^1H -NMR: $-5,5$ u. $-25,1$ Hz (Et_2O),
 $-10,0$ u. $-20,2$ Hz (C_6H_6); Flächenverhältnis: 2:1;

IR: u. a. 1520 u. 1590 cm^{-1} sst ($\nu\text{C}=\text{N}$).

Thermolyse von 3b

Eine Lösung von 2,7 g (5,3 mmol) **3b** in 15 ml Diethylether wird in einem abgeschlossenen Rohr 4 h auf 90°C erhitzt. Dabei fällt ein orangeroter Feststoff aus und es bildet sich Stickstoff (1,6 mmol). Die fraktionierende Destillation ergibt bis 20 °C/10 Torr Diethylether und Me_3SiCl (7,4 mmol) und bei 52–53 °C/ÖV 1,0 g (4,6 mmol) gelbes, flüssiges

Bis(trimethylsilyl)aminoisothiocyanat (**4**) (87% d. Th.). Die Substanz wird bei -78°C aus wenig Ether umkristallisiert. Als Destillationsrückstand verbleibt ein rotbrauner, unlöslicher Feststoff.

Ber. C 38,48 H 8,30 N 12,82 S 14,68,
Gef. C 38,64 H 8,03 N 12,87 S 14,46.

Die massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Masse beträgt 218 (ber. 218,5).

(^1H -NMR: $-15,0$ Hz (Et_2O),
 $-0,5$ Hz (C_6H_6);

IR: u. a. 2065 cm^{-1} sst ($\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{C}=\text{S}$).

Bildung und Thermolyse des Addukts von 1 mit CO₂

Ein abgeschlossenes Bombenrohr, das 4,02 g (21,6 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$, 1,59 g (36,2 mmol) CO_2 und 15 ml Diethylether enthält, wird 18 h auf 90°C erwärmt. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches, das laut ^1H -NMR-Spektrum die Verbindungen $\mathbf{1} \cdot \text{CO}_2$, $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ und Me_3SiNCO im Molverhältnis 17:2:1 enthält, liefert bis 30 °C/ÖV Diethylether, Me_3SiNCO und $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$, bei 60 °C/Hochvakuum 3,1 g (13,4 mmol, 62% d. Th.) farblos-festes 2.4-Bis(trimethylsilyl)- Δ^1 1.3.4-oxadiazolin-5-on ($\mathbf{1} \cdot \text{CO}_2$). Die Verbindung läßt sich durch Umkristallisieren aus wenig Ether bei -78°C reinigen (Schmp. 30–32 °C).

Ber. C 41,70 H 7,87 N 12,16,
Gef. C 42,88 H 7,72 N 12,12.

Die massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Masse beträgt 230 (ber. 230,4).

(^1H -NMR: $-17,8$ u. $-23,3$ Hz (Et_2O),
 $-5,2$ u. $-19,7$ Hz (C_6H_6);
Flächenverhältnis: 1:1;

IR: u. a. 1766 cm^{-1} sst ($\nu\text{C}=\text{O}$).

72-stündiges Erhitzen einer etherischen Lösung des bis 150°C thermostabilen Addukts $\mathbf{1} \cdot \text{CO}_2$ im Bombenrohr auf 180°C führt zur vollständigen Verbindungszersetzung. Es entstehen Me_3SiNCO und $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ im Molverhältnis 4:1 (^1H -NMR-spektroskopischer Nachweis) sowie CO_2 (qualitativer Nachweis mit Barytwasser).

Bildung des Addukts von 1 mit (Me₃Si)₂NNCS

1,34 g (7,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ und 1,57 g (7,2 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNCS}$ in 20 ml Benzol setzen sich – laut ^1H -NMR-Spektrum – bei Raumtemperatur innerhalb 1 h etwa zur Hälfte, innerhalb 24 h vollständig um. Die fraktionierende Destillation liefert bis 20 °C/10 Torr das Lösungsmittel und bei 80 °C/Hochvakuum 2,3 g (5,7 mmol, 78% d. Th.) 1.3-Bis(trimethylsilyl)-4-bis(trimethylsilyl)amino- Δ^1 1.2.4-triazolin-5-thion (**1** · **4**) als gelbes, bis mindestens 180°C thermostabiles Öl.

Ber. C 41,53 H 8,96 N 13,84,
Gef. C 41,73 H 8,62 N 13,85.

Die massenspektrometrisch bestimmte Mol.-Masse beträgt 404 (ber. 404,9).

(¹H-NMR: — 6,0; — 24,5 u. — 26,3 Hz (Et₂O);
— 16,2; — 20,6 u. — 27,2 Hz (C₆H₆);
Flächenverhältnis: 2 : 1 : 1.)

Umsetzung von 1 mit Schwefel

1,3 g (7,0 mmol) (Me₃Si)₂NNC werden mit Schwefel (im Überschuß) 15 h auf 90 °C erwärmt. Die fraktionierende Destillation der Reaktionsprodukte ergibt bis 20 °C/0,1 Torr Me₃SiNCNSiMe₃ (1,1 mmol), daneben wenig Me₃SiSSiMe₃ und Me₃SiNCS und bei 80 °C/HV das Addukt 1 · 4 (2,6 mmol; 74% d. Th.) als gelbes Öl (Charakterisierung s. oben).

