

Alois Haas und Volker Plaß

Pseudohalogenverbindungen, XVII¹⁾

CF₃S-substituierte Cyanamide, Chlorformamidine und deren chemisches Verhalten

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 1. Februar 1972)

CF₃SCI reagiert je nach Reaktionsbedingungen mit Cyanamid zu *N,N'*-Bis- (1) bzw. *N,N,N'*-Tris(trifluormethylsulfenyl)-chlorformamidin (2). Mit Cyanamid setzt sich 1 zum Trifluormethylsulfenylcyanamid (3) um. Dialkylcyanamide addieren CF₃SCI zu 6a und b, monosubstituierte liefern *N,N'*-Bis(trifluormethylsulfenyl)-*N*-alkyl-chlorformamidine (4a, b). Aus *tert*-Butylcyanamid und CF₃SCI entsteht dagegen nur *N*-Trifluormethylsulfenyl-*N*-*tert*-butylcyanamid (5). Die entsprechenden Methyl- (7a) bzw. Isopropylverbindungen (7b) bilden sich beim Erhitzen von 4a, b. An feuchter Luft hydrolysieren 7a, b zu den unsymmetrisch substituierten Harnstoffen 9a, b. Hexakis(trifluormethylsulfenyl)-melamin (12) bildet sich aus 1 und Trimethylamin, 2 und Pyridin, 10 und CF₃SCI sowie 14 und CF₃SCI. Das trisubstituierte Melamin 13 wurde aus Melamin und CF₃SCI in Gegenwart von Pyridin erhalten. Physikalische und chemische Eigenschaften sind angegeben.

Pseudohalogeno Compounds, XVII¹⁾

CF₃S-substituted Cyanamides, Chloroformamidines and their Chemical Properties

CF₃SCI reacts with cyanamide according to the reaction conditions to give *N,N'*-bis- (1) or *N,N,N'*-tris(trifluoromethylsulfenyl)chloroformamidine (2). 1 reacts with cyanamide to yield (trifluoromethylsulfenyl)cyanamide (3). Dialkylcyanamides add CF₃SCI to form 5a and b, while monosubstituted cyanamides react with CF₃SCI to form *N*-alkyl-*N,N'*-bis(trifluoromethylsulfenyl)chloroformamidines (4a, b). The reaction with *tert*-butylcyanamide leads only to the formation of *N*-*tert*-butyl-*N*-(trifluoromethylsulfenyl)cyanamide (5). The corresponding methyl- (7a) and isopropyl compounds (7b) are obtained by heating 4a or b. In the presence of moisture 7a, b hydrolyse to the unsymmetrically disubstituted ureas 9a, b. Hexakis(trifluoromethylsulfenyl)melamine (12) is synthesized from 1 and trimethylamine, 2 and pyridine, 10 and CF₃SCI as well as from 14 and CF₃SCI. The trisubstituted melamine 13 is made from melamine and CF₃SCI in the presence of pyridine. Physical and chemical properties are given.

Die Umsetzungen von CF₃SCI mit Silberpseudohalogeniden verlaufen glatt zu den entsprechenden Verbindungen^{2,13)}. Dagegen tritt mit Silbercyanamid keine Reaktion ein. Versuche, das Bis(trifluormethylsulfenyl)-carbodiimid über Trifluormethylsulfenylisocyanat³⁾ bzw. über *N,N'*-Bis(trifluormethylsulfenyl)-harnstoff⁴⁾ darzustellen, scheiterten ebenfalls.

¹⁾ XVI. Mittel.: G. Dahms, A. Haas und W. Klug, Chem. Ber. 104, 2732 (1971).

²⁾ A. Haas, Ph. D. Thesis, Univ. Cambridge 1962.

³⁾ T. W. Campbell, J. J. Monagle und V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc. 84, 3673 (1962).

⁴⁾ H. J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, Liebigs Ann. Chem. 718, 25 (1968).

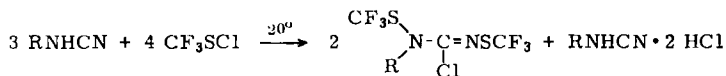
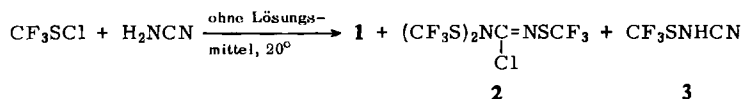
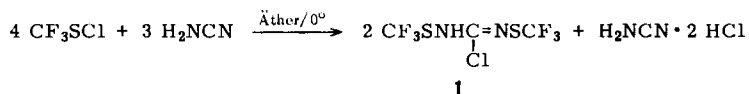
Obwohl die eingeschlagenen Wege nicht zum gewünschten disubstituierten Carbodiimid bzw. dessen tautomeren Cyanamid führten, ermutigte die erfolgreiche Synthese des Bis(trifluormethylsulfonyl)-schwefeldiimids^{5,6)}, dem Schwefelanalogen des Carbodiimids, zu weiteren Versuchen.

Cyanamid reagiert mit CF_3SCl in äther. Lösung bei 0° zu *N,N'*-Bis(trifluormethylsulfonyl)-chlorformamidin (**1**). Arbeitet man ohne Lösungsmittel bei 20° , so entsteht neben **1** zu 23% *N,N,N'*-Tris(trifluormethylsulfonyl)-chlorformamidin (**2**) und zu etwa 1% Trifluormethylsulfonylcyanamid (**3**).

Diese beiden Versuche haben gezeigt, daß Cyanamid mit CF_3SCl sowohl unter Substitution des Wasserstoffes als auch unter Addition an die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung reagiert. Um eine Aussage über die zeitliche Reihenfolge von Substitution und Addition erhalten zu können, wurden Mono- und Dialkylcyanamide mit CF_3SCl umgesetzt.

