

Über Reaktionen des Trioxotrifluorocyclotrithiazens (Sulfanurfluorids) mit Aminen

Hartmut Wagner, Rüdiger Mews, Teh-Pei Lin und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

Eingegangen am 23. Juli 1973

Je nach Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur lassen sich in $(\text{NSO})_3\text{F}_3$ (1) mit sekundären Aminen ein oder zwei Fluoratome unter Bildung von $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NR}_2$ (2) oder $(\text{NSO})_3\text{F}(\text{NR}_2)_2$ (2') austauschen. Primäre Amine reagieren zu $(\text{NSO})_3\text{F}_3 \cdot 3 \text{RNH}_2$ [$(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHR} \cdot \text{RNH}_2$ (3) + RNH_3F]; die freien Amine $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHR}$ (4) entstehen bei der Umsetzung dieses Produktgemisches mit HCl. Die Addukte 3 sind in wäßriger Lösung in Ionen dissoziiert, mit Ph_4PCl fallen die entsprechenden Salze $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NR}]^-$ (5) aus. Mit Butyllithium ergeben die Amine 4 die entsprechenden Lithiumverbindungen $\text{LiNR}(\text{NSO})_3\text{F}_2$ (6).

Reactions of Trioxotrifluorocyclotrithiazene (Sulfanuric Fluoride) with Amines

Depending on the solvent one or two fluorine atoms in $(\text{NSO})_3\text{F}_3$ (1) are exchanged by secondary amines under formation of $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NR}_2$ (2) or $(\text{NSO})_3\text{F}(\text{NR}_2)_2$ (2'). Primary amines react to give $(\text{NSO})_3\text{F}_3 \cdot 3 \text{RNH}_2$ [$(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHR} \cdot \text{RNH}_2$ (3) + RNH_3F]; the free amines $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHR}$ (4) are formed from this product mixture and HCl. In aqueous solution the adducts 3 are dissociated into ions, with Ph_4PCl the appropriate salts $[\text{Ph}_4\text{P}]^+[(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NR}]^-$ (5) are precipitated. From 4 and butyllithium $\text{LiNR}(\text{NSO})_3\text{F}_2$ (6) is obtained.

Vor kurzem berichteten wir¹⁾ über eine verbesserte Darstellungsmethode des Trioxotrifluorocyclotrithiazens $(\text{NSO})_3\text{F}_3$ (Sulfanurfluorid) (1)²⁾, so daß nun eine nähere Untersuchung der Chemie dieses interessanten Ringes möglich ist.

Bereits Seel und Simon²⁾ wiesen darauf hin, daß sich die Fluoratome des Rings durch Ammoniak und Amine substituieren lassen, es fehlen jedoch nähere Angaben. In späteren Veröffentlichungen^{3,4)} wird berichtet, daß bei diesen Reaktionen ausschließlich disubstituierte Derivate, $(\text{NSO})_3\text{F}(\text{NRR}')_2$, entstehen. Es zeigt sich jedoch, daß sekundäre Amine bei tiefen Temperaturen, in Äther als Lösungsmittel, nur ein Fluoratom des Rings austauschen (Gleichung (1)).

Auch bei höheren Temperaturen wurden, entgegen Literaturangaben⁴⁾, in unpolaren Lösungsmitteln nur Monosubstitutionsprodukte erhalten; das disubstituierte Derivat, z. B. 2b', fällt in Spuren an (Gleichung (2)). Führt man diese Reaktionen jedoch in Acetonitril durch, so findet selbst bei einem Überschuß an 1 eine teilweise Disubstitu-

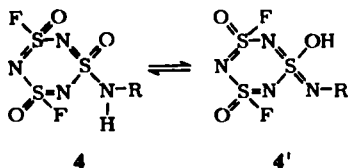
¹⁾ T. P. Lin, U. Klingebiel und O. Glemser, *Angew. Chem.* **84**, 1149 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1095 (1972).

