

Über Reaktionen des 1,3,5-Trifluor-1,3,5-trioxo- $1\lambda^6,3\lambda^6,5\lambda^6,2,4,6$ -trithiatriazins (Sulfanurfluorid) mit Aminen

Hartmut Wagner, Diec-Lang Wagner und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 13. Mai 1976

Während das Trithiatriazin **1** mit Diethylamin nur zu Mono- und Disubstitutionsderivaten (**2b**¹⁾, **3b**¹⁾) reagiert, kann Dimethylamin ein, zwei oder auch drei Fluoratome austauschen (\rightarrow **2a**¹⁾, **3a**, **4**). Die Reaktion von **1** mit primären Aminen wie Methylamin und Ethylamin liefert hingegen nur Mono- und Trisubstitutionsprodukte (**5a**¹⁾, **b**¹⁾ bzw. **9a**, **b**). Ammoniak reagiert mit **1** zu $10 \cdot \text{NH}_3$, die freie Verbindung **10** entsteht nach Behandeln mit HCl-Gas. Mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ gibt **10** die ionische Verbindung **11**, mit Benzaldehyd die Schiffsche Base **12**. Mit sekundären Diaminen setzt sich **1** bevorzugt unter intermolekularer Verknüpfung (**13**) um, aber auch eine bicyclische Verbindung **14** ist in geringer Ausbeute darzustellen. Mit Silylaminen wie $\text{RN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) reagiert **1** erst nach Zusatz von RNHSiMe_3 (\rightarrow **15a**, **b**). Sn–N-Spaltungsreaktionen mit **1** verlaufen erheblich leichter, wobei ausschließlich Monosubstitutionsprodukte (z. B. **16**) gebildet werden. **1** gibt mit Phenylhydrazin unter Reduktion eines Schwefelatoms das Anion **17**. Auch ein substituiertes Anion (**18**) konnte auf diesem Wege aus **2a** dargestellt werden. Das Reaktionsverhalten von **1** wird ausführlich diskutiert.

Reactions of 1,3,5-Trifluoro-1,3,5-trioxo- $1\lambda^6,3\lambda^6,5\lambda^6,2,4,6$ -trithiatriazine (Sulfanuric Fluoride) with Amines

Whereas the reaction of the trithiatriazine **1** with diethylamine yields only mono- and disubstituted derivatives (**2b**¹⁾, **3b**¹⁾), the reaction with dimethylamine results in the replacement of one, two, or three fluorine atoms (\rightarrow **2a**¹⁾, **3a**, **4**). On the other hand, only mono- or trisubstituted compounds (**5a**¹⁾, **b**¹⁾ or **9a**, **b**, resp.), are formed by the reactions of **1** with primary amines such as methylamine and ethylamine. Ammonia reacts with **1** to give $10 \cdot \text{NH}_3$. The free compound **10** is formed by treatment with HCl gas. **10** reacts with $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ to yield the ionic compound **11** and with benzaldehyde to form the Schiff base **12**. With secondary diamines **1** preferentially undergoes intermolecular linkage with formation of **13**, but a bicyclic compound **14** could also be prepared in low yield. **1** reacts with silylamines such as $\text{RN}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) only after addition of $\text{RNH}(\text{SiMe}_3)$ (\rightarrow **15a**, **b**). Sn–N cleavage reactions with **1** occur more readily. Only monosubstituted products (e. g. **16**) are formed. Reaction of **1** with phenylhydrazine results in reduction of a sulfur atom and formation of the anion **17**. A substituted anion (**18**) was also prepared from **2a** by this method. The reaction behavior of **1** is discussed in detail.

Ein wesentlicher Teil der präparativen Untersuchungen von Substitutionsreaktionen an **1** wurde mit organischen Aminen durchgeführt. In den ersten Veröffentlichungen^{2, 3)}

¹⁾ H. Wagner, R. Mews, T. P. Lin und O. Glemser, Chem. Ber. 107, 584 (1971).

²⁾ T. Moeller und A. Ouchi, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2147 (1966).

³⁾ A. J. Banister und B. Bell, J. Chem. Soc. A 1970, 1659.

wird berichtet, daß bei diesen Reaktionen ausschließlich disubstituierte Derivate entstehen (1 , $R^1 = R^2 = \text{NRR}'$, $R = \text{H}$, Alkyl). Es zeigte sich jedoch, daß Amine in Ether als Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen nur ein Fluoratom des Ringes austauschen¹⁾.

Um die reaktiven Eigenschaften von **1** besser zu verstehen, waren weitere Untersuchungen in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur, Lösungsmittel, Substitutionsgrad, Basizität des Amins und sterischen Eigenschaften des Amins erforderlich.

