

Einige Seitenkettenreaktionen des 1-Amino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-Ammoniak (1/1)

Teh-Pei Lin und Oskar Glemser*

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

Eingegangen am 25. Februar 1976

Die Titelverbindung $2 \cdot \text{NH}_3$ reagiert mit Lewis-Säuren wie PCl_5 , SF_4 , OSF_4 , OSCl_2 zu 3–6. Unter drastischeren Reaktionsbedingungen liefert die Reaktion von $2 \cdot \text{NH}_3$ mit OSCl_2 7, das mit AgF_2 zu 8 fluoriert wird. Die IR-, NMR- und Massenspektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

Some Side Chain Reactions of 1-Amino-3,5-difluoro-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiazine-ammonia (1/1)

The title compound $2 \cdot \text{NH}_3$ reacts with Lewis acids such as PCl_5 , SF_4 , OSF_4 , OSCl_2 to give 3–6. Reaction of $2 \cdot \text{NH}_3$ with OSCl_2 under more rigorous conditions yields 7, which is fluorinated by AgF_2 to 8. The i. r., n. m. r., and mass-spectra of these compounds are reported.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an $(\text{NSOF})_3$ (1)¹⁾ haben wir die Reaktionen dieser Verbindung mit Aminen²⁾ und mit Verbindungen der 6. Hauptgruppe^{3,4)} studiert. Analog der Reaktion von 1 mit primären Aminen liefert die Ammonolyse ein monosubstituiertes Addukt $2 \cdot \text{NH}_3$ ⁵⁾, aus dem sich mit HCl-Gas auch die freie Verbindung 2⁵⁾ isolieren läßt. Da von beiden Verbindungen das Addukt $2 \cdot \text{NH}_3$ eine größere Basizität besitzt, diente diese Verbindung als Ausgangsprodukt für die nachfolgend beschriebenen Reaktionen.

In einer Kirsanov-Reaktion⁶⁾ reagiert $2 \cdot \text{NH}_3$ mit PCl_5 in guter Ausbeute zu 1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-(trichlorphosphoranylidenamino)-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (3), das bei Raumtemperatur gegenüber Wasser bemerkenswert stabil ist. Die thermische Zersetzung von 3 liefert geringe Mengen 9⁷⁾.

Setzt man $2 \cdot \text{NH}_3$ in Gegenwart von NaF als HF-Fänger bei Raumtemperatur mit SF_4 um, so entsteht das entsprechende Schwefeldifluorimid-Derivat 4, eine gegen Hydrolyse sehr empfindliche Flüssigkeit. Mit OSF_4 reagiert $2 \cdot \text{NH}_3$ erst unter viel drastischeren

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

²⁾ H. Wagner, R. Mews, T. P. Lin und O. Glemser, *Chem. Ber.* **107**, 584 (1974).

³⁾ D. L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, *Chem. Ber.* **108**, 2469 (1975).

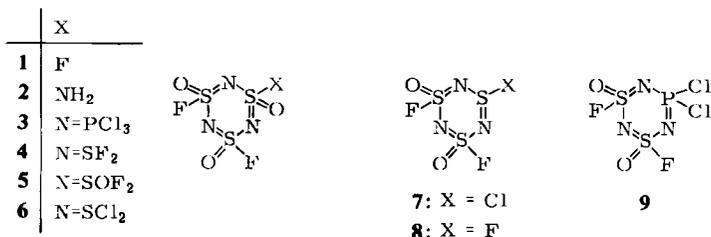
⁴⁾ D. L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 279 (1975).

⁵⁾ H. Wagner, D. L. Wagner und O. Glemser, in Vorbereitung.

⁶⁾ A. V. Kirsanov, *Zh. Obschch. Khim.* **22**, 81 (1952) [*C. A.* **46**, 6984 b (1952)].

⁷⁾ U. Klingebiel, T. P. Lin, B. Buss und O. Glemser, *Chem. Ber.* **106**, 2969 (1973).

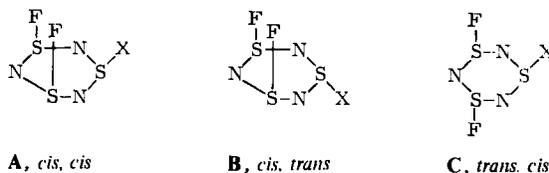
Bedingungen (110°C/NaF) zu **5**. Bei dessen thermischer Zersetzung entsteht *cis*- und *trans*-**1**.



Je nach Wahl der Reaktionsbedingungen liefert die Umsetzung von **2** · NH₃ mit Thionylchlorid unterschiedliche Reaktionsprodukte. Im ersten Reaktionsschritt bildet sich das Schwefeldichloridimid-Derivat **6**, eine hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die durch Destillation abgetrennt werden kann. Bei längerer Reaktionszeit reagiert **6** in Thionylchlorid weiter unter Reduktion eines Schwefelatoms im Ringsystem zu **7**. Es gelang nicht, den Mechanismus dieser Reaktion durch Isolierung der Oxidationsprodukte aufzuklären.