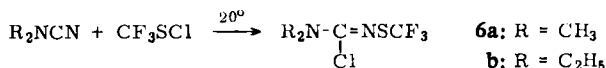
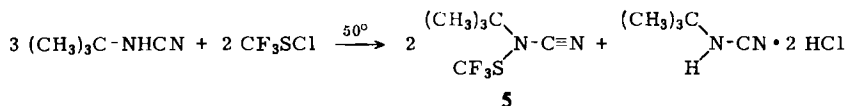
Während Methyl- und Isopropylcyanamid mit 2 Mol CF_3SCl zu *N*-Methyl-(**4a**) bzw. *N*-Isopropyl-*N,N'*-bis(trifluormethylsulfonyl)-chlorformamidin (**4b**) reagieren, setzt sich tert.-Butylcyanamid nur zum *N*-Trifluormethylsulfonyl-*N*-tert.-butylcyanamid (**5**) um, während **3** keine Reaktion ergibt.

Dimethyl- und Diäthylcyanamid addieren je ein Mol CF_3SCl unter Bildung von *N,N*-Dimethyl- (**6a**) bzw. *N,N*-Diäthyl-*N'*-trifluormethylsulfonyl-chlorformamidin (**6b**).



4a; R = CH₃

b; R = (CH₃)₂CH



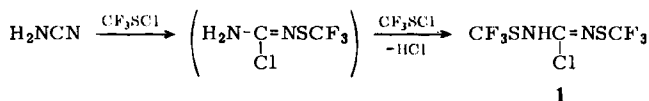
⁵⁾ A. Haas und P. Schott, Angew. Chem. **79**, 322 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 370 (1967).

⁶⁾ A. Haas und P. Schott, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).

Versuche, **2** durch Umsetzung von **1** mit CF_3SCl bzw. durch thermische Zersetzung von **1** darzustellen, führten nicht zum Erfolg. Man muß hier wohl annehmen, daß zum Ablauf der Reaktion die Gegenwart eines schwach basischen HCl-Fängers, wie Cyanamid, und erhöhte Temperatur erforderlich sind. Die Anwendung tertiärer Amine als HCl-Fänger ist, wie später gezeigt wird, nicht möglich.

Über die zeitliche Reihenfolge von Addition und Substitution kann anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse folgendes gesagt werden: Da **3** mit CF_3SCl nicht reagiert, tritt beim Cyanamid zuerst Addition und dann Substitution ein. Bei den Alkylcyanamiden hängen Substitution und Addition weitgehend vom Substituenten ab. Die gemachten Beobachtungen erlauben hier noch keine allgemeine Aussage.

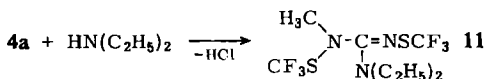
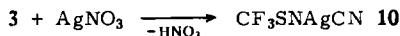
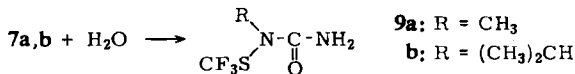
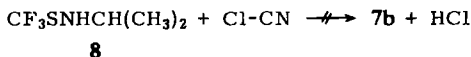
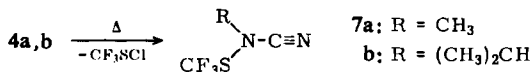
Für die Bildung von **1** ist folgender Reaktionsverlauf wahrscheinlich:



Die Chlorformamidine **4a,b** spalten beim Erhitzen CF_3SCl unter Bildung der entsprechenden Cyanamide **7a,b** ab. Die Darstellung von **7b** über **8**, welches mit Chlorcyan umgesetzt wurde, gelang nicht. Durch den elektronenziehenden Effekt der CF_3S -Gruppe wird die Basizität des Amins **8** soweit herabgesetzt, daß eine Reaktion mit Chlorcyan nicht mehr eintritt.

7a und **b** hydrolysieren an feuchter Luft zu den entsprechenden Harnstoffen **9a** und **b**.

Das bei der Darstellung von **2** in geringer Menge anfallende **3** läßt sich gezielt aus **1** und Cyanamid synthetisieren. Das Iminproton in **3** ist acid und kann durch Silber substituiert werden (\rightarrow **10**).

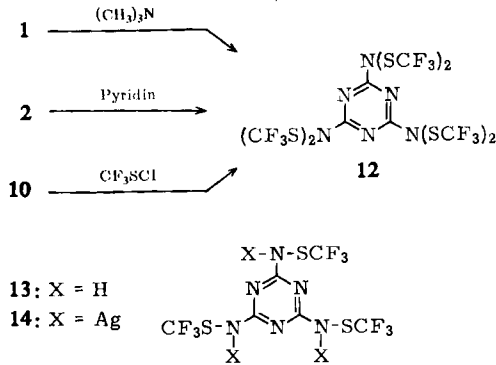


Das Chlorformamidin **4a** kondensiert mit Diäthylamin zu **11**.

Interessant sind die Umsetzungen von **1** und **2** mit tertiären Aminen wie z. B. Trimethylamin bzw. Pyridin, die eine HCl-Abspaltung bei **1** und eine CF_3SCl -Abspaltung bei **2** bewirken. Das zu erwartende $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCN}$ konnte jedoch nicht iso-

liert oder nachgewiesen werden, da es vermutlich spontan zum entsprechenden Melaminderivat **12** trimerisiert. Ähnlich verläuft die Umsetzung von **10** mit CF_3SCl , die ebenfalls zu **12** führt.

