

3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat- ein ambidentes Anion

Diec-Lang Wagner, Hartmut Wagner und Oskar Glemser*

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

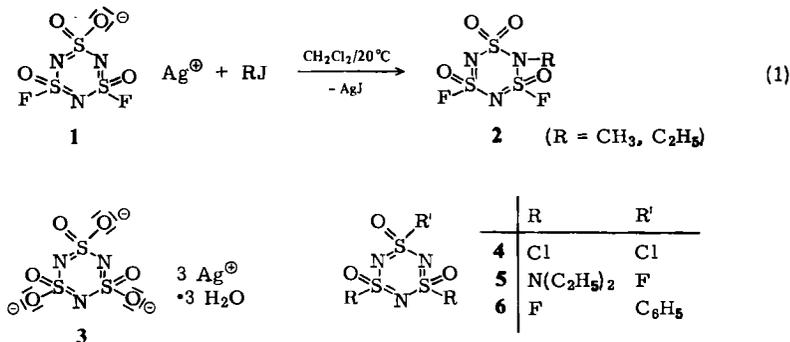
Eingegangen am 26. August 1975

Während die Alkylierung des Silber-Salzes des Titel-Anions (1) mit Methyl- und Äthyljodid an den Stickstoffatomen neben der SO_2^- -Gruppe erfolgt²⁾, wird bei der Reaktion von 1 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ein über Sauerstoff gebundenes Produkt 11 gebildet. Das $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Salz des $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -substituierten Titel-Anions (8) wird hergestellt und in das Silbersalz 9 übergeführt. Bei dessen Reaktion mit CH_3I wird das Stickstoffatom zwischen der $\text{S}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2^-$ - und der SO_2^- -Gruppe bevorzugt methyliert. Die Gründe für das Reaktionsverhalten von 1 und 9 werden diskutiert.

3,5-Difluoro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olate – an Ambident Anion

While the alkylation of the silver salt of the title anion (1) with methyl and ethyl iodide takes place at the nitrogen atoms adjacent to the SO_2^- -group²⁾, an oxygen-bonded product 11 is formed by reaction of 1 with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$. The $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ salt of the $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -substituted title anion (8) is prepared and converted into the silver salt 9. The methylation of 9 with methyl iodide predominantly occurs at the nitrogen atom between the $\text{S}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2^-$ and the SO_2^- -group. The reasons for the reaction patterns of 1 and 9 are discussed.

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von Silber-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (1)¹⁾ mit Alkyljodiden²⁾. Dabei wird ein Ringstickstoffatom alkyliert, welches der SO_2 -Gruppe benachbart ist [Gl. (1)].



¹⁾ D.-L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, Chem. Ber. 108, 2469 (1975).

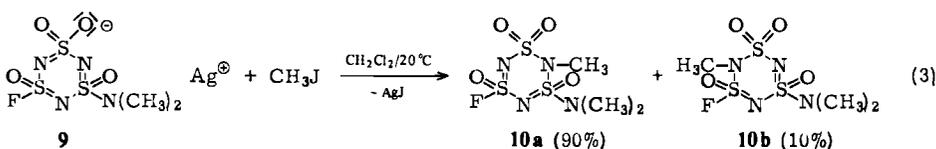
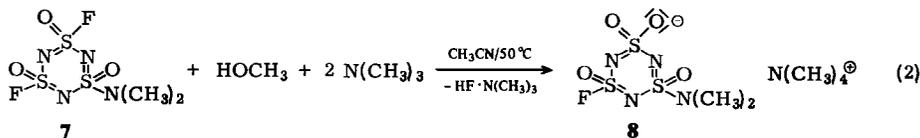
²⁾ D.-L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, Z. Naturforsch., Teil B 30, 279 (1975).

Dieses Reaktionsverhalten ist analog zu dem des Silbertrisulfimids³⁾, die beiden (NSOF)-Gruppen in **1** stabilisieren also nicht die Bindungsverhältnisse des Sulfanursystems. Die Ausbildung von S=O-Doppelbindungen bleibt auch in diesem Fall gegenüber den entsprechenden N=S-Bindungen im Ringsystem bevorzugt.

Aufgrund von Kristallstrukturuntersuchungen an **3**⁴⁾ und an **4**⁵⁾ kann man erwarten, daß die der SO₂-Gruppe benachbarten Stickstoffatome bei **1** äquivalent sind. Demnach liefert die Alkylierung von **1** zu gleichen Anteilen zwei Enantiomere von **2**; es gelang uns, diesen Sachverhalt durch ¹⁹F-NMR-spektroskopische Messungen in Gegenwart eines chiralen Lösungsmittels nachzuweisen⁶⁾.