Umsetzung von 1 mit PhNCO

22-stündiges Erhitzen einer etherischen Lösung von (Me₃Si)₂NNC und PhNCO im Molverhältnis 1 : 1 auf 105 °C führt zu einem Reaktionsgemisch, das laut ¹H-NMR-Spektrum Me₃SiNCO, PhNCNSiMe₃ und Me₃SiNCNSiMe₃ im Molverhältnis 1 : 1 : 0,3 enthält. Die fraktionierende Destillation liefert bis 30 °C/10 Torr Ether und Me₃SiNCO und bei 30 °C/HV PhNCNSiMe₃ neben etwas Me₃SiNCNSiMe₃.

Bildung des Addukts von 1 mit SO₂

3,0 g (16,1 mmol) (Me₃Si)₂NNC werden bei + 20 °C in einer SO₂-Atmosphäre (1 atm) 1 h gerührt. Das entstandene gelbe Öl wird bei — 78 °C aus wenig Ether umkristallisiert. Wegen der Zersetzlichkeit des Produkts kondensiert man das Lösungsmittel bei — 40 °C/0,1 Torr ab. Man erhält 2,6 g (10,4 mmol; 65% d. Th.) farblos-flüssiges 3,5-Bis(trimethylsilyl)-1-oxa-2-thia-3,4-diazolin-2-on (1 · SO₂).

Ber. C 33,57 H 7,24 N 11,18,
Gef. C 34,78 H 7,60 N 11,26.

(¹H-NMR: — 19,3 u. — 22,6 Hz (Et₂O),
— 9,7 u. — 17,8 Hz (C₆H₆);
Flächenverhältnis: 1 : 1.)

Anmerkungen: Leitet man SO₂ durch eine etherische (Me₃Si)₂NNC-Lösung, so beobachtet man keine Adduktbildung. Ein Addukt entsteht erst, wenn man mit SO₂-Überdruck arbeitet.

Am ziehenden Hockvakuum läßt sich das Addukt 1 · SO₂ nur zum Teil unzersetzt (23%) neben (Me₃Si)₂NNC (68%) und (Me₃Si)₂O (8%) in eine auf — 78 °C gekühlte Vorlage kondensieren. In einer nachgeschalteten, auf — 196 °C gekühlten Falle findet man SO₂.

Umsetzung von 1 mit SO₂ bei höherer Temperatur (Thermolyse des Addukts 1 · SO₂)

Eine Lösung von je 6,4 mmol (äquimolaren Mengen) (Me₃Si)₂NNC und SO₂ bzw. von 1,6 g (6,4 mmol) (Me₃Si)₂NNC · SO₂ in 8 ml Ether wird in einem ab-

geschlossenen Rohr (25 ml Volumen) 5 h auf 80 °C erhitzt. Dabei bilden sich 4,8 mmol Gas (N₂, CO (Nachweis IR-spektroskopisch)) und laut ¹H-NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung Me₃SiNCNSiMe₃ (0,3 mmol), (Me₃Si)₂NNCS (1,5 mmol), (Me₃Si)₂O (2,2 mmol), Me₃SiNCO (0,5 mmol), Me₃SiNSO (0,5 mmol) sowie eine in (Me₃Si)₂O und andere Produkte (SO₂?) zerfallende, noch nicht identifizierte Substanz. Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemischs ergibt bis 20 °C/10 Torr überschüssiges SO₂, (Me₃Si)₂O (3,6 mmol), Me₃SiNCO (0,5 mmol) und Me₃SiNSO (0,5 mmol), bis 50 °C/ÖV (Me₃Si)₂NNCS (1,3 mmol) und Me₃SiNCNSiMe₃ (0,2 mmol). Es verbleibt ein orangeroter Feststoff (u. a. Schwefel).

Ein entsprechendes Ergebnis liefert der Umsatz von (Me₃Si)₂NNC mit einem *Überschuß* an SO₂ (Thermolyse von 1 · SO₂ unter SO₂-Überdruck). Es fällt jedoch auf, daß die Thermolysereaktion schneller abläuft und daß das ¹H-NMR-Signalfächenverhältnis der Me₃Si-Protonen von ((Me₃Si)₂O) : ((Me₃Si)₂NNCS + Me₃SiNCNSiMe₃): (unbekannte Substanz) nahezu 1 : 1 : 1 ist.

Setzt man demgegenüber 12,0 mmol (Me₃Si)₂NNC mit 4,0 mmol — also einem *Unterschuß* an — SO₂ in 15 ml Ether in einem abgeschlossenen Rohr 15 h bei 80 °C um (Thermolyse von 1 · SO₂ in Anwesenheit von 1), so erhält man neben 3,4 mmol Gas (N₂, CO), Me₃SiNCNSiMe₃ (0,7 mmol), (Me₃Si)₂NNCS (2,1 mmol; in Form eines Addukts mit 1) und (Me₃Si)₂O (3,6 mmol) erstaunlich viel Me₃SiNCO (3,2 mmol) und Me₃SiNSO (1,1 mmol) und zusätzlich Me₃SiCN (2,1 mmol; offensichtlich aus der Reaktion von gebildeten 2,1 mmol Me₃SiNSO mit 1, vgl. unten).