Ein weiteres CF_3S -Melaminderivat erhält man durch Reaktion von Melamin mit CF_3SCl in Acetonitril in Gegenwart von Pyridin. Auffallend ist, daß hierbei nicht **12**, sondern nur *N,N',N''*-Tris(trifluormethylsulfenyl)-melamin (**13**) entsteht. Die verbleibenden Protonen sind ähnlich wie in **3** acid und lassen sich durch AgNO_3 zum entsprechenden Trisilbersalz **14** substituieren, das mit CF_3SCl zu **12** reagiert.



IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der Verbindungen **1–14** zeigen Banden im Bereich von a) 1192 bis 1085, b) 763–745 und c) 472–458/cm. Sie lassen sich eindeutig a) den C–F-Valenzschwingungen der CF_3S -Gruppe, b) der symmetrischen CF_3 -Deformationsschwingung, gekoppelt mit der C–S-Valenzschwingung, und c) der antisymmetrischen CF_3 -Deformationsschwingung zuordnen^{7–9}).

Die Cyanamide **3**, **5**, **7a,b** und **10** weisen die für eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung charakteristischen Banden im Bereich von 2242–2160/cm auf¹⁰).

Die C=N-Valenzschwingungen der Chlorformamidine **1**, **2**, **4a,b**, **6a,b** und des Guanidinderivates **11** liegen im Bereich von 1650–1610 bzw. bei 1591/cm¹¹).

Verbindung **12** zeigt die für einen *s*-Triazinring charakteristischen Schwingungen bei 1565, 1340 und 810/cm. Die beiden ersten Banden können einer ebenen Gerüstschwingung, die dritte einer nichtebenen Knickschwingung des *s*-Triazinringes zugeordnet werden¹²).

- 7) G. R. A. Brandt, H. J. Emeleus und R. N. Huszeldine, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2549.
 8) R. N. Huszeldine und J. M. Kidd, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3219.
 9) S. N. Nabi und N. Sheppard, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.
 10) L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, 2. Aufl., S. 278, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.
 11) l. c.¹⁰, S. 209.
 12) N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, S. 234, Academic Press, New York-London 1964.

In Verbindung **13** und **14** läßt sich die nichtebene Knickschwingung noch eindeutig zuordnen, die ebenen Gerüstschwingungen sind dagegen bei **13** durch N—H-Deformationsschwingungen überlagert bzw. wegen starker Aufspaltung bei **14** nicht ohne weiteres anzugeben.

Alle Verbindungen mit Alkylgruppen zeigen die hier zu erwartenden C—H-Valenz- und Deformationsfrequenzen.

Substanzen mit NH-Gruppen ergeben mit Ausnahme der Harnstoffe **9a** und **b** mehrere breite Banden im Bereich der N—H-Valenzschwingung, was auf eine Assoziation bzw. Tautomerie dieser Verbindungen schließen läßt.

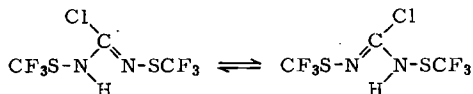
NMR-Spektroskopie

a) ^{19}F -NMR

Alle neu dargestellten Verbindungen enthalten die CF_3SN -Gruppe. Die δ -Werte liegen im Bereich von 51—54 ppm, der für alle bisher vermessenen CF_3SN -Verbindungen mit Ausnahme von CF_3SNH_2 gefunden wurde^{2,13}.

Über die ^{13}C -Satelliten läßt sich eindeutig zeigen, daß Verbindung **13** wie erwartet als symmetrisch substituiertes Melaminderivat vorliegt⁶.

Verbindung **1** zeigt bei -20° (253°K) ein breites Singulett. Bei Temperaturerniedrigung spaltet dieses Signal in zwei Singulets auf. Außerdem sind bei einer Temperatur von 138°K zwei weitere Signale geringer Intensität zu erkennen. Eine weitere Temperaturerniedrigung ist nicht möglich, da **1** auskristallisiert. Diese Beobachtungen lassen sich aus der Struktur von **1** erklären. Bei -20° liegt es in folgendem Tautomerie-Gleichgewicht vor:¹



Bei tiefer Temperatur ist diese Protonenwanderung nicht mehr möglich, so daß nunmehr zwei Signale auftreten, bedingt durch zwei CF_3S -Gruppen mit chemisch verschiedener Umgebung.

Das Auftreten der beiden weiteren Signale kann noch nicht eindeutig erklärt werden. Hierzu wäre eine weitere Temperaturerniedrigung erforderlich.

b) ^1H -NMR

Die ^1H -NMR-Spektren weisen keine Besonderheiten auf. Durch Einführung der CF_3S -Gruppe erfolgt eine deutliche Verschiebung zu höheren δ -Werten.

Herrn Dr. D. Müller vom Lehrstuhl für Analytische Chemie und Herrn Dr. H. Marsmann vom Lehrstuhl für Anorg. Chemie II danken wir für die Aufnahme der Massen- bzw. NMR-Spektren.

¹³ H. J. Emeleus und A. Haas, J. chem. Soc. [London] 1963, 1272.

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren fester Substanzen werden als KBr-Preßlinge, die der Silbersalze als Nujol/Kol-F-Verreibungen und die der Flüssigkeiten in Kapillarschicht zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 125 im Bereich 4000–400/cm aufgenommen.

NMR-Messungen: Die Messungen mit einem Bruker HX-60/5-Spektrometer erfolgten bei Flüssigkeiten an 90proz. Lösungen der reinen Substanzen in C_6F_6 bzw. TMS als inneren Standards. Bei Feststoffen sind die Konzentrationen an Lösungsmittel und Standard jeweils angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, bezogen auf TMS bzw. umgerechnet auf CCl_3F . Wenn nicht anders vermerkt, wurde bei 30° gemessen.

