

# Reaktionen mit N,N-Bis(trimethylstannyl)trifluormethansulfonamid und die Röntgenstrukturanalyse eines zwölfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringes

Reactions with N,N-Bis(trimethylstannyl)trifluoromethanesulfonamide  
and the X-ray Structure of a Twelve-Membered Sulfur-Nitrogen-Ring

Herbert W. Roesky\* und Manfred Diehl

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main, Niederurseler Hang,  
D-6000 Frankfurt/Main 50

und

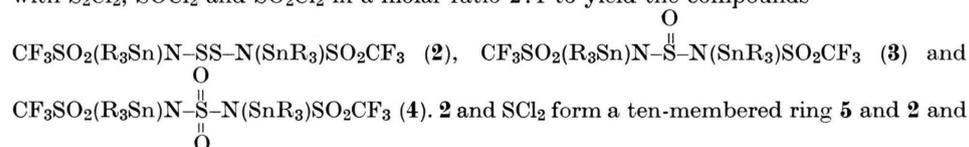
Bernt Krebs und Michael Hein

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

Z. Naturforsch. **34b**, 814–821 (1979); eingegangen am 15. Februar 1979

Trifluoromethyl Derivatives, Tin Organic Compounds

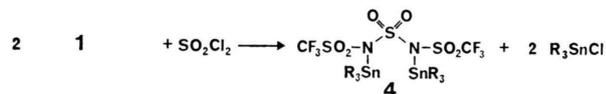
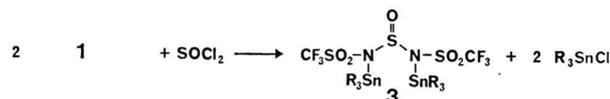
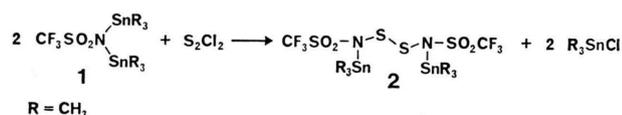
The title compound N,N-bis(trimethylstannyl)trifluoromethanesulfonamide (**1**) reacts with S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in a molar ratio 2:1 to yield the compounds



S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a twelve-membered ring **6**. These are the largest neutral sulfur-nitrogen rings of coordination number two at the sulfur atoms known to date. **3** reacts with SOCl<sub>2</sub> under migration of a methyl group from the tin to a sulfur atom to yield CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>(R<sub>3</sub>Sn)NS(CH<sub>3</sub>)NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (**7**).

**2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-bis(trifluoromethylsulfonyl)cyclodisilazan** and **7** are formed by the reaction of **3** with R<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>. The analogous four-membered germanium compound **8** is obtained from **1** and R<sub>2</sub>GeCl<sub>2</sub>. While the pyrolysis of **1** yields only the six-membered cyclotristannazan **9**, the six-membered germanium analog is only formed in minor amounts. By treating **9** with R<sub>3</sub>SiCl the ring is decomposed to give **10**. A six-membered ring is formed from the reaction of **1** with ClR<sub>2</sub>SiOSiR<sub>2</sub>Cl **11**. The structure of **6** is discussed in detail. **6** crystallizes in the monoclinic space group C2/c with *a* = 24.408(5), *b* = 7.377(2), *c* = 16.715(3) Å, β = 117.16(3)° and *Z* = 4. It has a chair conformation which is different from the isoelectronic S<sub>12</sub>-structure.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Einfluß von elektronenziehenden Substituenten auf die Stabilität von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen sind wir für weitere Synthesen vom N,N-Bis(trimethylstannyl)trifluormethansulfonylamid (**1**) ausgegangen, weil diese Verbindung relativ leicht zugänglich ist [1]. Bereits bei der Reaktion von **1** mit Schwefeldichlorid konnten wir zeigen, daß dabei ein symmetrisch substituiertes metallorganisches Schwefel(II)-diamid entsteht [6]. Diese Reaktion haben wir jetzt auf S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> übertragen. Durch eine 2:1-Umsetzung kann man das Dischwefeldiamid (**2**), das Schwefeloxiddiamid (**3**) und das Schwefeldioxyddiamid (**4**) isolieren.



**3** kann auch aus **1** und CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NSO in Methylendichlorid hergestellt werden. Dabei wandert eine R<sub>3</sub>Sn-Gruppe von **1** zum Stickstoffatom des Sulfinylamins. Dieser Syntheseweg hat gegenüber der

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

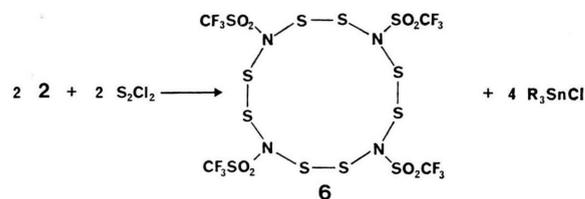
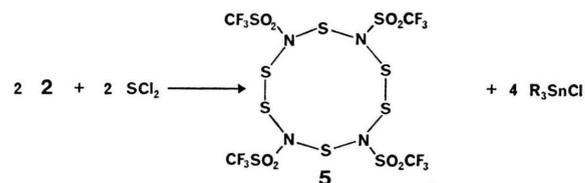
Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  den Vorteil, daß man kein Trimethylzinnchlorid abtrennen muß. **3** ist ein in Methylchlorid unlöslicher weißer Festkörper. Beim Versuch, die Verbindung aus Tetrahydrofuran umzukristallisieren, zersetzt sie sich wieder in die Ausgangsverbindungen. Ohne Lösungsmittel beginnt eine merkliche Zersetzung erst ab  $91^\circ\text{C}$ .