²⁾ F. Seel und G. Simon, *Z. Naturforsch.* **19B**, 354 (1964).

³⁾ T. Moeller und A. Ouchi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 2147 (1966).

⁴⁾ A. J. Banister und B. Bell, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1659.

Die freien Amine $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHR}$ (**4**) erhält man, wenn man in eine Suspension des Produktgemischs der Reaktion (4) in Äther bei Raumtemperatur trockenen Chlorwasserstoff einleitet, Gleichung (6). Daß die Verbindungen **4** die angegebene Struktur besitzen, ergibt sich aus den IR-Spektren. Bei etwa 3300 cm^{-1} findet man nur eine relativ scharfe Bande, die der NH-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Eine denkbare Tautomerie gemäß $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{4}'$ oder gar eine Isomerisierung zu $\mathbf{4}'$ ist deshalb auszuschließen.



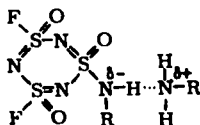
Die chemischen Verschiebungen der NH-Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen eine gewisse Acidität erwarten (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der NH-Protonen von **4a**, **b** (in CD_3CN , TMS ext. Standard)

	δ_{NH} (ppm)	δ_{NH} (ppm) von Cyclophosphazenderivaten zum Vergleich
$(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHCH}_3$ (4a)	-6.6	$(\text{PN})_3\text{F}_5\text{NHCH}_3$ -3.7
$(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ (4b)	-7.23	$(\text{PN})_3\text{F}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$ -3.75

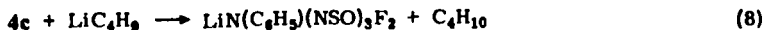
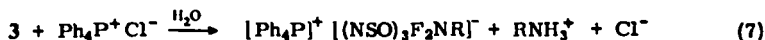
Die Protonen sind hier weniger abgeschirmt als bei den entsprechenden Verbindungen der isoelektronischen Phosphazene. Auch ist eine Adduktbildung analog **3** bei den Phosphazenen nicht beobachtet worden.

Über die Natur dieser Addukte **3** lassen sich keine eindeutigen Aussagen machen. Das IR-Spektrum von $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NHCH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ (**3a**) zeigt im NH-Bereich zwei Banden bei 3290 (sst) und 3180 cm^{-1} (sst), die der CH_3NH_2 -Komponente zuzuordnen sind. Im freien CH_3NH_2 liegen die ν_{NH} bei 3470 und 3360 cm^{-1} , im $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ bei 3075 und 2972 cm^{-1} ⁵⁾. Die Lage der Banden spricht dafür, daß das Stickstoffatom der Alkylaminkomponente zwar eine gewisse positive Partialladung trägt, im Festkörper jedoch eine ionische Struktur $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+[\text{RN}(\text{NSO})_3\text{F}_2]^-$ auszuschließen ist. Die Spektren der Trimethylamin-Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{RNH}(\text{NSO})_3\text{F}_2$ zeigen oberhalb von 3000 cm^{-1} keine Banden, ν_{NH} in $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{NSO})_3\text{F}_2$ (**3d**) ist unterhalb von 2700 cm^{-1} zu finden. Für die Addukte **3** läßt sich damit als Strukturvorschlag angeben:



⁵⁾ L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, S. 249, 259, Methuen, London 1966.

In wäßriger Lösung dagegen dissoziieren die Verbindungen **3** in Ionen, wie aus Molekülmasse-Bestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen hervorgeht. Im Gegensatz zu den freien Aminen **4** lösen sich die Addukte **3** gut in Wasser, bei Zugabe von Ph_4PCl fallen augenblicklich die Salze **5** aus.