In diesem Zusammenhang untersuchten wir, welchen Einfluß ein Substituent in **1** auf das Reaktionsverhalten des Anions ausübt. Durch Umsetzung von **7**⁷⁾ mit Methanol und Trimethylamin entsteht gemäß Gl. (2) ein Monodimethylamino-Derivat von **1**.

Aus **8** wurde analog der Darstellung von **1**¹⁾ das Silbersalz **9** hergestellt. In diesem Anion sind die beiden Stickstoffatome neben der SO₂-Gruppe nicht mehr gleichwertig und die nach der Alkylierung entstandenen theoretisch möglichen isomeren Verbindungen können einfach NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Reaktion mit Methyljodid ergab, daß das zwischen der S(O)N(CH₃)₂- und der SO₂⁻-Gruppe liegende Stickstoffatom bevorzugt methyliert wird [Gl. (3)].



Eine O-Alkylierung kann ausgeschlossen werden, da das Massenspektrum von **10a** und **10b** einen intensiven Peak bei der Massenzahl 207 zeigt, der dem Bruchstück **10**-(N(CH₃)₂, NCH₃) zugeschrieben wird. Analog dazu erscheint auch bei **2** das gleiche Bruchstück bei 207 für **2**-(F, NCH₃). Hingegen fehlt in beiden Fällen ein Signal bei der Massenzahl 205 für (NSOF)(NSO)₂⁺, welches typisch für zweifach am Schwefelatom substituierte Derivate ist, wie z. B. **5**⁷⁾. **10a** und **10b** können NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Bei **10a** fehlt eine Protonen-Fluor-Kopplung zwischen der Methylgruppe am Ringstickstoff und dem über 6 Bindungen entfernten Fluoratom. Bei **10b** erscheint erwartungsgemäß eine Kopplung von 1.5 Hz, welche das Signal der Methylenprotonen zum Dublett und das ¹⁹F-Signal zum Quartett aufspaltet.

³⁾ A. Hantzsch und A. Holl, Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 3430 (1901); H. Heinze und A. Meuwesen, Z. Anorg. Allg. Chem. **275**, 49 (1954).

⁴⁾ G. A. P. Dalgaard, A. C. Hazell und R. G. Hazell, Acta Crystallogr., Sect B **30**, 2721 (1974).

⁵⁾ A. C. Hazell, Acta Crystallogr. **20**, 186 (1966).

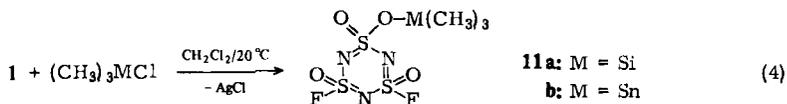
⁶⁾ D.-L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, in Vorbereitung

⁷⁾ H. Wagner, R. Mews, T.-P. Lin und O. Glemser, Chem. Ber. **107**, 584 (1974).

Dieses Reaktionsverhalten von **9** kann damit erklärt werden, daß die Dimethylamino-gruppe durch Rückbindung den Nachbaratomen im Ringsystem Elektronen liefert. Das Ringstickstoffatom zwischen dieser S(O)N(CH₃)₂-Gruppe und der SO₂[⊖]-Gruppe besitzt daher die größte Ladungsdichte, die N–C-Bindung ist an dieser Stelle am stabilsten.

Da prinzipiell alle Gruppen, die ein Fluoratom in **1** substituieren, relativ zu dem ausgetauschten Fluoratom einen +I-Effekt ausüben, sollte dieses Reaktionsverhalten allgemeingültig für monosubstituierte Derivate von **1** sein.

Läßt man **1** mit Metallorganohalogeniden, wie z. B. (CH₃)₃SiCl und (CH₃)₃SnCl, reagieren, so erfolgt die Addition der Metallorganoverbindungen an einem Sauerstoffatom der SO₂[⊖]-Gruppe. Das Sulfanurringsystem bleibt intakt [Gl. (4)].



Die Struktur von **11** kann durch die NMR-spektroskopischen Messungen bewiesen werden. Die Fluoratome sind chemisch äquivalent, das ²⁹Si-FT-NMR-Spektrum von **11a** zeigt keine Kopplung mit Fluor, wie bei einem *N*-substituierten Produkt zu erwarten ist. Außerdem liegt die chemische Verschiebung von Silicium im Bereich der Si–O-Bindungen. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der Zinnverbindung ist mit dem der Siliciumverbindung identisch.

Dieses abweichende Reaktionsverhalten von **1** kann durch die Ausbildung von energetisch bevorzugten Si–O- und Sn–O-Bindungen verursacht werden. Sterische Gründe sind nicht auszuschließen, zur Überprüfung versuchten wir ein *tert*-Butylderivat herzustellen, welches sich aber beim Aufarbeiten der Reaktionsprodukte zersetzte. Auch ein 2-Butylderivat erwies sich als zu instabil.