Versuche zur Darstellung symmetrischer Schwefeloxiddiamide sind schon öfter unternommen worden, jedoch ließen sich in der Regel nur Umlagerungs- oder Zersetzungsprodukte nachweisen. Scherer und Schmitt [2] konnten  $(\text{CH}_3\text{CONSiR}_3)_2\text{S}=\text{O}$  bei tiefen Temperaturen als Zwischenprodukt nachweisen. Diese Verbindung zersetzt sich bereits oberhalb von  $-5^\circ\text{C}$ . Appel und Montenarh [3] erhielten als Zersetzungsprodukte nur Sulfinylimin und disubstituiertes Amid.

Im Gegensatz zu **3** läßt sich **2** durch Umkristallisieren aus Benzol oder Methylchlorid reinigen und **4** wird durch Sublimation im Vakuum in reiner Form erhalten.

### Ringschlußreaktionen

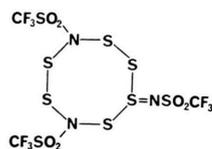
Es war naheliegend, die schwefelüberbrückten Diamide **2–4** für Ringschlußreaktionen einzusetzen. Dazu haben wir **2** mit  $\text{SCl}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  im Molverhältnis 1:1 umgesetzt [4].



Die Reaktion mit  $\text{SCl}_2$  ergibt einen zehngliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ring **5**, der durch Umkristallisieren aus Methylchlorid oder Chloroform in reiner Form erhalten werden kann. **5** fiel in Form watterartiger Kristalle an, die nicht für Einkristalluntersuchungen geeignet waren.

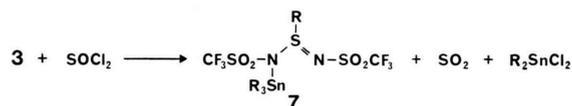
Bei der Reaktion von **2** mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  entsteht zunächst ein Produktgemisch der Zusammensetzung

$(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSS})_n$ . Durch Sublimation bis  $140^\circ\text{C}$  Ölbadtemperatur läßt sich das Gemisch in zwei Fraktionen trennen. Aus dem nicht sublimierbaren Rückstand erhält man durch Extraktion mit Methylchlorid den zwölfgliedrigen Ring **6**. Das Sublimat enthält die trimere Verbindung  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSS})_3$ , die massenspektroskopisch nachgewiesen wurde. Während **5** und **6** im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal ergeben, beobachtet man für das Sublimat zwei Signale im Intensitätsverhältnis 2:1. Das Signalverhältnis ändert sich auch nicht, nachdem mehrfach aus Methylchlorid umkristallisiert worden ist und bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Auch diese Verbindung liegt watterartig vor, und die Löslichkeit in Methylchlorid oder einem anderen Lösungsmittel reicht nicht aus für die Bestimmung des Molekulargewichts. Entweder handelt es sich demnach um zwei nicht trennbare Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSS})_n$  oder es entstehen Derivate mit kleineren Ringen und exocyclischen  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}$ -Gruppen. Eine Verbindung beispielsweise mit folgendem Aufbau könnte das Massen- und auch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erklären.



Versuche, Beispiele dieser Verbindungsklasse gezielt darzustellen, sind im Gange. **5** und **6** sind neben dem bereits bekannten  $\text{S}_5\text{N}_5^+$  die ersten zehnen- und zwölfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ringe mit Schwefel der Koordinationszahl 2 [5].

Anders verhält sich **3**. Die Reaktion mit reaktiven Dichlorverbindungen führt zu einem Methylsulfinamidin (**7**).



**7** und  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSiR}_2)_2$  sind bereits bekannt [6, 7]. Sie konnten auf anderem Wege hergestellt werden.  $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSiR}_2)_2$  ist überraschend kinetisch stabil. Gegen Wasser ist es weitgehend hydrolysebeständig.