6

Alkalisalze, wie z. B. das Lithiumsalz **6**, lassen sich durch Umsetzung von **4** mit Butyllithium gewinnen. Im Gegensatz zu allen anderen hier beschriebenen Verbindungen ist **6** stark hydrolyseempfindlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden bei flüssigen Phasen als kapillarer Film bzw. im Falle des Lithiumsalzes **6** als Nujol- und Kel-F-Verreibung zwischen KBr-Platten und bei den übrigen Substanzen als KBr-Preßling mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 325 aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Varian CH 4 Gerät der Atlas-Werke, für die NMR-Messungen ein Varian A 56-60 Spektrometer zur Verfügung.

Die Analysen (Tab. 2) führte das Mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen, aus.

1-Dimethylamino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI}) (2a): Bei -40°C werden in eine Lösung von 12.15 g **1** (0.05 mol) in 100 ml Äther unter Rühren 4.58 g $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ (0.1 mol) eingeleitet. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert nach 2 h unter Stickstoff vom Aminhydrofluorid ab. Nach Abziehen des Äthers verbleibt ein weißer Feststoff, der i. Vak. bei 30°C sublimiert, 12 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 61.5°C .

IR (KBr): 2950 m, 2930 sh, 1496 m, 1455 m, 1433 m, 1378 sst, 1365 sh, 1339 sh, 1319 m, 1293 sh, 1262 sh, 1151 sh, 1131 sst, 1105 sh, 1048 mst, 1022 m, 970 m, 875 sh, 863 mst, 849 mst, 825 st, 738 sst, 696 mst, 548 mst, 518 st, 460 m, 407 m, 376 m, 350 cm^{-1} m. — Massenspektrum: *m/e* 268 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 267 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, 226 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{H}_2$, 224 $(\text{NSO})_3\text{F}_2$ und weitere Bruchstücke.

1-Diäthylamino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI}) (2b): Darstellung wie **2a**. 7.4 g $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0.1 mol) in 50 ml Äther läßt man zu **1** tropfen. Durch Vakuumdestillation erhält man 6.4 g (43%) reines Produkt **2b**, Sdp. $62^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

IR (kapillar): 2985 m, 1470 sh, 1461 m, 1450 sh, 1377 sst, 1361 sst, 1300 sh, 1290 st, 1198 mst, 1149 sst, 1131 sst, 1090 sh, 1078 m, 1062 m, 1011 st, 963 m, 870 mst, 851 m, 819 st, 786 st, 698 mst, 553 m, 517 cm^{-1} st. — Massenspektrum: *m/e* 296 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 281 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$, 267 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$, 253 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NCH}_3$, 233 $(\text{NSO})_3\text{FNCH}_2$, 224 $(\text{NSO})_3\text{F}_2$ und weitere Bruchstücke.

