

Über das 3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat-Anion und das 3,5-Difluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat-Anion

Dieter-Lang Wagner, Hartmut Wagner und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Tammannstr. 4

Eingegangen am 20. Januar 1975

Sulfanurfluorid, (NSOF)₃, (**1**) reagiert mit Methanol und Trimethylamin unter Bildung des Tetramethylammonium-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olats (**2**). Dieses Salz ist wasserlöslich, die freie Säure **4** erhält man durch Ionenaustausch. **4** ist eine starke Säure, aus der wäßrigen Lösung kann sie als Hydrat isoliert werden. Mit Silbercarbonat entsteht das entsprechende Silbersalz **5**. Thiole reagieren unter Reduktion zum Trimethylammonium-3,5-difluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (**6**); mit Ph₄PCl und Ph₄AsCl fallen aus wäßriger Lösung die entsprechenden Salze von **6** aus. PCl₅ und PF₅ ergeben die isoelektronischen Halogenderivate von **6**, die Hydrolyse von **6** bei Einwirkung eines Kationenaustauschers liefert Imidodisulfamid.

The 3,5-Difluoro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olate Anion and the 3,5-Difluoro-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olate Anion

Sulfanuric fluoride, (NSOF)₃, (**1**) reacts with methanol and trimethylamine to give the tetramethylammonium 3,5-difluoro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olate (**2**). This salt is soluble in water, the free acid **4** is obtained by ion exchange. **4** is a strong acid, from aqueous solutions it is isolated as a hydrate. With silver carbonate the corresponding silver salt **5** is prepared. Thiols react with **1** under reduction to give the trimethylammonium 3,5-difluoro-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olate (**6**). With Ph₄PCl and Ph₄AsCl the corresponding salts of **6** are precipitated from aqueous solution. PCl₅ and PF₅ react with **6** to form the isoelectronic halogen derivatives of **6**. Treatment of **6** with a cation exchange resin yields imidodisulfamide.

Bis heute wurden nur Reaktionen von 1,3,5-Trifluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin, (NSOF)₃, (Sulfanurfluorid) (**1**)^{1,2)} mit Verbindungen der 4. und 5. Hauptgruppe untersucht³⁻⁵⁾. Wir setzten unsere Arbeit fort und dehnten unsere Untersuchungen auf Reaktionen von **1** mit Verbindungen der 6. Hauptgruppe aus.

¹⁾ F. Seel und G. Simon, Z. Naturforsch. **19B**, 354 (1964).

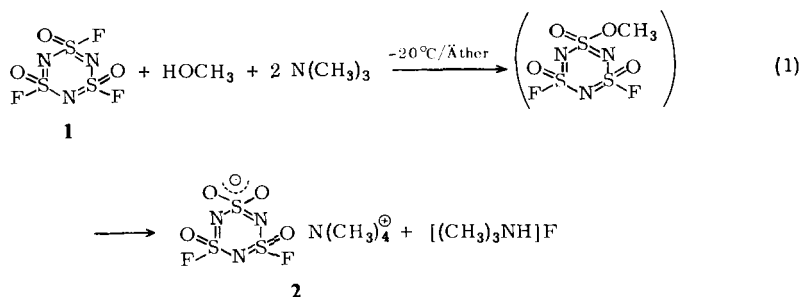
²⁾ T. P. Lin, U. Klingebiel und O. Glemser, Angew. Chem. **84**, 1149 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 1095 (1972).

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

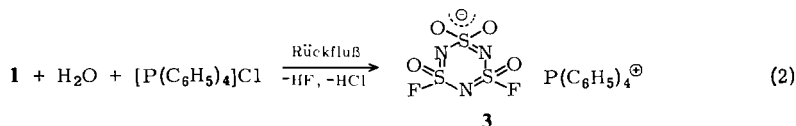
⁴⁾ A. J. Banister und B. Bell, J. Chem. Soc. A **1970**, 1659.