Reaktionen von **1** mit sekundären Aminen

Je nach Reaktionsbedingungen reagiert **1** mit Dimethylamin unter Austausch von einem, zwei oder drei Fluoratomen. In wenig polaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen (-40°C) entsteht das Monosubstitutionsprodukt **2a**¹⁾, in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril, und bei höheren Reaktionstemperaturen ($+60^\circ\text{C}$) kann das zweite Fluoratom unter Bildung von **3a** ausgetauscht werden.

Das Trisubstitutionsprodukt **4** wird erst unter noch drastischeren Reaktionsbedingungen gebildet, hierzu wird das disubstituierte Derivat **3a** direkt mit Dimethylamin ohne Lösungsmittel umgesetzt.

Mit steigendem Substitutionsgrad nimmt also die Reaktivität von **1** ab. Die nucleophile Substitution wird erschwert durch +I- und +M-Effekte der Substituenten, welche die Elektronendichte am Zentrum des nucleophilen Angriffs erhöhen.

Möglicherweise sind auch noch sterische Effekte im gleichen Sinne wirksam. **1** reagiert mit Diethylamin unter denselben Reaktionsbedingungen wie mit Dimethylamin zu Mono- und Disubstitutionsprodukten (**2b**, **3b**)¹⁾. Dagegen läßt sich bei **3b** das dritte Fluoratom unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen nicht mehr austauschen. Analog zu **3a**, **b** wurden auch die Derivate **3c** dargestellt²⁾.

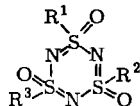
Reaktionen mit primären Aminen

Die Verhältnisse werden komplizierter, wenn primäre Amine mit **1** reagieren. Unter milden Reaktionsbedingungen wird ein Fluoratom substituiert. Es entsteht ein Addukt $5 \cdot \text{H}_2\text{NR}$, aus dem die freie Verbindung durch Behandeln mit HCl-Gas gewonnen wird¹⁾. Nach Zugabe von Amin bildet sich das Addukt wieder zurück. Aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen kann diesem Addukt eine Struktur zugeordnet werden, in welcher der Ring **5** eine partielle negative Ladung besitzt. Die Bildung dieser Addukte wird hervorgerufen durch den Elektronenzug, den das Ringsystem mit seinen elektronennegativen Gruppen auf den Substituenten ausübt. Eine beträchtliche NH-Acidität, die sich auch NMR-spektroskopisch nachweisen läßt, ist die Folge (Tabelle).

Bei **5** bewirkt die Adduktbildung eine wesentliche Änderung des reaktiven Verhaltens gegenüber den Derivaten mit sekundären Aminen. Setzt man **5** mit weiterem Amin unter den Reaktionsbedingungen der Darstellung von **3** um, so bildet sich nur das Addukt $5 \cdot \text{H}_2\text{NR}$ zurück, es entsteht kein Disubstitutionsprodukt.

Die geringere nucleophile Reaktivität des primären Amins gegenüber $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ist nicht für diesen Effekt entscheidend. Die Reaktion von **2a** mit Methylamin liefert erwartungsgemäß eine disubstituierte Verbindung $6 \cdot \text{H}_2\text{NCH}_3$, aus der die freie Verbindung **6** durch Reaktion mit HCl erhältlich ist. Aus einer wäßrigen Lösung des Adduktes kann mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ das Salz **7** mit dem großen Kation $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^+$ ausgefällt werden.

Die Reaktivität von $5 \cdot \text{H}_2\text{NR}$ ist also erheblich geringer als die von **2**, eine Folge der negativen Partialladung des Ringes im Addukt.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1	F	F	F	6	F	NHCH ₃	N(CH ₃) ₂
2a	F	F	N(CH ₃) ₂	7	F	NCH ₃ ^{-(C₆H₅)₄P⁺}	N(CH ₃) ₂
b	F	F	N(C ₂ H ₅) ₂	8a	F	NHCH ₃	NHCH ₃
3a	F	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	b	F	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅
b	F	N(C ₂ H ₅) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	9a	NHCH ₃	NHCH ₃	NHCH ₃
c	F	*)	*)	b	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅	NHC ₂ H ₅
4	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	10	F	F	NH ₂
5a	F	F	NHCH ₃	11	F	F	NH ^{-(C₆H₅)₄P⁺}
b	F	F	NHC ₂ H ₅	12	F	F	N=CHC ₆ H ₅

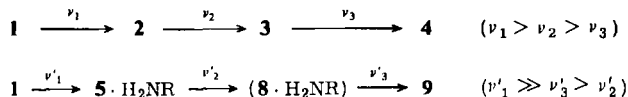
*) R² = R³ = Piperidino, Morpholino, Dimethylmorpholino, Pyrrolidino²⁾.