Tab. 2. Analysen der dargestellten Verbindungen

	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	F	Li	N	P	S
2a	$C_2H_6F_2N_4S_3O_3$ (268.3)	Ber. 8.95 Gef. 9.0	2.25 2.26	14.16 14.1		20.88 21.0		35.86 35.9
2b	$C_4H_{10}F_2N_4S_3O_3$ (296.3)	Ber. 16.21 Gef. 16.3	3.40 3.51	12.82 12.7		18.91 18.9		32.46 32.4
2b'	$C_8H_{20}FN_5S_3O_3$ (349.5)	Ber. 27.50 Gef. 27.4	5.75 5.76	5.45 5.2		20.05 20.0		27.50 27.1
2c	$C_5H_{10}F_2N_4S_3O_3$ (308.4)	Ber. 19.49 Gef. 19.6	3.25 3.26	12.33 12.8		18.18 18.0		31.20 31.2
3a	$C_2H_6F_2N_5S_3O_3$ (285.3)	Ber. 8.42 Gef. 8.7	3.18 3.40	13.32 13.5		24.55 24.5		33.71 33.5
3b	$C_4H_{13}F_2N_5S_3O_3$ (313.4)	Ber. 15.33 Gef. 15.4	4.18 4.14	12.12 11.8		22.35 22.4		30.70 30.9
3d	$C_5H_{15}F_2N_5S_3O_3$ (327.4)	Ber. 18.34 Gef. 18.6	4.61 4.74	11.61 11.8		21.39 21.2		29.38 29.5
4a	$CH_4F_2N_4S_3O_3$ (254.2)	Ber. 4.72 Gef. 4.79	1.58 1.52	14.94 15.0		22.04 22.0		37.83 37.7
4b	$C_2H_6F_2N_4S_3O_3$ (268.3)	Ber. 8.95 Gef. 9.1	2.25 2.29	14.16 13.9		20.88 20.9		35.85 35.9
4c	$C_6H_6F_2N_4S_3O_3$ (316.3)	Ber. 22.78 Gef. 22.8	1.91 1.82	12.01 12.1		17.71 17.6		30.40 30.0
5a	$C_{25}H_{23}F_2N_4PS_3O_3$ (592.6)	Ber. 50.67 Gef. 50.6	3.91 3.89	6.41 6.4		9.45 9.5	5.23 5.1	16.23 16.2
5b	$C_{26}H_{25}F_2N_4PS_3O_3$ (606.7)	Ber. 51.47 Gef. 52.0	4.15 4.04	6.26 6.5		9.24 9.5	5.11 5.0	15.86 15.9
6	$C_6H_5F_2LiN_4S_3O_3$ (322.3)	Ber. 22.36 Gef. 22.3	1.56 1.63	11.79 12.0	2.15 2.0	17.39 17.2		29.85 29.6

Tab. 3. ^{19}F -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen. R = $(NSO)_3F_2$ ($CFCl_3$ externer Standard)

Substanz (Lösungsmittel)	δ_{SF} (ppm)	δ_{SF} (ppm)	δ_{SFA} (ppm)	δ_{SFB} (ppm)	J_{FAFB} (Hz)
2a R-N(CH ₃) ₂ (CD ₃ CN)		-73.9			
2b R-N(C ₂ H ₅) ₂	-68.8	-74.1	-72.5	-74.0	20.0
4a R-NHCH ₃ (CD ₃ CN)		-73.3	-71.7	72.5	20.0
4b R-NHC ₂ H ₅ (CD ₃ CN)	66.7	-74.0	-71.8	73.3	20.0
4c R-NHC ₆ H ₅ (CD ₃ CN)		-73.6			
3a R-NHCH ₃ ·H ₂ NCH ₃ (CD ₃ CN)	-68.8				
3b R-NHC ₂ H ₅ ·H ₂ NC ₂ H ₅ (CD ₃ CN)	-69.1				
5a R-NCH ₃ ⁻ (C ₆ H ₅) ₄ P ⁺ (CD ₃ CN)	-67.8				
5b R-NC ₂ H ₅ ⁻ (C ₆ H ₅) ₄ P ⁺ (CD ₃ CN)	-68.1				
6 R-NC ₆ H ₅ ⁻ Li ⁺ (CH ₃ CN)	-68.9				
2b' (NSO) ₃ F[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	^{19}F -NMR in CD ₃ CN: $\delta = -76.2, -71.0, -64.1$ ppm. 1H -NMR in CD ₃ CN: $\delta_{CH_2} = -3.40, \delta_{CH_3} = -1.22$ ppm.				

Tab. 4. ¹H-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen (Lösungsmittel CD₃CN, TMS ext. Standard)

Verbindung	δNH (ppm)	δCH ₂ (ppm)	δCH ₃ (ppm)	J _{HH} (Hz)
2a			-2.91	
2b		-3.52	-1.38	7.0
4a	-6.60		-2.80	
4b	-7.23	-3.28	-1.25	7.5
4c	-8.67			
3a	-6.44		-2.44 -2.49	
3b	-6.93	-3.12 -3.15	-1.20 -1.33	7.4
5a			-2.33	
5b		-2.70	-0.90	8