Durch Fluorierung von **7** mit AgF₂ in Tetrachlorkohlenstoff entsteht die vollfluorierte Verbindung **8**.

Die Verbindungen **7** und **8** wurden inzwischen schon auf anderem Weg hergestellt^{3, 8)}. Während die beiden anderen Methoden nur ein Isomeres liefern, in dem die Fluoratome am S^{VI} in *cis*-Stellung stehen, können jetzt NMR-spektroskopisch weitere Isomere nachgewiesen werden. Von den Isomeren A – C, die man bisher bei Derivaten von **1** beobachtet hat^{1–5, 9)}, findet man für **7** das *cis,trans*- und das *cis,cis*-Isomere. Bei **8** zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum ein AKX-Spektrum für das *trans,cis*-Isomere und ein A₂X-Spektrum für ein Isomeres mit *cis*-ständigen Fluoratomen an S^{VI}.



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

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in N₂-Atmosphäre ausgeführt. – IR-Spektren: In flüssiger Phase kapillar, als Festsubstanz in Nujol zwischen KBr-Platten, Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 125. – Massenspektren: Atlas CH-4-Gerät. – ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: Varian A 56–60 (externer Standard TMS bzw. CFCl₃). – ³¹P-NMR-Messungen: Bruker-HX-8 Kerninduktionsspektrometer.

⁸⁾ J. Weiß, R. Mews und O. Glemser, J. Inorg. Nucl. Chem., H. H. Hyman Memorial Vol., p. 213 (1976).

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

1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-(trichlorphosphoranylidenamino)-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin (3): Zu einer Suspension von 0.025 mol 2 · NH₃ in 35 ml Tetrachlorkohlenstoff gibt man die äquivalente Menge Phosphorpentachlorid, erwärmt unter Rühren auf 80°C und hält diese Temp. solange konstant, bis eine klare Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. i. Vak. weitgehend abgezogen und die zurückbleibende Flüssigkeit durch Vakuumdestillation gereinigt. Ausb. 6.56 g (70%), Sdp. 137–138°C/0.1 Torr.

MS: m/e = 374 (NSO)₃F₂NPCl₃, 358 (NS)₃O₂F₂NPCl₃, 355 (NSO)₃FNPCl₃, 339 (NSO)₃F₂NPCl₂, 298 SOFNSOFNPCl₃, 279 SOFNSONPCl₃, 224 (NSO)₃F₂, 208 (NS)₃(OF)₂, 198 SONPCl₃ sowie weitere Bruchstücke. — IR: 1365 sst, 1303 sst, 1240 st, 1135 st, 875 s, 840 st, 780 sst, 755 sst, 700 s, 635 s, 610 sst, 560 m, 515 st, 490 cm⁻¹ m. — NMR: δ (SF) = -72.2 ppm, δ (³¹P) = +23.7 ppm (H₃PO₄ int. Standard), J (FP) = 2.0 Hz.

N-(3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin-1-yl)imidoschwefligsäure-difluorid (4): 0.05 mol 2 · NH₃ werden mit 0.1 mol NaF innig vermischt und in einem 200-ml-Stahlautoklaven mit 0.075 mol SF₄ versetzt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemp. 24 h gerührt. Unumgesetztes SF₄ wird bei Raumtemp. abgeblasen und die verbleibende, gelb gefärbte Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Durch wiederholte Destillation unter reduziertem Druck erhält man schließlich 4.0 g (26%) 4, Sdp. 65°C/15 Torr.

MS: m/e = 308 (NSO)₃F₂NSF₂ (63%), 289 (NSO)₃F₂NSF (1), 243 (NSOF)₃ (84), 224 (NSO)₃F₂ (100), 208 (NS)₃F₂O₂ (5), 148 N(SOF)₂ (8), 132 NSNSF₂ (30), 70 SF₂ (39), 67 SOF (53), 64 SO₂ (30), 51 SF (19), 48 SO (44), 46 NS (45), 32 S (23). — IR: 1770 m, 1362 sst, 1288 m, 1240 s, 1021 sst, 1015 sst, 878 m, 845 st, 800 s, 766 sch, 745 st, 691 m, 645 s, 622 s, 583 s, 516 cm⁻¹ m. — NMR: δ (S^{VIF}) = -72.86, δ (S^{IVF}) = -38.4 ppm, J (FF) = 0.45 Hz.

N-(3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin-1-yl)imidosulfuryldifluorid (5): 0.1 mol 2 · NH₃⁵⁾ werden mit 0.1 mol NaF in einem 250-ml-Stahlautoklaven innig vermischt. Dann werden 0.2 mol SOF₄ einkondensiert. Der Autoklav wird 48 h auf 110°C erwärmt, danach das überschüssige SOF₄ über eine Schutzfalle abgeblasen. Das bis 100°C i. Vak. flüchtige Produkt wird in eine Quarzfalle abgesaugt und anschließend fraktioniert destilliert. Ausb. 21 g (65%), Sdp. 105–107°C/0.1 Torr.