Damit $5 \cdot \text{H}_2\text{NR}$ mit Aminen weiterreagiert, sind drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich. Umsetzung des Addukts mit primären Aminen im Überschuß ohne Lösungsmittel eine Woche lang bei 90°C liefert **9a, b**. Bemerkenswert ist, daß im Reaktionsprodukt keine disubstituierte Verbindung **8** nachgewiesen werden konnte, es besteht nur aus der Ausgangsverbindung und Trisubstitutionsprodukt.

9 hat nur noch sehr geringe acide Eigenschaften. IR-spektroskopisch läßt sich zwar noch ein Addukt nachweisen, dieses zersetzt sich aber schon bei Raumtemperatur. In wäßriger Lösung fällt selbst bei Zusatz von Basen kein Salz mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ aus.

Für die Deutung dieser Phänomene werden diese Ergebnisse in Schema 1 zusammengefaßt (v = Reaktionsgeschwindigkeit).

Schema 1



Das relative Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten v_1 , v_2 und v_3 beschreibt die Abnahme der Reaktivität mit steigendem Substitutionsgrad von **1**, deren Ursache schon diskutiert wurde. Da bei der Umsetzung von **1** mit primären Aminen das Disubstitutionsprodukt **8** nicht nachgewiesen wurde, muß es schneller weiterreagieren als es gebildet wird. Die Reaktivität nimmt also nicht mehr stetig mit steigendem Substitutionsgrad ab.

Das reaktive Verhalten der Addukte wird bestimmt von der negativen Partialladung des Ringsystems, da diese Ladung die Effekte der neutralen Amins substituenten übertrifft.

Anhand der chemischen Verschiebungen der NH-Protonen läßt sich ablesen, daß die Acidität der Aminderivate mit steigendem Substitutionsgrad abnimmt (Tabelle).

Tab.: Chemische Verschiebungen δ der NH-Protonen einiger Derivate von **1** mit Methyl- und Ethylamin

	NHCH ₃	NHC ₂ H ₅
5	-6.6 ppm ³⁾	-7.2 ppm ³⁾
6	-6.2 ppm	
9	-5.7 ppm	-5.4 ppm

Die Ursache der Aciditätsverminderung ist der Austausch von elektronegativen Gruppen. Daraus resultiert ein Absinken der Stabilität der Aminaddukte und eine verringerte negative Ladung des Ringsystems, die Reaktionszentren werden also mit steigendem Substitutionsgrad weniger elektronisch abgeschirmt.

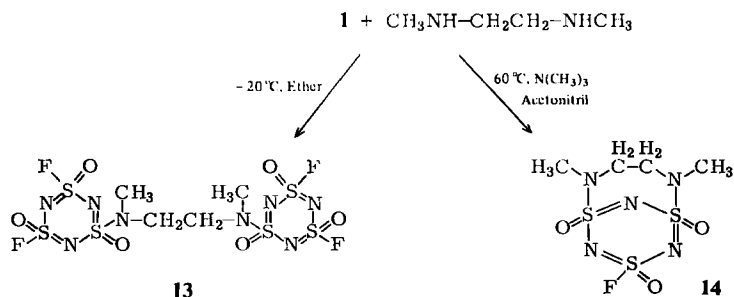
Erwartungsgemäß führt auch die Reaktion von **1** mit NH₃ zu einem Monosubstitutionsprodukt der Formel **10** · NH₃, aus dem die freie Verbindung **10** ebenfalls durch Behandeln mit HCl-Gas entsteht. **10** ist bereits so acid, daß es sich in Wasser unter Protonenabgabe löst und auch mit Tetraphenylphosphoniumchlorid als **11** ausgefällt werden kann.

10 · NH₃ ist ein Ausgangsprodukt für weitere interessante Seitenkettenreaktionen^{4, 5)}. Mit Benzaldehyd reagiert es unter Bildung der Schiffischen Base **12**.

Reaktionen mit Diaminen

Die Reaktion von **1** mit Diaminen kann zu einer intermolekularen Verknüpfung von **1**-Einheiten führen, wobei Produkte wie **13** oder Polymere entstehen. Auch eine intramolekulare Verknüpfung unter Bildung eines Bicyclus ist denkbar.

Bei -20°C in Ether reagiert **1** mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin unter Verknüpfung zweier Moleküle **1** zu **13**. Die Synthese eines Bicyclus ist erheblich komplizierter, da eine Disubstitution erzwungen werden muß, die erheblich langsamer verläuft als der Austausch eines einzigen Fluoratoms. Die Darstellung von **14** gelingt, wenn man **1** mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin und Trimethylamin in Acetonitril bei 60°C umsetzt, wobei die Reaktanten sehr verdünnt eingesetzt werden (Ausb. etwa 1.5%).