Massenspektren: CH-5-Varian MAT-Bremen Modell, 70 eV, 100 μA , Einlaßsystem HTE 150. In den Tabellen werden nur die für die einzelnen Verbindungen charakteristischen Bruchstücke aufgeführt, nicht jedoch die bei fast allen Verbindungen auftretenden Bruchstücke mit kleinen Massen wie CF_3S^+ (*m/e* 101), CF_2S^+ (82), CF_3^+ (69), SN^+ (46), CS^+ (44).

N,N'-Bis(trifluormethylsulfenyl)-chlorformamidin (**1**): 1.38 g (33.0 mMol) Cyanamid in 50 ccm Äther werden im Eisbad auf 0° gekühlt. In die Lösung werden aus einer Teflonventilbombe unter Rühren rasch 7.2 g (53.0 mMol) CF_3SCl eingeleitet (Rückflußkühler -25°). Es fällt sofort ein feinkristalliner Niederschlag von Cyanamididihydrochlorid aus. Nach ca. 30 Min. ist die Reaktion beendet, und der Niederschlag wird unterhalb 10° abfiltriert. Das Filtrat wird i. Vak. durch fraktionierende Kondensation aufgetrennt, wobei **1** als wasserklare Flüssigkeit in eine auf -25° gekühlte Falle kondensiert. Äther und andere flüchtige Reaktionsprodukte werden in einer auf -196° gekühlten Falle aufgefangen. Ausb. 4.3 g (70%).

$C_3HClF_6N_2S_2$ (278.6) Ber. C 12.93 H 0.36 Cl 12.72 F 40.91 N 10.05 S 23.02
Gef. C 13.34 H 0.37 Cl 12.75 F 40.0 N 10.51 S 23.03

1H -NMR (-20°): δ_{NH} 6.95 ppm. — ^{19}F -NMR (-20°): δ_{CF_3} 51.8 ppm. — ^{19}F -NMR (138°K, 10proz. in CCl_3F): δ_{CF_3} 49.1 und 54.2 ppm, außerdem zwei Signale geringer Intensität bei δ 52.1 und 51.4 ppm.

IR: 3430 (m), 3390 (sh), 3250 (m), 2800 (w), 2270 (m), 2210 (sh), 2110 (w), 1650 (s), 1480 (w), 1403 (m), 1325 (sh), 1307 (w), 1165 (s), 1128 (s), 1108 (s), 970 (m), 940 (m), 890 (m), 850 (m), 820 (w), 763 (s), 726 (w), 629 (w), 580 (w), 560 (w), 542 (w), 500 (w), 476 (sh), 468 (m), 408/cm (sh).

Umsetzung von **1** mit CF_3SCl : Wie zuvor beschrieben, werden 5.56 g (20 mMol) **1** mit 2.73 g (20 mMol) CF_3SCl bei 20° umgesetzt. Nachdem innerhalb von 30 Min. keine Reaktion eingetreten war, wurde für weitere 30 Min. auf 40° erhitzt. Die anschließende Auftrennung ergab 5.3 g **1** und 2.5 g CF_3SCl . Ein sirupöser Rückstand von 0.3 g konnte nicht identifiziert werden.

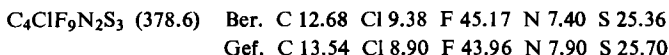
Zerfall von **1** bei Raumtemperatur: 2.3 g (8 mMol) **1** werden in einem Carius-Rohr eingeschmolzen und bei 25° aufbewahrt. Unter Ausscheidung eines weißen, flockigen Feststoffes und Gelbfärbung der Flüssigkeit tritt nach wenigen Stdn. Zersetzung ein. Nach 4 Tagen werden die flüchtigen Anteile i. Vak. fraktioniert, wobei 1.1 g **1** und 0.3 g CF_3SCl (nachgewiesen durch IR- und NMR-Spektrum) anfallen. Der zähflüssige Rückstand konnte nicht charakterisiert werden.

N,N,N'-Tris(trifluormethylsulfenyl)-chlorformamidin (**2**): Wie bei **1** beschrieben, werden 10 g (238 mMol) Cyanamid bei Raumtemp. ohne Lösungsmittel mit zunächst 15 g CF_3SCl umgesetzt. Ohne merkliche Temperaturerhöhung setzt die Reaktion ein, und erst nach

einigen Min. tritt eine deutliche Erwärmung auf. Zu diesem Zeitpunkt leitet man weiteres CF_3SCl so schnell ein, daß es nur zum Teil umgesetzt wird. Der Überschub kondensiert an dem auf -25° gekühlten Rückflußkühler und verhindert so einen zu starken Temperaturanstieg des Reaktionsgemisches. Die Reaktion ist nach Zugabe von insgesamt 45 g (304 mMol) CF_3SCl beendet. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden i. Vak. abgetrennt und fraktioniert kondensiert. Hierbei sammelt sich **2**, verunreinigt durch **1**, in einer auf -40° gekühlten Falle an: 28.5 g Rohprodukt. Bei -196° werden 10 g CF_3SCl zurückgewonnen.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt unter Rückfluß erhitzt, und zwar bei einer Druckeinstellung, die ein Sieden bei ungefähr 50° gestattet. Hierbei tritt Zersetzung von **1** zu einem Feststoff und CF_3SCl ein. Letzterer wird in einer nachgeschalteten Falle kondensiert. Nach 1 Stde. ist die Zersetzung beendet, und **2** kann rein abdestilliert werden. Ausb. 10.2 g (23%), Sdp.₁₅ 58° .