Tab. I. (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: Atomkoordinaten ( $\cdot 10^5$ ) und Temperaturparameter.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
S1	16174(4)	2593(11)	33401(5)	4,26(4)	2,64(3)	2,31(3)	−0,57(3)	1,30(3)	−0,32(3)
S2	24510(4)	28514(12)	30479(5)	3,53(4)	3,32(4)	2,37(3)	−0,38(3)	1,37(3)	−0,36(3)
S3	31705(4)	26656(11)	42784(5)	3,10(4)	2,54(3)	3,10(3)	0,16(3)	1,09(3)	−0,22(3)
S4	28570(4)	53393(11)	53588(5)	3,48(4)	2,89(3)	2,82(3)	0,57(3)	1,61(3)	0,58(3)
S5	13986(4)	41697(12)	32708(5)	3,69(4)	3,05(4)	2,23(3)	0,68(3)	0,88(3)	0,01(3)
S6	36089(4)	64098(12)	44960(5)	3,59(4)	3,16(4)	2,73(3)	−0,68(3)	1,48(3)	−0,06(3)
O1	17616(12)	57589(33)	34648(17)	5,53(13)	2,85(11)	5,11(13)	0,20(10)	1,58(11)	−0,61(9)
O2	10873(12)	36283(38)	37649(16)	5,52(13)	5,89(15)	3,86(11)	1,52(11)	2,97(10)	0,83(10)
O3	33307(14)	80907(34)	44902(19)	6,78(16)	2,97(11)	7,38(16)	−0,02(10)	4,29(14)	0,90(11)
O4	36972(12)	58153(36)	37592(15)	5,90(14)	4,97(13)	3,19(10)	−1,38(11)	2,67(10)	−0,39(9)
N1	18061(11)	24483(33)	32008(16)	3,18(11)	2,50(11)	2,45(10)	0,05(9)	1,10(9)	−0,03(8)
N2	32619(11)	47716(35)	47719(16)	3,31(12)	2,84(11)	2,48(10)	−0,30(9)	1,41(9)	−0,06(9)
C1	7941(19)	44739(62)	21100(24)	4,66(19)	5,93(23)	2,93(15)	2,03(18)	1,17(14)	0,44(15)
C2	43756(19)	64657(69)	54503(26)	4,05(19)	7,64(28)	3,50(17)	−2,02(20)	1,40(14)	−0,73(18)
F1	4548(13)	58585(43)	21118(16)	8,20(16)	10,38(20)	4,50(11)	6,33(16)	1,52(11)	0,92(12)
F2	4577(11)	30201(42)	18222(16)	4,48(11)	9,78(19)	5,18(12)	−1,03(12)	0,28(9)	−1,85(13)
F3	10390(12)	48336(35)	15751(14)	8,46(15)	7,16(15)	3,46(10)	2,03(12)	2,99(11)	1,47(9)
F4	46296(12)	48644(52)	55856(20)	4,79(14)	11,30(23)	7,69(17)	2,49(14)	1,25(12)	1,82(16)
F5	47155(12)	76147(47)	52863(17)	6,12(13)	13,92(25)	5,55(13)	−5,99(15)	2,52(11)	−1,38(14)
F6	43414(12)	69677(42)	61868(15)	6,60(13)	11,48(20)	3,55(10)	−3,91(14)	2,10(10)	−2,43(12)

Temperaturfaktor:  $\exp[-0,25(B_{11}a^{*2}h^2 + B_{22}b^{*2}k^2 + B_{33}c^{*2}l^2 + 2B_{12}a^*b^*hk + 2B_{13}a^*c^*hl + 2B_{23}b^*c^*kl)]$ .

den Achtringen des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · FSO<sub>2</sub>NCO (1,684(3) und 1,670(3) Å) [9] oder des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub> (1,688(4) und 1,668(4) Å) [10]. Sie erreichen damit fast die als Einfachbindungen anzusehenden Werte von 1,771(1) Å in der Sulfaminsäure [11] oder von 1,749(4) Å für die exocyclische S–N-Bindung im S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> · SO<sub>3</sub> [10]. Etwas stärkere  $\pi$ -Anteile sind in **6** für die exocyclischen S–N-Bindungen (Mittelwert 1,654(3) Å) zu postulieren. Die Umgebungen von N1 und N2 sind nicht ganz planar: N1 liegt um

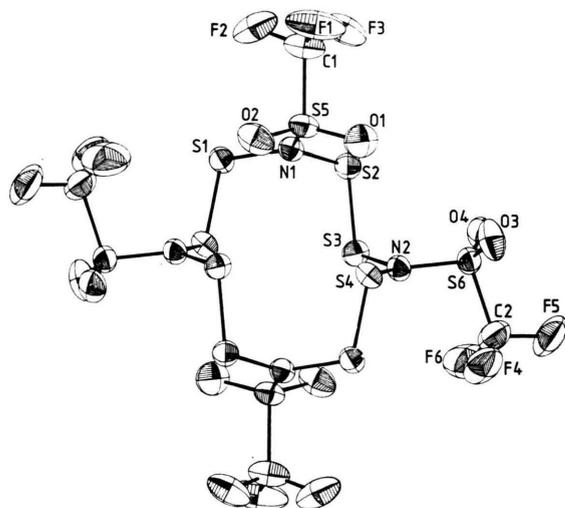


Abb. 1. (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-Molekül in der Kristallstruktur mit Atombezeichnungen und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit).