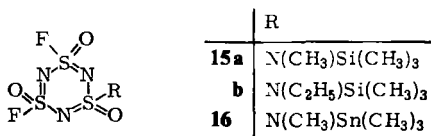


⁴⁾ H. Thamm, T. P. Lin, E. Niecke und O. Glemser, Z. Naturforsch. **27b**, 1431 (1972).

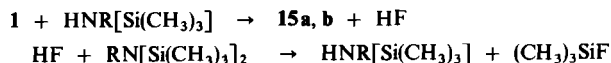
⁵⁾ T. P. Lin und O. Glemser, in Vorbereitung.

Si—N- und Sn—N-Spaltungsreaktionen

Da durch die Umsetzung von **1** mit primären Aminen keine Disubstitutionsprodukte zugänglich sind, wurden Versuche unternommen, diese Verbindungen durch Reaktionen mit Silylaminen $\text{RN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ und mit Zinn-Stickstoffverbindungen indirekt herzustellen. **1** reagiert mit $\text{HNR}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^{1)}$ unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ zu $5 \cdot \text{H}_2\text{NR} + \mathbf{15}$. Die Bildung von **15** als Nebenprodukt konnte erst jetzt nachgewiesen werden.



Wenn man **1** direkt mit $\text{RN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ umsetzt, findet keine Reaktion statt. Erst nach Zugabe von wenig $\text{HNR}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ zu der Reaktionsmischung kann an der beträchtlichen Wärmeentwicklung das Einsetzen einer Reaktion unter Bildung von **15** beobachtet werden. Offenbar kann bei der Reaktion nicht direkt $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ freigesetzt werden, sondern sie verläuft unter HF-Abspaltung. Der folgende Reaktionsablauf wird daher für besonders wahrscheinlich gehalten:



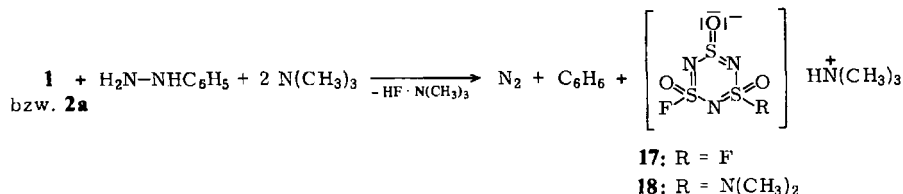
Von **15 a, b** konnte unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen kein weiteres Fluoratom mit $\text{RN}(\text{SiMe}_3)_2$ abgespalten werden. Die geringe nucleophile Reaktivität der Silylamine sowie auch sterische Effekte sind die vermutlichen Ursachen.

Es wurde auch geprüft, ob sich die $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe als Schutzgruppe für die NH-Funktion bei der Reaktion mit primären Aminen eignet. Bei der Umsetzung von **15 a, b** mit H_2NR greift das Amin jedoch nicht den Schwefel, sondern das Silicium nucleophil an und bildet das Addukt **5 a, b** $\cdot \text{H}_2\text{NR}$ zurück.

1 reagiert auch mit $\text{CH}_3\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ zum Monosubstitutionsprodukt **16**; die Bildung von Disubstitutionsprodukten konnte jedoch auch mit diesem Reagenz nicht beobachtet werden.

Reaktion von **1** mit Phenylhydrazin

Wie andere schwächere Nucleophile^{1,6)} reagiert Phenylhydrazin mit **1** in Gegenwart von Trimethylamin als HF-Fänger. Anstatt des erwarteten Phenylhydrazinderivates entsteht jedoch unter Reduktion eines Schwefelatoms das Anion **17**.



⁶⁾ D. L. Wagner, H. Wagner und O. Glemser, Chem. Ber. **108**, 2469 (1975).

Dieses Anion wurde bereits auf anderem Wege mit Thiolen als Reduktionsmittel hergestellt⁶⁾. Bemerkenswert ist, daß mit dieser Methode auch die Synthese eines substituierten Anions (**18** aus **2a**) möglich ist, während die Reaktion mit Thiolen in diesem Falle versagt. Beide Anionen können in Form ihrer Tetraphenylphosphoniumsalze isoliert werden.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR: In CD₃CN (wenn nicht anders angegeben), Bruker 60 E und Varian 56/60. – IR: KBr, Perkin-Elmer 125 und 135. – Massenspektren: Atlas CH-4 und Varian MAT CH-5.