Aus dem zurückbleibenden Feststoff konnten mit siedendem Chloroform 0.3 g (ca. 1%) **3** isoliert werden.



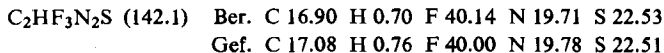
^{19}F -NMR: δ_{NCF_3} 50.23, $\delta_{\text{N}(\text{SCF}_3)_2}$ 51.49 ppm (Peakverhältnis 2 : 1).

IR: 1648 (s), 1628 (s), 1182 (s), 1163 (s), 1125 (s), 1108 (s), 969 (m), 817 (w), 761 (m), 754 (m), 723 (w), 626 (w), 576 (w), 470/cm (w).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	380/378	343	277	242	202
Bruchstück	M^+	$\text{M}-\text{Cl}^+$	$(\text{M}-\text{CF}_3\text{S})^+$	$(\text{M}-\text{CF}_3\text{SCl})^+$	$(\text{CF}_3\text{S})_2^+$
		162	141	136	
		$\text{CF}_3\text{SNCCI}^+$	CF_3SNCN^+	CF_3SCl^+	

Trifluormethylsulfenylcyanamid (3): Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 3.5 g (12.6 mMol) **1** mit 0.8 g (19.1 mMol) *Cyanamid* in 20 ccm trockenem Äther 15 Stdn. bei 20° gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus (verunreinigtes Cyanamiddihydrochlorid), der abfiltriert wird. Die flüchtigen Anteile des Filtrats werden i. Vak. fraktioniert, wobei 0.5 g Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden. Aus der zurückbleibenden, sirupösen Masse wird mit siedendem Chloroform **3** extrahiert. Aus CHCl_3 farblose Plättchen und kurze, dicke Nadeln, 0.5 g (ca. 17%), Schmp. 108° .



^{19}F -NMR: δ_{CF_3} 51.5, ^1H -NMR: δ_{NH} 9.46 ppm, beide 10proz. in Hexadeuteroaceton.

IR: 3335 (m), 3075 (m), 2980 (w), 2790 (m), 2212 (s), 1602 (s), 1486 (m), 1418 (m), 1310 (m), 1185 (sh), 1155 (s), 1133 (sh), 1113 (s), 985 (m), 917 (w), 817 (w), 755 (m), 704 (w), 650 (w), 571 (m), 548 (w), 523 (w), 465/cm (w).

Silbertrifluormethylsulfenylcyanamid (10): Zu 0.71 g (5 mMol) **3** in 20 ccm Aceton gibt man 0.85 g (5 mMol) AgNO_3 in 40 ccm Wasser/Aceton (1 : 1). Die freiwerdenden H-Ionen neutralisiert man mit 0.34 g 25proz. Ammoniaklösung. Der weiße, voluminöse Niederschlag wird mit der 3–4fachen Menge Wasser versetzt, dann wird dekantiert und nochmals

gewaschen. Der abfiltrierte Niederschlag wird im Exsiccator getrocknet. Auswaage 1.1 g (85%).

$\text{AgC}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$ (248.9) Ber. Ag 39.51 Gef. Ag 38.50

IR: 2160 (s), 1508 (m), 1402 (s), 1347 (s), 1230 (w), 1143 (s), 1105 (s), 886 (w), 750 (w), 720 (w), 608 (w), 461/cm (w).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N*-*tert*-butylcyanamid (**5**): Unter Rühren werden bei 50° in 4.4 g (46 mMol) *tert*-Butylcyanamid 4.16 g (30.5 mMol) CF_3SCl eingeleitet (Rückflußkühler -25°). Nach wenigen Min. scheidet sich *tert*-Butylcyanamidhydrochlorid ab. Die Reaktion wird nach 12 Stdn. abgebrochen. Die Destillation des Reaktionsgemisches i. Vak. ergibt 1.5 g **5** (25%), Sdp. 173°.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{S}$ (198.2) Ber. C 36.36 H 4.58 F 28.75 N 14.13 S 16.18

Gef. C 35.71 H 4.66 F 29.02 N 14.47 S 16.14

$^1\text{H-NMR}$: δ_{CH_3} 1.35 (*tert*-Butylcyanamid 1.17), $^{19}\text{F-NMR}$: δ_{CF_3} 50.90 ppm.

IR: 2995 (m), 2948 (w), 2916 (w), 2280 (sh), 2222 (s), 2130 (w), 1469 (m), 1408 (w), 1379 (m), 1271 (w), 1237 (w), 1180 (s), 1155 (s), 1118 (s), 1034 (w), 958 (w), 932 (w), 808 (w), 759 (w), 598 (w), 575 (w), 550 (w), 526 (w), 462/cm (w).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N,N'*-dimethylchlorformamidin (**6a**): Unter Rühren wird in 2.0 g (28.6 mMol) Dimethylcyanamid bei 20° langsam CF_3SCl eingeleitet (Rückflußkühler -25°). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht, doch soll die Temp. von 40° nicht überschritten werden. Es wird solange CF_3SCl eingeleitet, bis ein stetiger Rückfluß von CF_3SCl stattfindet. Anschließend wird noch solange gerührt, bis das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches keine Bande bei 2200/cm ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) mehr aufweist. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. durch fraktionierende Kondensation aufgetrennt, wobei **6a** fast rein bei -25° kondensiert. Die flüchtigeren Produkte werden bei -196° aufgefangen. **6a** ist eine wasserklare, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Auswaage 5.1 g (89%).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{ClF}_3\text{N}_2\text{S}$ (206.6) Ber. C 23.25 H 2.93 Cl 17.16 F 27.58 N 13.56 S 15.52

Gef. C 22.50 H 2.80 Cl 17.56 F 28.29 N 13.54 S 15.31

$^1\text{H-NMR}$: δ_{CH_3} 3.03, $^{19}\text{F-NMR}$: δ_{CF_3} 51.17 ppm.