Tab. II. (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>)<sub>4</sub>: Interatomare Abstände und Valenzwinkel im Molekül.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
S1 – S4'	2,006(1)	S4 – S1 – N1	105,9(1)
S2 – S3	2,009(1)	S3 – S2 – N1	105,4(1)
S1 – N1	1,724(3)	S2 – S3 – N2	106,9(1)
S2 – N1	1,732(3)	S1 – S4 – N2	108,2(1)
S3 – N2	1,725(3)	S1 – N1 – S2	119,9(2)
S4 – N2	1,732(3)	S1 – N1 – S5	120,3(2)
S5 – O1	1,415(3)	S2 – N1 – S5	119,8(2)
S5 – O2	1,411(3)	S3 – N2 – S4	120,4(2)
S6 – O3	1,412(3)	S3 – N2 – S6	119,7(2)
S6 – O4	1,413(3)	S4 – N2 – S6	118,5(2)
S5 – N1	1,650(3)	N1 – S5 – O1	108,6(2)
S6 – N2	1,657(3)	N1 – S5 – O2	109,1(2)
S5 – C1	1,838(4)	N1 – S5 – C1	103,8(2)
S6 – C2	1,823(4)	O1 – S5 – O2	123,3(2)
C1 – F1	1,316(5)	O1 – S5 – C1	104,9(2)
C1 – F2	1,302(5)	O2 – S5 – C1	105,4(2)
C1 – F3	1,310(5)	N2 – S6 – O3	109,7(2)
C2 – F4	1,305(6)	N2 – S6 – O4	108,5(2)
C2 – F5	1,300(6)	N2 – S6 – C2	102,9(2)
C2 – F6	1,324(5)	O3 – S6 – O4	122,1(2)
		O3 – S6 – C2	106,5(2)
		O4 – S6 – C2	105,4(2)
		S5 – C1 – F1	107,2(3)
		S5 – C1 – F2	110,9(3)
		S5 – C1 – F3	110,4(4)
		F1 – C1 – F2	110,4(4)
		F1 – C1 – F3	109,2(4)
		F2 – C1 – F3	108,8(4)
		S6 – C2 – F4	110,4(3)
		S6 – C2 – F5	109,2(3)
		S6 – C2 – F6	110,2(3)
		F4 – C2 – F5	109,2(4)
		F4 – C2 – F6	108,6(4)
		F5 – C2 – C6	109,3(4)

0,03 Å, N2 sogar um 0,10 Å außerhalb der Ebene durch die umgebenden Schwefelatome. Alle S–N–S-Bindungswinkel liegen nahe am  $sp^2$ -Idealwert von  $120^\circ$ . Die S–S-Bindungen im Ring sind mit 2,008(1) Å (Mw.) signifikant kürzer als z. B. in den Modifikationen des elementaren Schwefels ( $S_8$ : 2,048(2) Å [12]); dies deutet auf eine geringere Elektronendichte durch Substituenteneinflüsse und auf geringe Elektronenpaar-Abstoßung hin (vgl. z. B. [13]).

Von besonderem Interesse ist die Konformation des sesselförmigen  $S_8N_4$ -Zwölfkings. Sie ist gekennzeichnet durch eine *trans*-Stellung der an die S3–N2–S4-Gruppierung angrenzenden S2–S3- und S4–S1'-Bindungen im Gegensatz zur *cis*-Stellung der Bindungen S1–S4' und S2–S3 in bezug auf die S1–N1–S2-Gruppe. Die Ringkonformation stellt eine verzerrte Variante der regelmäßig alternierenden *cis-trans*-Anordnung des  $S_{12}$ -Ringes dar [13, 14]. Die Folge der Torsionswinkel, die sich auf die Atombezeichnungen von Abb. 1 bezieht, ist:

$S4'-S1-N1-S2 + 83,9^\circ$ ;  $S1-N1-S2-S3 - 79,9^\circ$ ;  
 $N1-S2-S3-N2 - 85,9^\circ$ ;  $S2-S3-N2-S4 + 86,0^\circ$ ;  
 $S3-N2-S4-S1' + 94,0^\circ$  und  $N2-S4-S1'-N1' - 91,3^\circ$ . Alle Winkel liegen offenbar im Bereich der günstigsten Abstoßungsverhältnisse der freien Elektronenpaare an den S-Atomen.

### Experimentelles

Geräte und allgemeine Versuchsbedingungen sind unter [1] beschrieben.

#### *N,N'*-Dithiobis[*N*-(trifluormethylsulfonyl)-*N*-trimethylstannyl]amin] (2)

Zu einer Suspension von 4,8 g (0,01 mol) **1** in 30 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man langsam unter Rühren 0,7 g (0,005 mol)  $S_2Cl_2$ , in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Man rührt anschließend noch *ca.* 15 h, wobei eine klare, blaßgelbe Lösung entsteht. Man zieht das Lösungsmittel und das entstandene  $R_3SnCl$  im Ölpumpenvakuum ab und kristallisiert aus  $CH_2Cl_2$  um. Ausbeute: 2,5 g (72%).

$C_8H_{18}F_6N_2O_4S_4Sn_2$  (685,86), Schmp.: 165 bis 167 °C (Zers.).