MS: m/e = 324 (NSO)₃F₂NSOF₂ (31.2%), 305 (NSO)₃F₂NSOF (1), 289 (NSO)₃F₂NSF (1), 243 (NSOF)₃ (25.7), 224 (NSO)₃F₂ (100), sowie weitere Bruchstücke. — IR: 1434 m—st, 1375 st, 1334 st, 1136 sst, 905 sch, 878 st, 830 m, 765 m, 730 cm⁻¹ m. — NMR: δ (SF_A) = -72.3, δ (SF_B) = -70.6, δ (SOF₂) = -48.40 ppm, J (F_AF_B) = 21 Hz.

N-(3,5-Difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin-1-yl)imidoschwefligsäure-dichlorid (6): 0.05 mol 2 · NH₃⁵⁾ werden mit 75 ml SOCl₂ unter Rückfluß bis zur Bildung einer klaren Lösung erhitzt. Unverbrauchtes Thionylchlorid wird destillativ entfernt und die verbleibende Substanz fraktioniert destilliert. Ausb. 8.5 g (50%), Sdp. 108–110°C/25 Torr.

MS: m/e = 340 (NSO)₃F₂NSCl₂, 305 (NSO)₃F₂NSCl, 286 (NSO)₃FNsCl, 224 (NSO)₃F₂, 208 (NS)₃O₂F₂, 102 SCl₂, sowie weitere Bruchstücke. — IR: 1370 sst, 1318 st, 1145 sst, 1080 sst, 1000 s, 875 st, 830 m, 760 st, 710 st, 630 s, 595 s, 550 m, 515 m, 480 s, 415 cm⁻¹ m. — NMR: δ (SF) = -74.3 ppm.

Cl₂F₂N₄O₃S₄ (341.2) Ber. Cl 20.78 F 11.14 N 16.42 S 37.59

Gef. Cl 20.7 F 11.2 N 16.1 S 37.9

1-Chlor-3,5-difluor-3,5-dioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin (7): 0.1 mol 2 · NH₃ werden in 60 ml Thionylchlorid 2 Wochen unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird anschließend unter vermindertem Druck abdestilliert und die verbleibende dunkelrote Flüssigkeit fraktioniert destilliert. Ausb. 13.4 g (55%), Sdp. 38–40°C/0.7 Torr.

IR: 1365 sst, 1128 sst, 1087 sst, 946 m, 865 st, 810 sst, 735 sst, 690 s, 623 s, 548 m, 514 st, 448 cm^{-1} st. — MS: $m/e = 243$ (NSOF)₂(NSCl) (1%), 208 (NSOF)₂NS (100), 127 (NS)₂OF (4.5), 67 SOF (14.4), 48 SO (4.6), 46 NS (66), 35 Cl (1). — NMR: $\delta(\text{SF}) = -78.9$, $\delta(\text{SF}) = -77.1$ ppm.

$\text{ClF}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (243.7) Ber. Cl 14.55 F 15.59 N 17.25 S 39.48

Gef. Cl 14.7 F 15.0 N 17.4 S 39.2

1,3,5-Trifluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (8): 0.1 mol **7** werden in 70 ml CCl_4 mit 0.15 mol AgF_2 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das entstandene Silberchlorid wird in einer Stickstoffatmosphäre abfiltriert. Das Filtrat wird weitgehend vom Lösungsmittel befreit und destilliert. Ausb. 15.9 g (70%), Sdp. 61–62°C/26 Torr.

IR: 1370 st, 1132 m, 1096 sst, 947 s, 860 m, 813 m, 746 m, 637 s, 594 s, 545 s, 511 s, 454 cm^{-1} m. — MS: $m/e = 227$ (NSOF)₂(NSF) (82.3%), 208 (NSOF)₂NS (100), 127 (NS)₂OF (10), 67 SOF (57), 64 SO_2 (54), 51 SF (19.2), 48 SO (45.6), 46 NS (59.3). — NMR: A_2X -Spektrum: $\delta(\text{SF}_\text{A}) = -80.7$, $\delta(\text{SF}_\text{X}) = -29.7$ ppm, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{X}) = 11.5$ Hz. AKX-Spektrum: $\delta(\text{SF}_\text{A}) = -72.4$, $\delta(\text{SF}_\text{K}) = -80.4$, $\delta(\text{SF}_\text{X}) = -35.8$ ppm, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{K}) = 21.8$, $J(\text{F}_\text{A}\text{F}_\text{X}) = J(\text{F}_\text{K}\text{F}_\text{X}) = 14.3$ Hz.

$\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_3$ (227.2) Ber. N 18.49 S 42.34 F 25.08 Gef. N 18.4 S 42.0 F 24.9

[76/76]