1,3-Bis(diäthylamino)-5-fluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin(1,3,5-S^{VI}) (2b'): Bei -20°C werden zu einer Lösung von 12.15 g **1** (0.05 mol) in 130 ml Acetonitril 29.2 g HN(C₂H₅)₂ (0.4 mol) in 30 ml Acetonitril getropft. Die Mischung wird danach 6 Tage bei 40°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der verbleibende Feststoff in Äther aufgenommen und das Aminhydrofluorid unter Stickstoff abfiltriert. Nach Abziehen des Äthers wird **2b'** in einer Molekulardestille i. Ölpumpenvak. bei 70°C sublimiert. Ausb. 85%, Schmp. 68°C.

IR (KBr): 3980 st, 3940 m, 1457 mst, 1375 st, 1337 sst, 1280 sst, 1197 st, 1180 sh, 1160 sst, 1118 sst, 1110 sh, 1078 st, 1005 st, 950 st, 930 m, 835 sst, 785 sst, 760 sst, 713 sst, 690 sst, 548 st, 533 m, 522 st, 486 cm⁻¹ m. — Massenspektrum: *m/e* 349 (NSO)₃F[N(C₂H₅)₂]₂, 334 (NSO)₃F[N(C₂H₅)(CH₂)]N(C₂H₅)₂, 277 (NSO)₃FN(C₂H₅)₂, 233 (NSO)₃FNCH₂, 205 (NSO)₃F.

3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1-piperidino-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin(1,3,5-S^{VI}) (2c) und 5-Fluor-1,3,5-trioxo-1,3-dipiperidino-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin(1,3,5-S^{VI}) (2c'): Durchführung und Aufarbeitung wie bei **2b'**. 9.0 g **1** (0.037 mol) und 5.11 g HNC₅H₁₀ (0.060 mol) ergaben nach 2-tägigem Rühren 9.0 g **2c** (97%), Sdp. 92°C/0.03 Torr, Schmp. 44°C. **2c'** konnte im Rohprodukt der Reaktionen massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

IR (KBr): 2955 m, 2940 sh, 2860 m, 1445 m, 1380 sh, 1365 sst, 1328 mst, 1320 mst, 1293 st, 1278 sh, 1145 sst, 1080 sh, 1062 st, 1020 m, 950 st, 912 sh, 870 mst, 857 st, 842 mst, 813 st, 748 st, 731 st, 700 m, 625 m, 579 m, 567 sh, 529 mst, 515 cm⁻¹ st. — Massenspektrum: *m/e* 308 (NSO)₃F₂NC₅H₁₀, 307 (NSO)₃F₂NC₅H₉, 293 (NSO)₃F₂NC₄H₇, 267 (NSO)₃F₂NC₂H₅, 253 (NSO)₃F₂NCH₃, 224 (NSO)₃F₂.

3,5-Difluor-1-methylamino-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin(1,3,5-S^{VI})-Methylamin (1/1) (3a)

a) Darstellung von {**3a** + CH₃NH₃F} siehe bei **4a**.

b) 12.15 g **1** (0.05 mol) in 200 ml Chloroform werden bei 0°C mit 5.15 g (CH₃)₃SiNH(CH₃) (0.05 mol) versetzt. Die Mischung wird 2 h auf 40°C erwärmt. Der ausgefallene weiße Festkörper wird abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Substanz sublimiert i. Vak. bei 55°C. Ausb. 4.0 g (28%), Schmp. 122°C. Der im Filtrat verbleibende Feststoff konnte noch nicht identifiziert werden.

IR (KBr): 3290 sst, 3200 sh, 3180 sst, 3030 m, 2980 m, 2930 m, 2810 m, 2700 m, 2560 m, 2530 m, 2470 m, 1970 m, 1625 mst, 1605 mst, 1520 st, 1460 mst, 1425 mst, 1345 sh, 1325 sst, 1270 sst, 1190 sst, 1110 sst, 980 mst, 970 mst, 940 mst, 927 st, 918 st, 845 sst, 820 st, 810 st, 770 sst, 720 sst, 605 m, 575 mst, 535 st, 515 sst, 350 m, 345 cm^{-1} m. — Das Massenspektrum zeigt die gleichen Abbauprodukte wie die freie Verbindung **4a**.