Ber. C 13,99 H 2,65 F 16,62 N 4,08 S 18,70,  
 Gef. C 14,0 H 2,8 F 16,8 N 4,1 S 18,8.

$^1H$ -NMR:  $\delta = 0,72$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ),  $J(^1H-^{117}Sn) = 55$  Hz,  $J(^1H-^{119}Sn) = 58$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 75,9$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

IR: 3030 s, 2960 s, 1358 sst, 1225 sst, 1215 sst, 1190 sst, 1137 sst, 930 st, 910 sst, 782 sst, 765 sst ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 688 M, 2%, 165  $R_3Sn$ , 100%.

#### *N,N'*-Thionyl-bis[*N*-(trifluormethylsulfonyl)-*N*-(trimethylstannyl)amin] (3)

Zu 4,8 g (0,01 mol) **1**, in 30 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert, tropft man unter Rühren eine Lösung von 2 g (0,01 mol)  $CF_3SO_2NSO$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Es entsteht eine klare Lösung, aus der das weiße Reaktionsprodukt quantitativ ausfällt. Man filtriert und wäscht zweimal mit wenig  $CH_2Cl_2$ . Ausbeute: 5,7 g (100%).

Zu 4,8 g (0,01 mol) **1**, in 30 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert, tropft man unter Rühren eine Lösung von 0,6 g (0,005 mol)  $SOCl_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3 h, filtriert und wäscht das Produkt mehrmals mit warmem  $CH_2Cl_2$ . Ausbeute: 5,4 g (95%).

$C_8H_{18}F_6N_2O_5S_3Sn_2$  (669,80), Schmp. 91 °C (Zers.).  
 Ber. C 14,35 H 2,71 F 17,02 N 4,18 S 14,36 Sn 35,44,  
 Gef. C 14,7 H 2,7 F 16,5 N 4,2 S 14,0 Sn 35,1.  
 $^1H$ -NMR:  $\delta = 0,67$  ppm (THF),  $J(^1H-^{117}Sn) = 63$  Hz  
 $J(^1H-^{119}Sn) = 65,5$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 79,1$  ppm (THF).

IR: 3030 s, 2940 s, 1384 sst, 1290 sst, 1238 st, 1225 sst, 1218 sst, 1202 sst, 1149 sst, 1044 sst, 985 sst, 835 sst, 853 m, 810 st, 790 st, 775 m, 760 m, 698 s ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) Das Massenspektrum zeigt keinen Molekülpeak. Es besteht bereits bei 15 °C aus einer Überlagerung der Eduktspektren.

#### *N,N'*-Sulfonylbis[*N*-(trifluormethylsulfonyl)-*N*-(trimethylstannyl)amin] (4)

Zu einer Suspension von 4,8 g (0,01 mol) **1** in 30 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man langsam 0,7 g (0,005 mol)  $SO_2Cl_2$ , in 20 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Nach beendeter Zugabe kocht man noch 7 h unter Rückfluß. Man zieht das Lösungsmittel und das entstandene  $R_3SnCl$  im Ölpumpenvakuum ab und sublimiert bei 55 °C/0,03 Torr. Ausbeute: 1,6 g (23%).

$C_8H_{18}F_6N_2O_6S_3Sn_2$  (685,80), Schmp. 102,5 °C.

Ber. C 14,01 H 2,65 F 16,62 N 4,08 Sn 34,61,  
 Gef. C 13,9 H 2,7 F 16,4 N 4,1 Sn 35,0.

$^1H$ -NMR:  $\delta = 74,6$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ),  $J(^1H-^{117}Sn) = 56,5$  Hz,  $J(^1H-^{119}Sn) = 59$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 74,6$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

IR: 3040 s, 2970 s, 1357 st, 1222 st, 1219 st, 1195 sst, 1142 st, 973 st, 786 st, 767 st ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 323  $SnSO_2NHSO_2CF_3$  oder  $R_3Sn(SO_2)_2CF_3$ , 25%, 165  $R_3Sn$ , 100%.

#### 1.3.6.8-Tetrakis(*N*-trifluormethylsulfonyl)-

#### 1.3.6.8-tetraaza-2.4.5.7.9.10-hexathia-cyclodecan (5)

Zu 6,8 g (0,01 mol) **2**, in 30 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert, tropft man eine Lösung von 1,0 g (0,01 mol)  $SCl_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach beendeter Zugabe rührt man noch 15 h bei RT, filtriert und kristallisiert das Produkt aus  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  um. Ausbeute: 2 g (50%).

$C_4F_{12}N_4O_8S_{10}$  (780,68), Schmp. 198 °C (Zers.).

Ber. C 6,15 F 29,20 N 7,18 S 41,07,

Gef. C 6,0 F 28,4 N 7,1 S 42,0.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 71,9$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

IR: 1413 sst, 1405 sst, 1388 m, 1346 s, 1335 s, 1302 s, 1242 st, 1230 sst, 1213 sst, 1137 sst, 1100 m, 848 sst, 819 sst, 779 m ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 711 M-CF<sub>3</sub>, 1%, 211 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, 1%, 64 SO<sub>2</sub>, 100%.