IR: 2938 (m), 1717 (w), 1631 (s), 1438 (m), 1410 (w), 1538 (m), 1250 (m), 1220 (w), 1162 (s), 1144 (s), 1128 (s), 1085 (sh), 1058 (w), 909 (m), 807 (m), 757 (m), 595 (w), 550 (w), 535 (sh), 522 (m), 460 (w), 429/cm (m).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N,N'*-diäthylchlorformamidin (**6b**): Wie vorstehend setzt man 2.0 g (20.4 mMol) Diäthylcyanamid mit 4.0 g (29.2 mMol) CF_3SCl um. Ausb. 4.1 g (86%).

$^{19}\text{F-NMR}$: δ_{CF_3} 51.3 ppm. — $^1\text{H-NMR}$: δ_{CH_2} 3.57 (qu), δ_{CH_3} 1.19 ppm (t); $J_{\text{H-H}} = 7$ Hz.

IR: 2940 (m), 2825 (w), 1717 (w), 1633 (s), 1610 (sh), 1440 (m), 1411 (w), 1360 (m), 1250 (m), 1220 (w), 1162 (sh), 1122 (s), 1085 (s), 1062 (w), 909 (m), 809 (m), 755 (m), 614 (w), 597 (w), 564 (w), 551 (w), 523 (w), 449 (w), 430/cm (w).

N,N'-Bis(trifluormethylsulfenyl)-*N*-methylchlorformamidin (**4a**): Analog der Darstellung von **6a** setzt man 2.0 g (36 mMol) Methylcyanamid mit CF_3SCl um. Durch fraktionierende Kondensation i. Vak. erhält man **4a** in einer auf -50° gekühlten Falle genügend rein als wasserklare Flüssigkeit. Auswaage 6.3 g (90%).

$\text{C}_4\text{H}_3\text{ClF}_6\text{N}_2\text{S}_2$ (292.7) Ber. C 16.42 H 1.03 Cl 12.11 F 38.95 N 9.57 S 21.91

Gef. C 16.62 H 1.24 Cl 12.20 F 38.12 N 10.53 S 21.29

$^{19}\text{F-NMR}$: δ_{CF_3} 50.8, δ_{CF_2} 51.4, $^1\text{H-NMR}$: δ_{CH_3} 3.48 ppm.

IR: 2990 (w), 2950 (w), 2910 (w), 1760 (w), 1632 (s), 1610 (s), 1462 (w), 1441 (w), 1420 (w), 1262 (m), 1251 (m), 1215 (sh), 1170 (s), 1153 (s), 1129 (s), 1116 (s), 1040 (m), 975 (w), 880 (m), 761 (m), 751 (m), 742 (w), 656 (w), 629 (w), 590 (w), 500 (w), 462 (w), 416/cm (w).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	292	257	202	191	162	156
Bruchstück	M ⁺	(M-Cl) ⁺	CF ₃ SSCF ₃ ⁺	(M-CF ₃) ⁺	CF ₃ SN=CCl ⁺	(M-CF ₃ SCI) ⁺

N,N'-Bis(trifluormethylsulfenyl)-*N*-isopropyl-chlorformamidin (**4b**): 6.4 g (76 mMol) *Isopropylcyanamid* werden mit 14.5 g (106 mMol) CF₃SCl wie vorstehend umgesetzt. Ausb. 13.0 g (80%).

C₆H₇ClF₆N₂S₂ (320.7) Ber. Cl 11.05 S 20.00 Gef. Cl 11.23 S 19.88

¹⁹F-NMR: δ_{CF₃} 50.74, δ_{CF₃} 50.78 ppm.

IR: 2990 (w), 2945 (w), 2880 (w), 2220 (w), 2130 (w), 1647 (m), 1610 (s), 1469 (w), 1458 (w), 1392 (w), 1373 (w), 1358 (w), 1221 (m), 1172 (s), 1153 (s), 1131 (s), 1109 (s), 1000 (m), 910 (w), 821 (w), 762 (w), 754 (w), 731 (w), 630 (w), 593 (w), 469/cm (w).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N*-methyl-cyanamid (**7a**): 23 g (78 mMol) **4a** werden unter Rückfluß erhitzt. Das freiwerdende CF₃SCl wird in einer auf -60° gekühlten Falle kondensiert. Sobald kein CF₃SCl mehr entsteht, wird auf Raumtemp. abgekühlt. **7a** wird i. Vak. in eine auf -50° gekühlte Falle destilliert und enthält noch etwa 5-10% **4a**. Die gaschromatographische Reinigung des Rohproduktes ergibt 8.0 g **7a** (65%), Sdp. 149°.

C₃H₃F₃N₂S (156.1) Ber. C 23.08 H 1.94 F 36.50 N 17.94 S 20.54

Gef. C 23.41 H 2.02 F 36.14 N 17.78 S 20.65

¹H-NMR: δ_{CH₃} 3.27, ¹⁹F-NMR: δ_{CF₃} 50.64 ppm.

IR: 3000 (w), 2955 (m), 2890 (w), 2825 (w), 2242 (s), 2220 (s), 2190 (w), 2140 (w), 1450 (m), 1296 (w), 1254 (m), 1178 (s), 1155 (s), 1121 (s), 1013 (m), 978 (s), 755 (m), 657 (m), 578 (w), 549 (m), 506 (m), 462/cm (m).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N*-isopropyl-cyanamid (**7b**): Wie vorstehend erhält man aus 6.41 g (20 mMol) **4b** 2.65 g **7b** (72%), Sdp. 163°.