Umsetzung von 1 mit Me₃SiN=S=O

Eine Lösung von 3,9 g (21,0 mmol) (Me₃Si)₂NNC und 0,95 g (7,0 mmol) Me₃SiNSO in 20 ml Diethylether wird in einem abgeschlossenen Rohr 4 h auf 90 °C erwärmt. 6,1 mmol Stickstoff entstehen. Die fraktionierende Destillation der Reaktionsprodukte ergibt bis 30 °C/HV Diethylether, Me₃SiNSO (0,5 mmol), Me₃SiCN (6,0 mmol), (Me₃Si)₂O (6,1 mmol) und Me₃SiNCNSiMe₃ (2,3 mmol), bei 80 °C/HV 1,9 g (4,7 mmol; 67% d. Th.) gelbes Addukt 1 · 4 (Charakterisierung s. oben).

Umsetzung von 1 mit Me₃SiN=S=NSiMe₃

Eine Lösung von 1,9 g (10,2 mmol) (Me₃Si)₂NNC und 2,1 g (10,2 mmol) Me₃SiNSNSiMe₃ in 15 ml Diethylether wird in einem abgeschmolzenen Rohr 12 h auf 100 °C erhitzt. Es entstehen 2,9 mmol Stickstoff. Die fraktionierende Destillation ergibt bis 20 °C/10 Torr Ether und Me₃SiCN (3,0 mmol), bis 50 °C/0,1 Torr ein Gemisch von Tris(trimethylsilyl)thiohydroxylamin (Me₃Si)₂NSSiMe₃ (1,4 mmol), (Me₃Si)₃N (1,7 mmol), Me₃SiNSNSiMe₃ (6,3 mmol) und Me₃SiNCNSiMe₃ (3,1 mmol), bei 80 °C/HV gel-

bes Addukt **1** · **4** (1,7 mmol; Charakterisierung s. oben). $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSSiMe}_3$ wurde unabhängig synthetisiert⁶:

Ber. C 40,70 H 10,25 N 5,27 S 12,07,
Gef. C 41,19 H 10,19 N 5,39 S 12,13.

Die massenspektrometrisch ermittelte Mol.-Masse beträgt 265 (ber. 265,6).

(¹H-NMR: —10,6 u. —16,6 Hz (Et_2O),
—15,6 u. —13,3 Hz (C_6H_6);
Flächenverhältnis: 2 : 1.)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für großzügige Unterstützung der beschriebenen Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln.

- ¹ 6. Mitteilung: L. c.². Zugleich 41. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 40. Mitteilung: N. WIBERG und G. PREINER, *Angew. Chem.* **89**, 343 [1977].
- ² N. WIBERG und G. HÜBLER, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1317 [1976].
- ³ O. J. SCHERER und M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.* **20b**, 1009 [1965].
- ⁴ H. BREDERECK, B. FÖHLISCH und K. WALZ, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 92 [1965]; **688**, 93 [1965]; I. HAGEDORN und U. EHOLZER, *Angew. Chem.* **74**, 499 [1962].
- ⁵ E. MÜLLER, R. BEUTLER und B. ZECH, *Liebigs Ann. Chem.* **719**, 72 [1968].
- ⁶ N. WIBERG und G. HÜBLER, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁷ N. WIBERG, *Angew. Chem.* **83**, 379 [1971].
- ⁸ W. I. PATNODE und F. C. SCHMIDT, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2272 [1945]; L. H. SOMMER, E. W. PIETRUSZA, G. T. KERR und F. C. WHITEMORE, *ibid.* **68**, 156 [1946].
- ⁹ W. H. MUELLER und P. E. BUTLER, *J. Org. Chem.* **33**, 2111 [1968].
- ¹⁰ O. J. SCHERER und P. HORNIG, *Angew. Chem.* **78**, 776 [1966].
- ¹¹ O. J. SCHERER und R. WIES, *Z. Naturforsch.* **25b**, 1486 [1970].
- ¹² R. G. NEVILLE und J. J. MCGEE, *Inorg. Syn.* **8**, 23 [1966].
- ¹³ R. G. NEVILLE und J. J. MCGEE, *Inorg. Syn.* **8**, 27 [1966].
- ¹⁴ U. WANNAGAT und J. PUMP, *Angew. Chem.* **74**, 117 [1962].
- ¹⁵ K. ITOH, M. OKAMURA und Y. ISHII, *J. Organometal. Chem.* **65**, 327 [1974].
- ¹⁶ J. J. MCBRIDE, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5247 [1952].
- ¹⁷ C. R. KRÜGER und H. NIEDERPRÜM, *Inorg. Syn.* **8**, 15 [1966].