*1.4.7.10-Tetrakis(N-trifluormethylsulfonyl)-1.4.7.10-tetra-aza-2.3.5.6.8.9.11.12-octa-thia-cyclododecan* (6)

Zu einer Suspension von 4,8 g (0,01 mol) **1** in 30 ml  $CH_2Cl_2$  tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 1,4 g (0,01 mol)  $S_2Cl_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Es fällt zuerst als Zwischenprodukt (**11**) aus, das sich bei weiterer Zugabe von  $S_2Cl_2$  wieder löst. Nach beendeter Zugabe rührt man über Nacht, wobei ein Produktgemisch  $(CF_3SO_2NS_2)_n$  ausfällt. Man zieht das Lösungsmittel und das entstandene  $R_3SnCl$  im Ölpumpenvakuum ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und sublimiert bis 140 °C die kleineren Ringe ab. Den Sublimationsrückstand extrahiert man mit  $CH_2Cl_2$  und kristallisiert anschließend aus dem gleichen Lösungsmittel um. Ausbeute: 0,68 g (32%).

$C_4F_{12}N_4O_8S_{12}$  (844,88), Zersetzung: 213–215 °C.

Ber. C 5,69 H 0,0 F 26,98 N 6,63 S 45,55,

Gef. C 5,5 H 0,0 F 26,9 N 6,7 S 44,7.

$^{11}F$ -NMR:  $\delta = 79,2$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

IR: 1415 sst, 1408 sst, 1390 m, 1243 st, 1233 sst, 1217 sst, 1138 sst, 1101 s, 849 st, 820 sst, 779 m ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 844 M, 1%, 211 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, 2%, 78 S<sub>2</sub>N, 100%, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NSS)<sub>3</sub>

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 72,0$  und  $72,9$  ppm, Integration 2:1.

IR: 1430 m, 1414 m, 1380 m, 1242 st, 1234 sst, 1219 st, 1141 st, 1136 sst, 850 m, 826 m, 815 m, 772 s ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 633 M, 1%, 211 CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>NSS, 3%, 78 S<sub>2</sub>N, 94%, 46 NS, 100%.

*N,N'-Bis(N-trifluormethylsulfonyl)-N-(trimethylstannyl)-methylsulfonamidin* (7)

Zu einer Suspension von 3,4 g (0,01 mol) **3**, in 30 ml  $CH_2Cl_2$ , tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 1,2 g (0,01 mol)  $SOCl_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach beendeter Zugabe rührt man noch 5 h, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab, sublimiert das entstandene  $R_2SnCl_2$  ab und kristallisiert aus  $CH_2Cl_2$  um. Ausbeute: 1,6 g (62%).

Zu einer Suspension von 3,4 g (0,01 mol) **3**, in 30 ml  $CH_2Cl_2$ , tropft man langsam unter Rühren

eine Lösung von 1,3 g (0,01 mol)  $R_2SiCl_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach 5 h Rühren, Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des entstandenen  $R_2SnCl_2$ , werden beide Produkte durch fraktionierte Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$  gewonnen. Ausbeute an **7**: 2,2 g (40%); Ausbeute an Silazan: 0,9 g (23%).

$C_6H_{12}F_6N_2O_4S_3Sn$  (505,04), Schmp. 132–134 °C.

Ber. C 14,27 H 2,40 F 23,57 N 5,55 S 19,05 Sn 23,50, Gef. C 14,2 H 2,5 F 22,1 N 5,4 S 18,7 Sn 23,8.

$^1H$ -NMR:  $\delta = 0,83$  ppm ( $CH_3Sn$ ),  $J(^1H-^{117}Sn) = 55$  Hz,  $J(^1H-^{119}Sn) = 58$  Hz.  $\delta = 2,95$  ppm ( $CH_3S$ ),

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 77,8$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

IR: 3030 s, 2950 s, 1380 st, 1340 st, 1335 m, 1242 st, 1235 st, 1225 st, 1216 st, 1205 st, 1194 st, 1152 st, 1038 m, 1005 s, 981 m, 917 st, 795 m, 770 m, 767 s, 738 s ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 506 M, 1%, 165 R<sub>3</sub>Sn, 100%.

$C_6H_{12}F_6N_2O_4S_2Si_2$  (410,46), Schmp. 192 °C.

Ber. C 17,55 H 2,95 F 27,76 N 6,82,

Gef. C 17,1 H 2,9 F 27,3 N 2,8.

$^1H$ -NMR:  $\delta = 0,82$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 79,0$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

IR: 3020 s, 2950 s, 1370 st, 1355 m, 1325 s, 1308 s, 1280 m, 1237 m, 1209 m, 1153 st, 1085 s, 1025 st, 965 s, 892 m, 850 m, 775 s, 730 s ( $cm^{-1}$ ).

MS: (*m/e*) 410 M, 1%, 136 R<sub>2</sub>SiNSO<sub>2</sub>, 100%.