1,3-Bis(dimethylamino)-5-fluor-1,3,5-trioxo-1λ⁶,3λ⁶,5λ⁶,2,4,6-trithiatriazin (3a): 6.1 g **1** (0.025 mol) werden in 200 ml Acetonitril gelöst und in eine Glasbombe gefüllt. 6 g Dimethylamin (0.133 mol) werden aufkondensiert. Die abgeschmolzene Ampulle verbleibt 3 Tage bei 60°C. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach Abziehen des Ethers wird der verbliebene Festkörper i. Vak. bei 80°C sublimiert. Ausb. 4.9 g (67%), Schmp. 52°C.

IR: 3012 sschw, 2990 sschw, 2940 schw, 2890 sschw, 2850 sschw, 2820 sschw, 1472 Sch, 1460 m, 1355 st, 1315 Sch, 1295 st, 1280 st, 1255 Sch, 1160 st, 1125 st, 1045 m, 950 st, 848 st, 799 mst, 731 st, 715 st, 695 mst, 540 m, 525 mst, 520 mst, 490 schw, 465 cm⁻¹ schw. – ¹⁹F-NMR (CFCl₃ ext. Standard): δ = -72.2 ppm. – ¹H-NMR (TMS ext. Standard): δ = -2.92 ppm.

C₄H₁₂FN₅O₃S₃ (293.4) Ber. C 16.38 H 4.12 F 6.48 N 23.87 S 32.79

Gef. C 16.5 H 4.0 F 7.2 N 23.8 S 30.8 Mol.-Masse 293 (MS)

1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-trioxo-1λ⁶,3λ⁶,5λ⁶,2,4,6-trithiatriazin (4): In einer Glasbombe werden zu 5.4 g **3a**³⁾ (0.0184 mol) 70 g Dimethylamin (1.55 mol) kondensiert. Diese Mischung verbleibt 4 Tage bei 80°C. Danach läßt man das überschüssige Amin abblasen und nimmt den verbleibenden Rückstand in Ether auf. Vom Ungelösten wird abfiltriert, der Ether i. Vak. abgezogen und das Produkt noch einmal mit Wasser gewaschen. Nach anschließender Trocknung i. Vak. verbleiben 3.9 g (66.5%), Schmp. 238°C.

IR: 3100 schw, 2990 schw, 2920 schw, 2890 schw, 2840 schw, 2810 schw, 1455 m, 1340 m, 1265 st, 1235 st, 1180 m, 1095 sst, 1040 m, 952 st, 835 st, 805 m, 710 st, 605 schw, 537 Sch, 527 st, 420 m, 358 cm⁻¹ m. – ¹H-NMR (TMS int.): CH₃ δ = -2.89 ppm.

C₆H₁₈N₆O₃S₃ (318.4) Ber. C 22.63 H 5.70 N 26.39 S 30.20

Gef. C 22.6 H 5.57 N 26.3 S 30.3 Mol.-Masse 318 (MS)

1-Dimethylamino-3-fluor-5-methylamino-1,3,5-trioxo-1λ⁶,3λ⁶,5λ⁶,2,4,6-trithiatriazin (6): In die unter Rückfluß kochende Lösung von 4.0 g **2a**¹⁾ (0.015 mol) in 75 ml Acetonitril werden 6.2 g Methylamin (0.2 mol) eingeleitet. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der zähflüssige Rückstand wird in Wasser gelöst, Unlösliches wird abfiltriert. Die wäßrige Lösung wird mit Ether überschlachtet und anschließend mit konz. Salzsäure versetzt. Es scheidet sich in der wäßrigen Phase ein weißer Festkörper aus, der sich sofort in Ether löst. Die Etherphase wird 12 h über CaCl₂ getrocknet, Ether i. Vak. abgezogen, der farblose Festkörper mit CCl₄ gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.6 g (62.5%), Schmp. 71°C.

IR: 3290 mst, 3030 schw, 2990 schw, 2940 schw, 2830 schw, 2820 schw, 1465 m, 1455 m, 1415 m, 1352 st, 1275 st, 1240 mst, 1145 Sch, 1118 st, 1082 mst, 1045 m, 1000 schw, 960 mst, 900 schw, 835 mst, 752 mst, 730 st, 695 mst, 595 schw, 552 schw, 515 m, 490 m, 455 schw, 405 cm⁻¹ schw. – ¹⁹F-NMR (CFCl₃ int.): δ = -78.8 ppm. – ¹H-NMR (TMS ext.): (CH₃)₂N δ = -2.68, NHCH₃ -2.50, NH -6.2 ppm.