C₅H₇F₃N₂S (184.2) Ber. C 32.61 H 3.83 N 15.21 S 17.41

Gef. C 33.77 H 3.82 N 15.27 S 17.24

¹⁹F-NMR: δ_{CF₃} 51.33 ppm. — ¹H-NMR: δ_{CH₃} 1.37 (d), δ_{CH} 3.67 ppm (h); J_{H-H} = 6.5 Hz.

IR: 2985 (m), 2940 (w), 2880 (w), 2220 (s), 2120 (w), 1459 (m), 1392 (m), 1375 (m), 1356 (w), 1295 (w), 1192 (s), 1175 (s), 1149 (s), 1120 (s), 1062 (w), 988 (m), 932 (w), 867 (w), 751 (m), 649 (w), 606 (w), 572 (w), 543 (w), 513 (m), 458/cm (m).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N*-methyl-harnstoff (**9a**): 1.0 g (3.4 mMol) **7a** läßt man in einem 25-ccm-Becherglas an der Luft stehen. Bereits nach einigen Std. kann die Bildung farbloser Kristalle beobachtet werden. Nach 3 Tagen versetzt man den Kristallbrei mit Wasser, saugt die Kristalle ab und kristallisiert sie aus Cyclohexan um: 0.2 g (ca. 38%), Schmp. 152°.

C₃H₃F₃N₂OS (174.1) Ber. C 20.69 H 2.89 F 32.73 N 16.07 O 9.18 S 18.41

Gef. C 21.64 H 3.33 F 31.04 N 16.75 O 9.62 S 17.62

¹⁹F-NMR (gesättigte Lösung in Aceton): δ_{CF₃} 53.33 ppm.

IR: 3340 (s), 3270 (s), 3115 (w), 2960 (w), 2927 (m), 1659 (s), 1579 (s), 1466 (m), 1425 (w), 1256 (m), 1170 (s), 1147 (s), 1127 (s), 1109 (s), 961 (m), 890 (w), 755 (w), 672 (m), 565 (w), 472 (w), 455/cm (w).

N-Trifluormethylsulfenyl-*N*-isopropyl-harnstoff (**9b**): Wie vorstehend aus 1.0 g (3.12 mMol) **7b**, wobei 0.12 g **9b** (22%) entstehen. Schmp. 143°.

C₅H₉F₃N₂OS (202.2) Ber. C 29.70 H 4.48 N 13.85 S 15.86

Gef. C 30.24 H 4.85 N 13.45 S 16.27

¹⁹F-NMR (gesättigte Lösung in Aceton): δ_{CF₃} 53.21 ppm.

IR: 3322 (s), 3270 (s), 2978 (m), 2935 (w), 2880 (w), 1658 (s), 1652 (s), 1570 (s), 1470 (s), 1390 (m), 1371 (m), 1321 (w), 1242 (m), 1180 (s), 1131 (s), 1068 (m), 952 (w), 904 (w), 828 (w), 756 (w), 665 (m), 565 (w), 489 (w), 470 (m), 446/cm (w).

N,N'-Bis(trifluormethylsulfenyl)-*N*-methyl-*N''*,*N''*-diäthyl-guanidin (11): Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden zu 9.0 g (30.8 mMol) **4a** in 60 ccm Äther bei -60° langsam 9 g (110 mMol) Diäthylamin getropft, wobei Diäthylaminhydrochlorid ausfällt. Nach 1 Stde. wird das Hydrochlorid abgesaugt und das Filtrat i. Vak. vom Äther befreit. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird über Nacht offen stehengelassen, wobei noch geringe Mengen eines Feststoffes ausfallen. Die Destillation i. Vak. liefert 7.0 g **8** (70%), Sdp._{0.5} 57° .

$C_8H_{15}F_6N_3S_2$ (329.3) Ber. C 29.18 H 3.98 F 34.61 N 12.76 S 19.47

Gef. C 29.51 H 3.93 F 33.57 N 12.84 S 20.15

^{19}F -NMR: δ_{CF_3} 51.98 und 52.28 ppm. — 1H -NMR: δ_{CH_3N} 3.20 (s), δ_{CH_3C} 1.10 (t), δ_{CH_2} 3.22 ppm (qu), $J_{H-H} = 7$ Hz.

IR: 2982 (m), 2942 (w), 2880 (w), 1591 (s), 1555 (sh), 1465 (w), 1430 (w), 1405 (w), 1382 (w), 1364 (w), 1345 (w), 1305 (w), 1280 (m), 1205 (w), 1161 (s), 1140 (sh), 1130 (s), 1117 (sh), 1021 (m), 963 (m), 934 (w), 844 (w), 772 (w), 756 (sh), 750 (m), 720 (w), 709 (w), 655 (w), 615 (w), 560 (w), 540 (w), 474 (w), 465/cm (m).