*2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-bis(trifluormethylsulfonyl)-cyclodigermazan* (8)

Zu einer Suspension von 4,8 g (0,01 mol) **1**, in 30 ml  $CH_2Cl_2$ , tropft man eine Lösung von 2,5 g (0,01 mol)  $R_2GeCl_2$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach beendeter Zugabe kocht man noch 5 h unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel und das entstandene  $R_3SnCl$  im Ölpumpenvakuum ab und trennt beide Verbindungen durch wiederholte Sublimation bei 40 °C/0,03 Torr. Die Produkte können anschließend durch Umkristallisation aus  $CH_2Cl_2$  weitergereinigt werden. Ausbeute: 2,9 g (59%).

$C_6H_{12}F_6Ge_2N_2O_4S_2$  (499,47), Schmp. 226 °C.

Ber. C 14,32 H 2,42 F 22,82 N 5,61 S 12,84,

Gef. C 14,3 H 2,5 F 22,5 N 5,6 S 12,9.

IR: 3040 s, 2960 s, 1418 s, 1352 sst, 1340 m, 1270 s, 1230 st, 1200 sst, 1152 sst, 1040 m, 1012 sst, 868 s, 849 m, 791 st ( $cm^{-1}$ ).

$^1H$ -NMR:  $\delta = 1,22$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ),  $J(^1H-^{73}Ge) = 44$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 79,6$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

MS: (*m/e*) 502 M, 6%, 123 R<sub>2</sub>GeF, 100%.

$C_9H_{18}F_9Ge_3N_3O_6S_3$  (749,20)

$^1H$ -NMR:  $\delta = 1,07$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

$^{19}F$ -NMR:  $\delta = 79,4$  ppm ( $CH_2Cl_2$ ).

MS: (*m/e*) 654 M-CF<sub>3</sub>R<sub>2</sub>, 7%, 69 CF<sub>3</sub>, 100%.

2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1.3.5-tris-(trifluormethylsulfonyl)cyclotristannazan (9)

Man erhitzt 2,4 g (0,005 mol) **1** in einem 50 ml Kolben mit Steigrohr bei Normaldruck auf 160 °C. Es destilliert R<sub>4</sub>Sn ab, wobei gleichzeitig das Edukt in langen Nadeln im Steigrohr sublimiert. Das Pyrolyseprodukt bleibt im Kolben zurück. Das sublimierte Edukt wird ab und zu aus dem Steigrohr herausgekratzt und wieder in das Reaktionsgefäß zurückgeschüttet. Nach 3 Tagen ist die Umsetzung dann nahezu vollständig. Durch Extraktion mit siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wäscht man Eduktreste aus dem Produkt, das sich in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht löst.

Ausbeute: 1,4 g (95%).

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>F<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> (887,50), Schmp. >260 °C.

Ber. C12,18 H2,04 F19,27 N4,73 S10,84 Sn40,12, Gef. C12,2 H2,1 F18,8 N4,7 S10,7 Sn40,3.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,72 ppm (Methanol), J(<sup>1</sup>H-<sup>117</sup>Sn) = 79 Hz, J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 83 Hz.

<sup>19</sup>F-NMR: δ = 81,4 ppm (Methanol).

IR: 3030 s, 2950 s, 1303 st, 1287 st, 1222 st, 1212 st, 1197 sst, 1193 sst, 1189 sst, 1138 sst, 1033 sst, 965 s, 810 st, 775 s, 699 sst (cm<sup>-1</sup>).

N-Trimethylsulfonyl-N-trimethylsilyl-N-chlordimethylstannylamin (10)

4,4 g (0,005 mol) **9** werden mit einem Überschuß an R<sub>3</sub>SiCl 24 h unter Rückfluß gekocht. Man erhält dabei eine klare Lösung. Das Lösungsmittel und das überschüssige R<sub>3</sub>SiCl werden im Vakuum abgezogen und der weiße Rückstand bei 50 °C/0,03 Torr sublimiert. Ausbeute: 6,1 g.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>SSiSn (404,57)

Ber. C17,81 H3,74 Cl8,79 N3,46 S7,93, Gef. C17,5 H3,6 Cl9,6 N3,4 S7,2.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,36 ppm (CH<sub>3</sub>Si), (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ = 1,21 ppm (CH<sub>3</sub>Sn), J(<sup>1</sup>H-<sup>117</sup>Sn) = 65 Hz, J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 68,5 Hz.

<sup>19</sup>F-NMR: δ = 79,2 ppm (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

IR: 2990 s, 2930 s, 1415 s, 1338 st, 1263 st, 1238 m, 1220 st, 1208 sst, 1196 sst, 1155 m, 1140 m, 1021 st, 973 s, 863 sst, 797 st, 778 m, 737 st, 701 s (cm<sup>-1</sup>).

MS: (m/e) 390 M-R, 17%, 185 R<sub>2</sub>SnCl, 100%.