⁵⁾ H. Wagner, R. Mews, T. P. Lin und O. Glemser, Chem. Ber. **107**, 584 (1974).

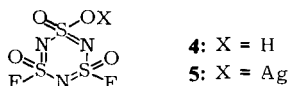
Bei der Umsetzung von **1** mit Methanol und Trimethylamin als HF-Fänger entsteht statt des erwarteten Alkoholderivats das Tetramethylammonium-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (**2**) [Gl. (1)].



Reines **2** erhält man als Rückstand, wenn das Aminhydrofluorid bei 100°C i. Vak. aus dem Reaktionsgemisch heraussublimiert wird. Formel **2** gibt die elektronischen Verhältnisse in diesem cyclischen Anion nur unvollständig wieder, es gibt experimentelle Befunde, die auf eine Verteilung der negativen Ladung über das Ringsystem hinweisen⁶⁾. Das Anion ist auch direkt durch Hydrolyse von **1** in Gegenwart von Tetraphenylphosphoniumchlorid darstellbar [Gl. (2)].



Da aber das Salz **3** in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, ist es für die weiteren Untersuchungen der Chemie dieses Anions nicht brauchbar. Im Gegensatz dazu löst sich **2** sehr gut in Acetonitril und anderen polaren Lösungsmitteln. Es können auch 1proz. wäßrige Lösungen hergestellt werden, in denen **2** bei Raumtemperatur über Monate stabil bleibt. Behandelt man diese Lösungen mit einem Dowex-Kationenaustauscher, so erhält man die freie Säure. Nach Abziehen des Wassers verbleibt ein Monohydrat der Formel **4** · H₂O. Bisher gelang es nicht, daraus die wasserfreie Säure herzustellen. **4** · H₂O hat einen pK_a-Wert von +1.7, er entspricht etwa dem der Phosphorsäure. **4** reagiert daher auch mit Metallcarbonaten, wie z. B. Silbercarbonat zu **5**, das bei 90°C i. Hochvak. vollständig getrocknet werden kann. Die präparativen Möglichkeiten dieses Silbersalzes werden Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein⁶⁾.



Das 3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat-Anion besitzt erwartungsgemäß zwei Isomere, die sich durch *cis*- bzw. *trans*-Stellung der beiden Fluoratome unterscheiden. Sie sind durch das NMR-Spektrum zu unterscheiden und liefern je ein

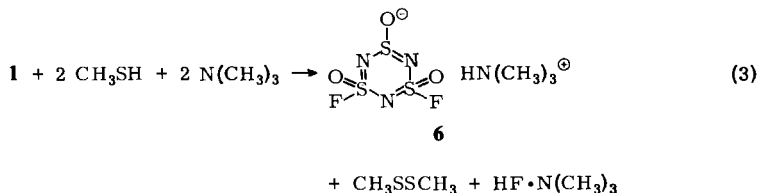
⁶⁾ D. L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, Z. Naturforsch., im Druck.

Singulett (Tab. 1). Bei Einsatz einer *cis-trans*-Mischung von **1** entsteht bei der unter drastischen Bedingungen durchgeführten direkten Hydrolyse ein Gemisch der beiden Isomeren, während bei der Reaktion mit Methanol und Trimethylamin nur ein Isomeres gebildet wird.

Tab. 1. ¹⁹F-NMR-Daten von **2–5** (CFCl₃ ext. Standard)

Verbindung	δ _{SF} (ppm)	Lösungsmittel
2	–64.0	CD ₃ CN
3	–63.9; –67.9	CD ₃ CN
4 · H ₂ O	–66.0	H ₂ O
5	–64.0	CD ₃ CN

Es lag nahe, diese Reaktionen auf Thiole zu übertragen. Bei der Umsetzung von **1** mit Methanthiol und Trimethylamin wurde das Thioanaloge von **2** erwartet. Aber in diesem Fall erfolgt eine Reduktion unter Bildung eines neuen cyclischen Schwefel-Stickstoff-Anions, 3,5-Difluor-3,5-dioxo-1λ⁴,3λ⁶,5λ⁶,2,4,6-trithiatriazin-1-olat-Anion (**6**), das ein Schwefelatom in der Oxidationsstufe +4 enthält [Gl. (3)].