C₃H₁₀FN₅O₃S₃ (279.3) Ber. C 12.90 H 3.61 F 6.80 N 25.07 S 34.44

Gef. C 13.0 H 3.28 F 6.7 N 25.3 S 34.3 Mol.-Masse 279 (MS)

1-Dimethylamino-3-fluor-5-methylamino-1,3,5-trioxo-1 λ ⁶,3 λ ⁶,5 λ ⁶,2,4,6-trithiatriazin-Methylamin (1/1) (6 · H₂NCH₃): 1.0 g **6** (3.58 mmol) werden in 75 ml Ether gelöst und 0.5 g Methylamin eingeleitet. Es fällt ein farbloser Festkörper aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.95 g (85.5%), Schmp. 105°C.

IR: 3220 m, 3190 m, 3030 schw, 2970 schw, 2930 schw, 2880 schw, 2805 schw, 2715 schw, 2570 schw, 2465 schw, 1625 schw, 1595 schw, 1510 schw, 1455 m, 1420 schw, 1405 schw, 1335 st, 1265 Sch, 1245 st, 1235 Sch, 1170 mst, 1120 st, 1085 st, 1050 Sch, 997 schw, 961 mst, 900 m, 825 mst, 810 m, 745 mst, 725 mst, 690 mst, 605 m, 565 m, 530 m, 515 mst, 405 cm⁻¹ schw. — ¹⁹F-NMR (CFCl₃ int.): $\delta = -75.8$ ppm. — ¹H-NMR (TMS ext.): CH₃ $\delta = -2.50$ ppm.

C₄H₁₅FN₆O₃S₃ (310.4) Ber. C 15.48 H 4.87 F 6.12 N 27.08 S 30.99

Gef. C 15.5 H 4.81 F 6.2 N 27.3 S 31.0

Mol.-Masse 279 (MS) (M — H₂NCH₃)⁺

Tetraphenylphosphonium-N-(3-dimethylamino-5-fluor-1,3,5-trioxo-1 λ ⁶,3 λ ⁶,5 λ ⁶,2,4,6-trithiatriazin-1-yl)methylamid (7): 0.4 g **6** · H₂NCH₃ (1.29 mmol) werden in 40 ml Wasser gelöst und mit 50 ml einer 2.5proz. Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung versetzt. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der nach einigen min abfiltriert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.74 g (93%), Schmp. 138°C.

IR: 3080 schw, 3060 schw, 2960 schw, 2920 schw, 2870 schw, 2800 schw, 1580 schw, 1480 schw, 1433 m, 1315 st, 1260 st, 1190 m, 1105 st, 1080 m, 1020 schw, 995 m, 950 m, 905 m, 815 m, 790 m, 750 m, 720 m, 687 st, 595 schw, 525 cm⁻¹ st. — ¹⁹F-NMR (CFCl₃ int.): $\delta = -74.7$ ppm. — ¹H-NMR (TMS ext.): (CH₃)₂N $\delta = -2.47$, NCH₃⁻ -2.33 ppm.

[C₂₄H₂₀P]C₃H₉FN₅O₃S₃ (617.7) Ber. C 52.50 H 4.73 F 3.08 N 11.34 P 5.01 S 15.57

Gef. C 52.4 H 4.76 F 3.3 N 11.4 P 5.0 S 15.7

1,3,5-Tris(methylamino)-1,3,5-trioxo-1 λ ⁶,3 λ ⁶,5 λ ⁶,2,4,6-trithiatriazin (9a): Zu 5.1 g **5a**¹⁾ (0.02 mol) werden in einer Glasbombe 62 g Methylamin (2.0 mol) kondensiert. Die Reaktionsmischung verbleibt 8 Tage bei 90°C. Danach wird das überschüssige Amin abgeblasen und der verbleibende Feststoff in Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wird mit Salzsäure versetzt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt, in dem sich unverbrauchtes **5a** löst. Aus der wäßrigen Phase scheidet sich nach einigen Tagen ein farbloser Festkörper ab, der mit wenig Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 2.9 g (52.5%), Schmp. 226°C.

IR: 3350 st, 3330 Sch, 3250 st, 3010 schw, 3000 schw, 2955 m, 2820 schw, 1460 m, 1445 Sch, 1420 m, 1405 m, 1390 m, 1265 sst, 1225 sst, 1208 sst, 1130 sst, 1115 sst, 1100 sst, 1070 Sch, 915 m, 890 m, 800 st, 700 schw, 620 schw, 590 schw, 550 m, 530 schw, 480 st, 430 m, 412 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (TMS int.): CH₃ $\delta = -2.68$, NH -5.68 ppm.

C₃H₁₂N₆O₃S₃ (276.4) Ber. C 13.04 H 4.38 N 30.41 S 34.81

Gef. C 13.2 H 4.37 N 30.4 S 34.7 Mol.-Masse 276 (MS)

1,3,5-Tris(ethylamino)-1,3,5-trioxo-1 λ ⁶,3 λ ⁶,5 λ ⁶,2,4,6-trithiatriazin (9b): Darstellung wie vorstehend. **9b** löst sich auch teilweise in der Etherphase und fällt beim Trocknen des Ethers mit CaCl₂ in feinen Nadeln aus. Bei einem Ansatz von 5.36 g **5b**¹⁾ (0.02 mol) scheidet sich aus der wäßrigen Phase 1.8 g (28%) Produkt ab. Schmp. 108°C.