2.2.4.4.6.6-Hexamethyl-1.3-bis-(trifluormethylsulfonyl)-2-stanna-4.6-disila-1.3-diaza-5-oxa-cyclohexan (11)

Man kocht 4,8 g (0,01 mol) **1** und 2,1 g (0,01 mol) ClR<sub>2</sub>SiOSiR<sub>2</sub>Cl 7 h unter Rückfluß in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Anschließend zieht man das entstandene R<sub>3</sub>SnCl und R<sub>4</sub>Sn, sowie das Lösungsmittel im Ölpumpen-

vakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Petrolether bei 40–60 °C um. Ausbeute: 2,4 g (82%).

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Sn (575,23), Zers. 80 °C.

Ber. C16,70 H3,15 F19,82 N4,87 S11,15, Gef. C17,1 H3,3 F19,3 N4,8 S10,7.

<sup>1</sup>H-NMR: δ = 0,45 ppm (CH<sub>3</sub>Si), (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ = 1,29 ppm (CH<sub>3</sub>Sn), J(<sup>1</sup>H-<sup>117</sup>Sn) = 66,5 Hz, J(<sup>1</sup>H-<sup>119</sup>Sn) = 69 Hz.

<sup>19</sup>F-NMR: δ = 77,1 ppm (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

IR: 3000 s, 2950 s, 1408 s, 1359 st, 1342 st, 1327 s, 1278 m, 1233 s, 1208 st, 1196 st, 1150 st, 1057 st, 1025 st, 1018 st, 980 st, 883 s, 833 st, 818 st, 784 s, 773 s (cm<sup>-1</sup>).

MS: (m/e) 561 M-R, 47%, 80 SO<sub>3</sub>, 100%.

Experimentelles zur Strukturanalyse von 6

Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der Diffraktometer-Winkelkoordinaten von 15 Reflexen bei 20 °C ermittelt. Die in l. c. [4] angegebene Elementarzelle entspricht der Aufstellung I 2/c; deren Gitterkonstanten ergeben sich aus den hier für die Standardaufstellung C 2/c angegebenen nach a' = -c, b' = b, c' = a + c.

Für die Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 2955 unabhängigen Reflexen auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung gemessen (λ = 0,71069 Å, Graphit-Monochromator, ω-2θ-Methode, variable Meßgeschwindigkeit zwischen 2° und 30°/min in 2θ, Meßbereich sin θ/λ ≤ 0,64 Å<sup>-1</sup>). Die Struktur wurde nach direkten Methoden (Tangensformel) mit dem Programmsystem MULTAN gelöst und durch Kleinst-Quadrat-Anpassung verfeinert. Gewichts-schema: 1/w = [σ(F<sub>o</sub>)<sup>2</sup> + (0,01 F<sub>o</sub>)<sup>2</sup>] mit σ(F<sub>o</sub>) = σ(I)/(2 · |F<sub>o</sub>| · Lp), wobei: I = Netto-Intensität, Lp = Lorentz- und Polarisationsfaktor. 713 Reflexe mit I ≤ 1,96 σ(I) wurden als nicht beobachtet behandelt; ihnen wurde das Gewicht w = 0 zugeordnet. Die Atomformfaktoren für S, F, O, N und C wurden den International Tables [15] entnommen. Die Rechnungen wurden im wesentlichen mit teilweise modifizierten Programmen des Syntex-XTL-Systems durchgeführt. Definition der R-Faktoren:

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|},$$

$$R_w = \frac{[\sum w (|F_o| - |F_c|)^2]}{\sum w F_o^2}^{1/2}.$$

Die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ist auf Anforderung bei den Autoren (B. K.) erhältlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] H. W. Roesky, M. Diehl und M. Banek, *Chem. Ber.* **111**, 1503 (1978).
- [2] O. J. Scherer und R. Schmitt, *Chem. Ber.* **101**, 3302 (1968).
- [3] R. Appel und M. Montenarh, *Chem. Ber.* **111**, 759 (1978).
- [4] B. Krebs, M. Hein, M. Diehl und H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **90**, 825 (1978).
- [5] H. W. Roesky, W. Grosse-Böwing, I. Rayment und H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 735.
- [6] H. W. Roesky, M. Diehl, H. Fuess und J. W. Bats, *Angew. Chem.* **90**, 73 (1978).
- [7] J. W. Bats, H. Fuess, M. Diehl, und H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **17**, 3031 (1978).
- [8] H. W. Roesky und H. Wiezer, *Chem. Ber.* **107**, 1153 (1974).
- [9] A. Gieren, Ch. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky und N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **447**, 179 (1978).
- [10] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin und O. Petersen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440**, 119 (1978).
- [11] J. W. Bats, P. Coppens und T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 37 (1977).
- [12] S. C. Abrahams, *Acta Crystallogr.* **14**, 311 (1961); A. Caron und J. Donohue, *Acta Crystallogr.* **18**, 562 (1965).
- [13] R. Steudel, *Angew. Chem.* **87**, 683 (1975).
- [14] A. Kutoglu und E. Hellner, *Angew. Chem.* **78**, 1021 (1966).
- [15] *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, pp. 99ff.