Die Halogenderivate dieses Ringsystems wurden zuvor schon auf anderem Wege dargestellt^{7,8)}. Bei diesen Halogenderivaten kann NMR-spektroskopisch die Existenz zweier Isomere bewiesen werden, aber bei **6** beobachtet man nur ein einziges Singulett für Fluor (Tab. 2). Die Fluoratome stehen also zueinander in *cis*-Stellung. Mit Tetra-

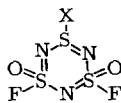
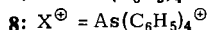
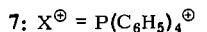
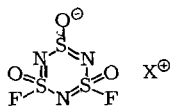
Tab. 2. ¹⁹F-NMR-Daten von **6–9**

Verbindung	δ _{SF} (ppm)	Lösungsmittel; Standard
6	–89.3	CD ₃ CN; int. CFCl ₃
7	–84.4	CD ₃ CN; int. CFCl ₃
8	–84.4	CD ₃ CN; int. CFCl ₃
9	–77.2	ohne; ext. CFCl ₃

phenylphosphoniumchlorid und -arsoniumchlorid können die entsprechenden Salze **7** und **8** aus wäßriger Lösung ausgefällt werden. Aber im Gegensatz zu **2** zersetzt sich **6** sehr schnell in Wasser. Nach Behandeln einer wäßrigen Lösung des Trimethylammoniumsalzes **6** mit einem Kationenaustauscher läßt sich Imidodisulfamid als Hydrolyseprodukt isolieren. Mit Phosphorpentachlorid und Phosphorpentafluorid bildet **6** unter Austausch der O[–]-Gruppe gegen F und Cl die isoelektronischen Halogenderivate **9** und **10**.

⁷⁾ J. Weiß, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1973.

⁸⁾ T. P. Lin, Dissertation, Univ. Göttingen 1973.



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

Experimenteller Teil

Tetramethylammonium-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (2): In eine Lösung von 24.3 g 1 (0.1 mol) und 3.2 g Methanol (0.1 mol) in 300 ml Äther werden bei $-20^{\circ}C$ 11.8 g Trimethylamin (0.2 mol) eingeleitet. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wird. Das Aminhydrofluorid wird bei $100^{\circ}C$ i. Ölpumpenvak. etwa zwei Wochen lang heraussublimiert, bis im 1H -NMR-Spektrum kein $N(CH_3)_3 \cdot HF$ mehr sichtbar ist. Ausb. 93%. Schmp. $252^{\circ}C$.

IR (KBr): 3170 schw, 3050 schw, 2970 schw, 2915 schw, 2760 schw, 2500 schw, 1970 schw, 1880 schw, 1825 schw, 1485 st, 1420 m, 1355 Sch, 1340 sst, 1325 Sch, 1165 sst, 1110 st, 1050 m, 980 schw, 950 st, 860 st, 835 st, 790 sst, 715 sst, 630 st, 565 st, 545 st, 520 st, 455 schw, 380 m, 355 cm^{-1} m.

$[C_4H_{12}N]F_2N_3O_4S_3$ (314.3) Ber. C 15.28 H 3.83 F 12.10 N 17.81 S 30.59

Gef. C 15.3 H 3.86 F 12.1 N 17.9 S 30.5

Tetraphenylphosphonium-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (3): 3 g 1 (0.0125 mol) und 100 ml einer 5proz. wäßrigen Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung werden 14 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.3 g (46%), Schmp. $166^{\circ}C$.