IR: 3360 st, 3260 sst, 3000 st, 2950 m, 2900 schw, 2880 schw, 2850 schw, 1475 m, 1452 st, 1421 sst, 1385 m, 1340 m, 1260 sst, 1232 sst, 1220 sst, 1125 sst, 1105 sst, 1065 sst, 1055 sst, 990 st, 960 st, 898 m, 820 Sch, 810 st, 795 sst, 772 Sch, 705 m, 670 m, 582 st, 548 m, 490 st, 435 m, 405 Sch, 332 cm⁻¹ m. — ¹H-NMR (TMS int.): CH₃ $\delta = -1.2$, CH₂ -3.2 , NH -5.45 ppm.

C₆H₁₈N₆O₃S₃ (318.4) Ber. C 22.63 H 5.70 N 26.39 S 30.20

Gef. C 22.6 H 5.68 N 26.4 S 29.7 Mol.-Masse 318 (MS)

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) (10 · NH₃): In eine Lösung von 24.3 g **1** (0.1 mol) in 500 ml Ether werden bei -20°C 5.1 g NH₃ (0.3 mol) eingeleitet. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der nach 3 h abfiltriert wird. Dieser Festkörper enthält NH₄F und 10 · NH₃, die weitere Aufarbeitung wird bei **10** geschildert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der verbliebene farblose Feststoff bei 80°C/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 7.9 g (32.5%), Schmp. 160°C.

IR: 3310 st, 3192 st, b, 2750 schw, b, 1394 mst, 1359 sst, 1332 sst, 1270 st, 1255 st, 1140 sst, 1115 sst, 1051 Sch, 849 mst, 810 m, 770 st, 705 st, 623 m, 560 mst, 532 m, 517 mst, 490 schw, 465 schw, 385 schw, 370 schw, 343 cm⁻¹ schw. - ¹⁹F-NMR (CFCl₃ ext.): $\delta = -66.7$ ppm. - ¹H-NMR (TMS ext.): $\delta = -5.85$ ppm.

H₅F₂N₅O₃S₃ (257.3) Ber. H 1.96 F 14.77 N 27.22 S 37.39
Gef. H 2.0 F 15.0 N 27.1 S 37.0
Mol.-Masse 240 (MS) (M - NH₃)⁺

1-Amino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (10): Der vorstehend abfiltrierte Niederschlag wird in 300 ml Ether suspendiert. HCl-Gas wird eingeleitet und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach Abziehen des Ethers i. Vak. bleibt ein farbloser Festkörper zurück, der bei 75°C/0.01 Torr sublimiert wird. Ausb. 9.8 g (41%), Schmp. 132°C.

IR: 3414 st, 3305 st, 1534 m, 1365 sst, 1356 sst, 1284 sst, 1200 sst, 1145 sst, 995 schw, 874 st, 833 st, 770 st, 624 schw, 547 mst, 520 st, 486 mschw, 467 cm⁻¹ schw. - ¹⁹F-NMR (CFCl₃ ext.): $\delta = -73.0$ ppm. - ¹H-NMR (TMS ext.): $\delta = -7.26$ ppm.

H₂F₂N₄O₃S₃ (240.2) Ber. H 0.84 F 15.82 N 23.32 S 40.04
Gef. H 0.83 F 16.3 N 23.37 S 40.37 Mol.-Masse 240 (MS)

Tetraphenylphosphonium-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-ylamid (11): 0.5 g **10** (2.1 mmol) in 100 ml Wasser werden mit 20 ml einer 5proz. Tetraphenylphosphoniumchlorid-Lösung versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.0 g (89%), Schmp. 141°C.

IR: 3315 m, 3088 schw, 3064 schw, 1562 m, 1485 m, 1442 Sch, 1438 st, 1347 sst, 1330 sst, 1316 Sch, 1295 st, 1257 st, 1187 m, 1135 st, 1106 sst, 1072 m, 1025 m, 1010 m, 998 st, 981 m, 932 schw, 845 m, 804 m, 778 st, 760 st, 754 st, 723 sst, 701 sst, 690 sst, 613 schw, 600 m, 560 m, 526 sst, 513 st, 490 schw, 443 schw, 347 cm⁻¹ m. - ¹⁹F-NMR (CFCl₃ int.): $\delta = -67.9$ ppm. - ¹H-NMR (TMS int.): $\delta = -2.7$ ppm.