Hexakis(trifluormethylsulfenyl)-melamin (12)

a) 3.8 g (10 mMol) **2** in 150 ccm *n*-Pentan werden bei -50° unter Rühren mit 0.8 g (10 mMol) *Pyridin* versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich beim Erwärmen auf Raumtemp. intensiv rot. Nach 12 Stdn. werden die flüchtigen Anteile i. Vak. abdestilliert; zurück bleibt das Rohprodukt, welches entweder durch Vakuumsublimation oder durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -80° gereinigt wird. Ausb. 2.6 g (70%), Schmp. 62° .

b) 27.9 g (100 mMol) **1** in 200 ccm *n*-Pentan werden bei -40° mit 5.9 g (100 mMol) *Trimethylamin* versetzt, wobei Trimethylaminhydrochlorid ausfällt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird das Hydrochlorid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. von den flüchtigen Anteilen befreit. Zurück bleibt eine sirupöse Masse, aus der mit *n*-Pentan bei -80° **12** isoliert werden kann. Ausb. 5.0 g (21%).

c) 1.25 g (5 mMol) **10** werden in 30 ccm *n*-Pentan suspendiert und bei Raumtemp. mit 1 g (7.33 mMol) CF_3SCI versetzt. Überschüssiges CF_3SCI färbt die Suspension leicht gelb. Das $AgCl$ wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. von den flüchtigen Anteilen befreit und das zurückbleibende Rohprodukt bei -80° aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (67%).

d) 7.47 g (10 mMol) **14** werden analog c) mit 4.1 g (30 mMol) CF_3SCI umgesetzt. Ausb. 4.35 g (60%).

$C_9F_{18}N_6S_6$ (728.9) Ber. C 14.83 F 46.92 N 11.52 S 26.39

Gef. C 14.27 F 47.54 N 11.62 S 26.57

^{19}F -NMR (bei 60°): δ_{CF_3} 50.32 ppm.

IR: 1565 (s), 1340 (s), 1191 (sh), 1165 (s), 1135 (m), 1107 (s), 1095 (s), 1085 (s), 810 (m), 753 (m), 562 (w), 483 (m), 478/cm (sh).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	726	625	524	510	268
Bruchstück	M^+	$(M-SCF_3)^+$	$(M-2SCF_3)^+$	$[M-N(SCF_3)_2]^+$	$CF_3SNCNCNSCF_3^+$
	242	193	167	141	78
	$(CF_3S)_2NCN^+$	$CF_3SN(CN)_3^+$	$CF_3SNCNCN^+$	CF_3SNCN^+	$(CN)_3^+$

N.N'.N''-Tris(trifluormethylsulfenyl)-melamin (13): Unter Rühren werden bei 50° in 2.5 g (20 mMol) *Melamin* in 60 ccm Acetonitril nach Zusatz von 4.7 g (60 mMol) *Pyridin* 8.2 g (60 mMol) CF_3SCl eingeleitet (Rückflußkühler -25°). Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch in Eiswasser und filtriert vom Unlöslichen ab. Das Rohprodukt wird in Äther gelöst, die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet, i. Vak. vom Äther befreit und der Rückstand aus CCl_4 umkristallisiert: 6.4 g (70%), Schmp. 137°.

$C_6H_3F_9N_6S_3$ (426.2) Ber. C 16.91 H 0.71 F 40.12 N 19.72 S 22.57
Gef. C 16.96 H 1.09 F 39.34 N 20.41 S 22.20

^{19}F -NMR: δ_{CF_3} 52.00 ppm, $J_{13C-F} = 313$ Hz, ^{13}C -Isotopenverschiebung 0.14 ppm. —
 1H -NMR (10proz. Lösung in Acetonitril): δ_{NH} 7.74 ppm.

IR: 3340 (m), 3240 (m), 3172 (m), 2945 (w), 2878 (w), 1588 (s), 1528 (m), 1467 (s), 1439 (s), 1406 (m), 1322 (w), 1186 (s), 1153 (s), 1120 (s), 1097 (s), 981 (w), 915 (sh), 901 (w), 847 (w), 811 (m), 789 (w), 756 (m), 724 (w), 666 (w), 610 (w), 560 (w), 527 (w), 500 (w), 467 (m), 428 (w), 417/cm (w).

N.N'.N''-Tris(trifluormethylsulfenyl)-melamin, Trisilbersalz (14): 4.26 g (10 mMol) **13** werden in einem 250-ccm-Becherglas in 100 ccm Acetonitril gelöst. Es werden zwei Lösungen von 2.55 g (15 mMol) *Silbernitrat* angesetzt, von denen die eine mit soviel *Ammoniak* versetzt wird, daß sich der anfangs gebildete Niederschlag von Ag_2O wieder löst. Man gießt nun zuerst die reine Silbernitratlösung zur Melaminlösung und dann die ammoniakalische. **14** fällt als weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser und Acetonitril gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Auswaage 7.32 g (98%).

$C_6Ag_3F_9N_6S_3$ (746.7) Ber. Ag 43.31 Gef. Ag 41.71

IR: 1500 (s), 1473 (s), 1462 (s), 1443 (s), 1382 (s), 1337 (s), 1257 (w), 1187 (s), 1148 (s), 1126 (s), 1086 (sh), 971 (w), 907 (w), 876 (w), 835 (w), 802 (m), 769 (w), 754 (m), 735 (w), 720 (w), 686 (m), 658 (w), 561 (m), 539 (w), 475 (m), 461/cm (m).

N-Isopropyl-trifluormethansulfenamid: 15.9 g (0.27 Mol) *Isopropylamin* in 200 ccm Äther werden bei -60° mit 18.5 g (0.135 Mol) CF_3SCl umgesetzt. Das entstandene Isopropylaminhydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Das *Amid* geht bei 91° über. Ausb. 16.3 g (75%).

$C_4H_8F_3NS$ (159.2) Ber. S 20.14 Gef. S 19.31

^{19}F -NMR: δ_{CF_3} 53.24 ppm.

IR: 3380 (w), 2978 (m), 2938 (w), 2880 (w), 1468 (m), 1405 (w), 1383 (m), 1368 (m), 1340 (m), 1156 (s), 1129 (s), 978 (m), 745 (m), 462/cm (m).

[34/72]