1-Äthylamino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI})-Äthylamin (111) (**3b**): Darstellung wie **3a**. Aus 5.85 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ entstehen 4.7 g **3b** (30%), Schmp. 118°C.

IR (KBr): 3300 m, 3230 m, 3170 m, 2970 m, 2860 m, 2565 sh, 2550 m, 2495 m, 2020 s, 1935 s, 1825 s, 1610 mst, 1520 mst, 1470 m, 1450 m, 1395 m, 1340 sst, 1325 sst, 1255 st, 1180 mst, 1130 sst, 1110 sh, 1105 mst, 875 mst, 840 st, 770 st, 705 sh, 690 st, 605 mst, 580 m, 525 st, 515 st, 375 m, 350 cm^{-1} m. — Das Massenspektrum entspricht dem von **4b**.

1-Äthylamino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiazin(1,3,5-S^{VI})-Trimethylamin (111) (**3d**): In eine Lösung von 2.0 g **4b** (0.0075 mol) in 100 ml Äther werden unter Rühren 0.5 g Trimethylamin (0.0085 mol) eingeleitet. Der ausgefallene weiße Festkörper wird unter Stickstoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.2 g (90%), Schmp. 155°C.

IR (KBr): 2980 m, 2940 sh, 2910 m, 2870 m, 2670 m, 2530 sh, 2470 m, 2350 sh, 1485 mst, 1455 m, 1385 sh, 1350 sst, 1327 sst, 1287 st, 1260 sst, 1245 sh, 1185 st, 1122 sst, 1091 sh, 1004 st, 988 mst, 880 m, 850 st, 817 st, 770 sst, 740 st, 720 sst, 612 m, 582 m, 523 sst, 504 cm^{-1} m.

3,5-Difluor-1-methylamino-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI}) (4a): In eine Lösung von 12.15 g **1** (0.05 mol) in 150 ml Äther werden bei -10°C 4.65 g H_2NCH_3 (0.15 mol) eingeleitet. Es fällt ein weißer Festkörper aus, nach der Analyse $(\text{NSO})_3\cdot 3\text{H}_2\text{NCH}_3$, der unter Stickstoff filtriert und i. Vak. getrocknet wird. 10 g dieses Aminadduktgemisches werden in 150 ml Äther suspendiert, und bei Raumtemp. wird 10 min trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach Filtration engt man das Filtrat zur Trockne ein und sublimiert das entstandene Produkt i. Vak. bei 50°C . Ausb. 6.8 g (89.5%), Schmp. 69°C .

IR (KBr): 3300 m, 1465 m, 1375 sst, 1355 sst, 1280 st, 1150 sst, 1090 st, 865 st, 795 st, 745 st, 705 m, 570 m, 515 mst, 490 mst, 415 cm^{-1} m. — Massenspektrum: *m/e* 254 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{-NH}(\text{CH}_3)$, 240 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NH}_2$, 233 $(\text{NSO})_3\text{FNCH}_2$, 226 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{H}_2$, 224 $(\text{NSO})_3\text{F}_2$ und weitere Bruchstücke.

1-Äthylamino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI}) (4b): Darstellung wie **4a** mit 6.75 g $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5$ (0.15 mol). Ausb. 6.6 g (82.5%), Schmp. 73°C .

IR (KBr): 3320 mst, 3000 m, 1450 m, 1415 sh, 1370 sst, 1290 st, 1270 st, 1155 sst, 1095 sh, 1065 st, 985 m, 860 st, 808 st, 755 st, 570 m, 522 mst, 497 cm^{-1} mst. — Massenspektrum: *m/e* 268 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$, 253 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{NH}(\text{CH}_2)$, 233 $(\text{NSO})_3\text{FNCH}_2$, 224 $(\text{NSO})_3\text{F}_2$ und weitere Bruchstücke.