IR (KBr): 3080 schw, 3060 schw, 3050 schw, 3020 schw, 2680 schw, 2200 schw, 2000 schw, 1970 schw b, 1900 schw, 1819 schw, 1778 schw, 1677 schw, 1583 m, 1573 schw, 1482 mst, 1439 Sch, 1435 sst, 1390 Sch, 1357 sst, 1335 sst, 1322 sst, 1182 st, 1165 sst, 1153 sst, 1103 sst, 1068 Sch, 1049 Sch, 1023 Sch, 994 mst, 924 schw, 894 schw, 851 mst, 831 Sch, 824 mst, 781 sst, 758 st, 747 mst, 721 sst, 700 sst, 687 sst, 625 st, 612 Sch, 560 m, 538 Sch, 525 sst, 512 Sch, 444 schw, 378 schw, 354 cm^{-1} m.

$[C_{24}H_{20}P]F_2N_3O_4S_3$ (579.6) Ber. C 49.70 H 3.45 F 6.55 N 7.25 P 5.35 S 16.60

Gef. C 49.3 H 3.43 F 6.4 N 7.3 P 5.4 S 16.5

3,5-Difluor-1-hydroxy-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-Wasser (1/1) ($4 \cdot H_2O$): Eine Lösung von 3.1 g 2 (0.01 mol) in 300 ml Wasser gibt man durch einen Dowex-Kationenaustauscher. Das Wasser wird i. Vak. abgezogen und der verbliebene zähflüssige Rückstand über Phosphor-pentoxid i. Vak. getrocknet, bis ein farbloser Festkörper auskristallisiert. Ausb. 2.36 g (97%). $4 \cdot H_2O$ zersetzt sich beim Erhitzen. Da auch die Zersetzungsprodukte farblos sind, kann kein genauer Zersetzungspunkt angegeben werden.

IR (Nujol): 3150 s b, 1700 b, 1460 mst, 1375 sst, 1340 Sch, 1320 sst, 1160 sst, 1120 st, 1045 m, 850 mst, 795 st, 740 Sch, 725 mst, 710 mst, 640 mst, 570 m, 545 st, 520 st, 480 schw, 390 cm^{-1} m.

$HF_2N_3O_4S_3 \cdot H_2O$ (259.2) Ber. H 1.16 F 14.65 N 16.25 S 37.05

Gef. H 1.37 F 14.3 N 16.1 S 37.1

Silber-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (5): Zu einer wäßrigen Lösung von 4.7 g 4 · H₂O (19.3 mmol) wird soviel Ag₂CO₃ gegeben, bis keine CO₂-Entwicklung mehr auftritt. Vom überschüssigen Silbercarbonat wird abfiltriert, danach das Wasser i. Vak. abgezogen und der farblose pulvrige Rückstand i. Hochvak. bei 90°C getrocknet. Ausb. 6.55 g (96.5%).

IR (KBr): 1375 sst, 1345 Sch, 1320 sst, 1160 sst, 1120 sst, 1045 mst, 865 Sch, 850 st, 795 st, 745 Sch, 720 st, 710 st, 638 st, 570 mst, 545 st, 520 st, 480 schw, 387 m, 370 schw, 352 cm⁻¹ m.

AgF₂N₃O₄S₃ (348.1) Ber. Ag 31.05 F 10.94 N 12.10 S 31.05
Gef. Ag 30.9 F 10.5 N 11.9 S 30.9

Tetraphenylphosphonium-3,5-difluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (7): Bei -30°C werden in eine Lösung von 12.15 g 1 (0.05 mol) in 100 ml Äther zunächst 4.81 g Methanthiol (0.1 mol) und anschließend 5.9 g Trimethylamin eingeleitet. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Das Produkt besteht aus 6 und HF · N(CH₃)₃.

Die Salze ließen sich nicht weiter trennen. 2 g des Gemisches (5.5 mmol) werden daher in 50 ml Wasser gelöst und sofort mit 50 ml einer 5proz. wäßrigen Lösung von Tetraphenylphosphoniumchlorid versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Festkörper aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 2.7 g (86%). Schmp. 188°C.