Obwohl bei Verbindungen des Strukturtyps **11** drei verschiedene Isomere auftreten können, die sich auch NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen^{7,8)}, wurde bei den Verbindungen **11a** und **b** nur eine erhalten. Die Fluoratome sind in **11** äquivalent, sie stehen also zueinander in *cis*-Stellung. Nach den bisher vorliegenden Röntgenstrukturuntersuchungen an (NSOX)₃-Verbindungen^{5,9)} besitzt der (NS)₃-Ring eine Sesselform, in der die *cis*-ständigen Halogenatome axial angeordnet sind. Unter der Annahme, daß bei der Reaktion von **1** mit dem (CH₃)₃MCl keine Umlagerung des Ringsystems stattfindet, müssen die Fluoratome auch schon in **1** eine axiale Position haben. Die NMR-spektroskopischen Daten von **1** alleine erlauben noch keinen Strukturvorschlag¹⁾.

Von dieser Struktur des Anions ausgehend sind nunmehr noch zwei isomere Reaktionsprodukte **11** möglich, in denen der Substituent entweder eine axiale oder äquatoriale Stellung einnimmt. Beide Isomere werden auch bei monosubstituierten Äminderivaten beobachtet⁶⁾. Wir nehmen an, daß aus sterischen Gründen der voluminöse Substituent die günstigere äquatoriale Stellung einnimmt, wie es auch bei Verbindung **6** beobachtet wird⁹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

⁸⁾ T.-P. Lin, U. Klingebiel und O. Glemser, *Angew. Chem.* **84**, 1149 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 1095 (1972).

⁹⁾ D. E. Arrington, T. Moeller und I. C. Paul, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2627.

Experimenteller Teil

Tetramethylammonium-3-dimethylamino-5-fluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat (**8**): In eine Lösung von 13.4 g **7** (0.05 mol) und 4.2 g Methanol (0.15 mol) in 100 ml Acetonitril werden bei 50°C 11.8 g Trimethylamin (0.2 mol) langsam eingeleitet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand wird mit Äther gewaschen, um nicht umgesetztes **7** abzutrennen. Das Aminhydrofluorid wird aus dem Produktgemisch bei 80°C i. Ölpumpenvak. etwa 12 d lang heraussublimiert, bis im ¹H-NMR-Spektrum kein N(CH₃)₃ · HF mehr sichtbar ist. Ausb. 13.2 g (77.8%), Schmp. 74–76°C.

IR (KBr): 3040 m, 2990 schw, 2930 schw, 2890 schw, 1490 sst, 1460 m, 1420 m, 1325 sst, 1315 Sch, 1265 sst, 1150 sst, 1097 sst, 1047 Sch, 950 sst, 835 sst, 770 st, 720 sst, 695 sst, 620 st, 565 m, 543 st, 520 st, 505 st, 477 cm⁻¹ m. – NMR: **8** besitzt zwei Isomere, die nicht getrennt werden konnten, sich aber durch ihr ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektrum unterscheiden. Die Fluorsignale und die zugehörigen Protonenresonanzsignale wurden anhand des Intensitätsverhältnisses zugeordnet. ¹⁹F-NMR: δ = –67.25, –69.26 ppm (CD₃CN, CFCl₃ int. Stand.). ¹H-NMR: δ = –2.75, –2.67 ppm (CD₃CN, TMS int. Stand.).

C₄H₁₂N[C₂H₆FN₄O₄S₃] (339.4) Ber. C 21.23 H 5.35 F 5.60 N 20.63 S 28.34
Gef. C 21.6 H 5.48 F 5.7 N 20.9 S 28.1

Silber-3-dimethylamino-5-fluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiazin-1-olat (**9**): Eine Lösung von 10.2 g **8** (0.03 mol) in 200 ml Wasser gibt man durch einen Dowex-Kationenaustauscher. Die entstandene Lösung wird auf 100 ml i. Vak. eingeeengt. Zu dieser Lösung wird soviel Ag₂CO₃ gegeben, bis keine CO₂-Entwicklung mehr auftritt. Vom überschüssigen Silbercarbonat wird abfiltriert, danach das Wasser i. Vak. abgezogen und der pulvrige Rückstand i. Hochvak. bei 90°C getrocknet. Ausb. 10.56 g (94.3%).

IR (KBr): 2980 schw, 2920 schw, 2890 schw, 1850 schw, 1820 schw, 1455 m, 1320 st, 1305 st, 1250 st, 1230 st, 1135 sst, 1090 sst, 1020 m, 925 st, 845 Sch, 825 st, 770 st, 730 st, 685 st, 615 st, 559 m, 539 st, 515 cm⁻¹ st. – NMR: vgl. **8**.