1-Anilino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI}) (4c): Bei -5°C werden 4.65 g Anilin (0.05 mol) in eine Lösung von 12.15 g **1** (0.05 mol) in 120 ml Äther getropft und danach langsam 5.9 g Trimethylamin (0.1 mol) eingeleitet. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, mit dem wie bei **4a** weiterverfahren wird. Ausb. 11.3 g (71%), Schmp. 82.5°C .

IR (KBr): 3300 mst, 2920 m, 1490 m, 1370 st, 1280 mst, 1210 m, 1165 sh, 1145 st, 865 mst, 820 sh, 810 mst, 760 mst, 690 m, 550 m, 523 cm^{-1} m. — Massenspektrum: *m/e* 316 $(\text{NSO})_3\text{F}_2\text{-NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, 296 $(\text{NSO})_3\text{FN}(\text{C}_6\text{H}_5)$, 224 $(\text{NSO})_3\text{F}_2$ und weitere Bruchstücke.

Tetraphenylphosphonium-[N-(3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazin(1,3,5-S^{VI})-1-yl)methylamid] (5a): In einem Becherglas wird unter Rühren zu 100 ml einer 2.5-proz.wäBr.

Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid 1 g **3a** gegeben. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach einigen min abfiltriert, gewaschen und i. Vak. getrocknet wird; 2.2 g **5a** (94%), Schmp. 132°C.

IR (KBr): 3050 m, 2920 m, 2870 m, 2810 m, 1580 m, 1480 mst, 1440 st, 1435 sst, 1347 sst, 1320 sst, 1285 sst, 1195 st, 1146 sst, 1125 sst, 1100 sst, 1084 sst, 1022 m, 992 st, 915 mst, 905 st, 849 st, 838 sst, 788 st, 765 sst, 752 sst, 720 sst, 702 st, 684 sst, 612 m, 592 m, 560 m, 523 sst, 510 st, 490 m, 345 cm⁻¹ m.

Tetraphenylphosphonium-[N-(3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin(1,3,5-S^{VI})-1-yl)äthylamid] (5b): Analog zu **5a** entstehen 2.07 g **5b** (91%), Schmp. 118°C.

IR (KBr): 3060 m, 2970 m, 2860 m, 1585 m, 1482 mst, 1442 st, 1435 mst, 1342 sst, 1328 sst, 1268 mst, 1200 m, 1165 m, 1110 sst, 1022 m, 1008 m, 997 mst, 830 st, 790 mst, 763 st, 754 sst, 725 st, 692 sst, 596 m, 528 sst, 516 st, 348 cm⁻¹ m.

Lithium-[N-(3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1,3,5,2,4,6-trithiatiazin(1,3,5-S^{VI})-1-yl)anilid] (6): Zu 4.4 g **4c** (0.014 mol) in 100 ml n-Heptan werden bei -30°C langsam unter Rühren 4.1 g einer 20proz. Butyllithiumlösung in n-Pentan (0.0133 mol LiC₄H₉) gegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, zieht danach das Lösungsmittel ab und sublimiert bei 90°C i. Vak. überschüss. **4c** ab. 3.8 g (86%) Lithiumsalz **6** bleiben zurück.

IR (Nujol): 1590 m, 1490 mst, 1370 mst, 1350 st, 1320 sst, 1285 sst, 1265 st, 1230 st, 1170 sst, 1160 sst, 1150 sst, 1140 sst, 1120 st, 1110 st, 1080 sst, 1070 sh, 1000 m, 908 m, 870 st, 840 st, 795 sst, 755 m, 735 sst, 695 st, 685 st, 640 st, 570 mst, 520 mst, 500 m, 475 cm⁻¹ m.

[288/73]