IR (KBr): 3080 schw, 3060 schw, 1587 m, 1485 mst, 1443 st, 1438 sst, 1330 sst, 1310 sst, 1185 mst, 1152 st, 1105 sst, 1028 m, 995 mst, 838 m, 760 st, 725 sst, 690 sst, 665 sst, 609 st, 555 m, 527 sst, 510 st, 450 m, 395 cm⁻¹ m.

[C₂₄H₂₀P]F₂N₃O₃S₃ (563.6) Ber. C 50.90 H 3.54 F 6.71 N 7.42 P 6.18 S 16.95
Gef. C 50.8 H 3.25 F 7.0 N 7.34 P 6.0 S 17.3

Tetraphenylarsonium-3,5-difluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (8): Darstellung analog 7. Ausb. 3.0 g (89%). Schmp. 175°C.

IR (KBr): 3080 schw, 3060 schw, 1575 schw, 1480 st, 1435 sst, 1390 schw, 1325 sst, 1305 sst, 1180 st, 1150 sst, 1090 sst, 1018 mst, 995 st, 916 schw, 831 m, 775 st, 750 sst, 730 sst, 680 sst, 655 sst, 600 st, 551 m, 505 st, 470 st, 455 sst, 390 m, 345 st, 315 cm⁻¹ schw.

[C₂₄H₂₀As]F₂N₃O₃S₃ (607.7) Ber. C 47.45 H 3.30 As 12.35 F 6.27 N 6.94 S 15.81
Gef. C 47.6 H 3.21 As 12.4 F 6.4 N 6.9 S 15.8

Hydrolyse von 6: 1 g Gemisch aus 6 und HF · N(CH₃)₃ (s. oben bei 7) wird in 50 ml Wasser gelöst und mit einem Kationenaustauscher behandelt. Nach Abziehen des Wassers verbleibt ein farbloser Rückstand, der nach Analyse und IR-Spektrum *Imidodisulfamid* ist^{9,10}. Schmp. 165°C (Lit.¹¹) 169°C).

1-Chlor-3,5-difluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (9): 3.63 g Gemisch aus 6 und HF · N(CH₃)₃ (s. oben bei 7) (10 mmol) und 3.1 g Phosphorpentachlorid (15 mmol) werden in 70 ml CCl₄ suspendiert und 7 d unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemp. wird unter Stickstoff vom Ungelösten abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt eine Flüssigkeit, die i. Vak. destilliert wird. Sdp. 75 – 77°C/8 Torr (Lit.⁸) 30 – 32°C/0.1 Torr). Ausb. 2 g (78%).

IR-, ¹⁹F-NMR- und Massenspektren stimmen mit den Literaturangaben^{7,8} überein.

1,3,5-Trifluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (10): 7.62 g Gemisch aus 6 und HF · N(CH₃)₃ (s. oben bei 7) (20 mmol) werden in 100 ml CCl₄ suspendiert und in einen Auto-

⁹) A. V. Kirsanov und M. Zolotov, Zh. Obshch. Khim. **20**, 1650 (1950) [C. A. **45**, 1950c – i (1951)].

¹⁰) Y. Monteil, Bull. Soc. Chim. France **7**, 2474 (1971).

¹¹) R. Appel, M. Becke-Goehring, G. Eisenhauer und J. Hartenstein, Chem. Ber. **95**, 625 (1962).

klaven gefüllt. Man kondensiert 6.3 g PF_5 (50 mmol) dazu ein und erhitzt die Reaktionsmischung 7 d auf 80°C . Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird nicht umgesetztes PF_5 abgeblasen, danach wird unter Stickstoff Unlösliches abfiltriert. Nachdem das Lösungsmittel unter schwachem Vak. abdestilliert wurde, wird 10 i. Vak. fraktioniert. Sdp. $60-63^\circ\text{C}/8$ Torr (Lit.⁸⁾ $21-23^\circ\text{C}/0.1$ Torr). Ausb. 0.2 g (5%).

IR- und Massenspektren sind mit Literaturangaben^{7, 8)} identisch.

[12/75]