Ag[C₂H₆FN₄O₄S₃] (373.2) Ber. C 6.44 H 1.62 Ag 28.91 F 5.09 N 15.01
Gef. C 6.4 H 1.90 Ag 30.1 F 4.9 N 15.0

3-Dimethylamino-5-fluor-2-methyl-1,1,3,5-tetraoxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (**10a**) und *3-Dimethylamino-5-fluor-6-methyl-1,1,3,5-tetraoxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin* (**10b**): Zu einer Suspension von 3.75 g **9** (0.01 mol) in 100 ml Methylenchlorid wird langsam eine Lösung von 1.42 g Methyljodid (0.01 mol) in 20 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. getropft. Diese Mischung verbleibt 3 d unter Lichtausschluß und Rühren, danach wird das entstandene Silberjodid unter Stickstoff abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbloser Feststoff, nach den ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren besteht er zu 90% aus **10a** und zu 10% aus **10b**. Durch wiederholte Sublimation bei 70°C i. Ölpumpenvak. erhält man 0.6 g **10a** (21.5%). Schmp. 52°C. **10b** konnte nicht isoliert werden.

IR (Kel-F und Nujol): 3050 schw, 2950 schw, 1450 m, 1420 m, 1355 st, 1305 st, 1275 st, 1185 st, 1155 st, 1080 st, 1050 Sch, 975 st, 845 st, 810 st, 780 st, 750 st, 725 st, 615 st, 530 st, 510 st, 465 m, 450 cm⁻¹ m.

C₃H₉FN₄O₄S₃ (280.3) Ber. C 12.85 H 3.24 F 6.78 N 19.99 S 34.32
Gef. C 13.1 H 3.24 F 7.2 N 19.9 S 33.8

MS: m/e = 280 [(NSOF)(CH₃NSO₂)₂(NSON(CH₃)₂)]⁺, 238 [(NSOF)(CH₃NSO₂)(NSO₂H₂)]⁺, 236 [(NSOF)(CH₃NSO₂)(NSO)]⁺, 207 [(NSOF)(SO₂)(NSO)]⁺.

NMR: Da **9** zwei Isomere besitzt, entstehen auch zwei isomere Verbindungen von **10a** und von **10b**.

10a: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -61.1, -67.3$ ppm (CH_2Cl_2 , CFCl_3 int. Stand.). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -3.08$ ppm ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -3.36 (2- CH_3) (CH_2Cl_2 , TMS ext. Stand.).

10b: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -60.75, -63.25$ ppm (CH_2Cl_2 , CFCl_3 int. Stand.). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -3.08$ ppm ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$), -3.58 (6- CH_3) (CH_2Cl_2 , TMS ext. Stand.), $J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz.

1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-trimethylsiloxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (11a): Unter Feuchtigkeitsausschluß wird zu einer Suspension von 3.5 g **1** in 150 ml Methylenchlorid langsam eine Lösung von 1.1 g Trimethylchlorsilan (0.01 mol) in 20 ml Methylenchlorid getropft. Diese Reaktionsmischung verbleibt 5 d unter Lichtausschluß bei Raumtemp. Anschließend wird vom Feststoff unter Stickstoff abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Das Reaktionsprodukt wird durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 1.2 g (38.3%), Sdp. 67°C/0.01 Torr.

IR (kapillar): 2975 schw, 2905 schw, 1475 schw, 1460 schw, 1390 Sch, 1374 sst, 1340 sst, 1260 st, 1165 sst, 1145 sst, 1005 sst, 870 sst, 832 sst, 813 sst, 768 st, 750 st, 710 m, 630 st, 607 m, 540 st, 517 st, 447 cm^{-1} m. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -68.08$ ppm (int. CFCl_3). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.53$ ppm (int. TMS). $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -50.5$ ppm (int. TMS).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3\text{Si}$ (313.4) Ber. C 11.50 H 2.89 F 12.12 N 13.41 S 30.69
Gef. C 11.6 H 2.82 F 12.2 N 13.6 S 30.5

1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-trimethylstannyloxy-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (11b): Darst. wie **11a**. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Festkörper, der mit wenig Methylenchlorid gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 2.9 g (71.8%). Schmp. 126°C.

IR (Kel-F bzw. Nujol): 3008 schw, 2920 sch, 1375 sst, 1310 st, 1155 st, 1120 st, 960 m, 855 st, 790 st, 730 st, 641 st, 573 Sch, 555 st, 541 st, 515 st, 445 cm^{-1} m. — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -68.17$ ppm (CH_2Cl_2 , int. CFCl_3). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -1.07$ ppm (CH_2Cl_2 , ext. TMS).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3\text{Sn}$ (404.0) Ber. C 8.92 H 2.25 F 9.41 N 10.40 S 23.81 Sn 29.38
Gef. C 9.5 H 2.34 F 10.3 N 10.0 S 22.5 Sn 30.8

[388/75]