[C₂₄H₂₀P]HF₂N₄O₃S₃ (578.6) Ber. C 49.82 H 3.66 F 6.57 N 9.68 P 5.35 S 16.62
Gef. C 49.5 H 3.73 F 7.0 N 10.0 P 5.28 S 16.9

1-Benzylidenamino-3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (12): 4.0 g **10** · NH₃ (0.016 mol) werden in 120 ml CCl₄ suspendiert und anschließend 10 g P₄O₁₀ sowie 1.76 g frisch destillierter Benzaldehyd (0.017 mol) zugefügt. Es wird 72 h unter Rückfluß gekocht, danach bei Raumtemp. vom Unlöslichen abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der verbliebene feste Rückstand bei 80°C/0.01 Torr sublimiert. Ausb. 4.4 g (83%), Schmp. 128°C.

IR (K₂O): 1592 st, 1565 st, 1450 m, 1378 sst, (Nujol) 1314 Sch, 1284 st, 1228 schw, 1192 st, 1153 sst, 967 m, 876 mst, 850 mst, 843 mst, 805 st, 761 st, 755 st, 720 m, 681 m, 652 m, 614 schw, 604 schw, 595 schw, 545 m, 533 m, 522 m, 489 schw, 463 cm⁻¹ schw. - ¹⁹F-NMR (Acetonitril/Ether 1 : 1, CFCl₃ ext.): $\delta = -73.7, -71.6$ ppm. - ¹H-NMR (Acetonitril/Ether 1 : 1, TMS ext.): N=CH $\delta = -9.3$, C₆H₅ - 7.8 ppm (Signalschwerpunkt).

C₇H₆F₂N₄O₃S₃ (328.3) Ber. C 25.61 H 1.84 F 11.57 N 17.06 S 29.30
Gef. C 25.3 H 1.72 F 11.7 N 16.9 S 28.8 Mol.-Masse 328 (MS)

N,N'-Bis(3,5-difluor-1,3,5-trioxo-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-yl)-N,N'-dimethylethylendi-amin (13): In eine Lösung von 6.0 g **1** (0.025 mol) in 100 ml Ether wird bei -25°C eine Lösung

von 2.2 g *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.25 mol) in 50 ml Ether getropft. Es fällt sofort ein farbloser Festkörper aus, der nach 3 h Reaktionszeit unter N_2 abfiltriert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein farbloser Feststoff, der aus 150 ml Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert wird. Ausb. 2.7 g (41%), Schmp. 126°C.

IR: 3010 sschw, 2950 schw, 2850 sschw, 1450 schw, 1435 schw, 1380 sst, 1360 sst, 1328 st, 1287 sst, 1227 m, 1180 Sch, 1150 sst, 1095 m, 1058 m, 1008 st, 984 st, 915 m, 862 st, 850 Sch, 810 sst, 757 sst, 695 m, 560 m, 520 cm^{-1} st. — Massenspektrum (*m/e*): 310 ($M - N_3S_3O_3F_2$)⁺. — ¹⁹F-NMR (CH_2Cl_2 , $CFCl_3$ int.): $\delta = -73,95$ ppm. — ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): CH_2 $\delta = -3.5$, CH_3 -3.0 ppm.

$C_4H_{10}F_4N_8O_6S_6$ (534.6) Ber. C 8.99 H 1.89 F 14.22 N 20.96 S 35.99
Gef. C 9.1 H 1.88 F 13.7 N 21.0 S 36.3

8-Fluor-2,5-dimethyl-1,6,8-trioxo-1 λ^6 ,6 λ^6 ,8 λ^6 -trithia-2,5,7,9,10-pentaazabicyclo[4.3.1]deca-6(10),7,9-trien (14): 12.15 g **1** (0.05 mol) in 90 ml Acetonitril und 4.4 g *N,N'*-Dimethylethylendiamin (0.05 mol) in 90 ml Acetonitril werden gleichzeitig während 1 h in 600 ml Acetonitril getropft. Die Temp. der Reaktionsmischung wird dabei auf 60°C gehalten, und Trimethylamin wird durch die Lösung geleitet. Man hält anschließend noch 1 h bei 60°C, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab, extrahiert den Rückstand mehrmals mit Ether, zieht den Ether i. Vak. ab und sublimiert den erhaltenen Feststoff zweimal bei 80°C i. Vak. Das Sublimat wird aus Ether umkristallisiert. Ausb. 220 mg (1.5%), Schmp. 110°C.

IR: 3025 schw, 2985 schw, 2943 m, 2907 schw, 2830 schw, 1462 st, 1449 m, 1435 m, 1422 m, 1349 sst, 1320 Sch, 1290 sst, 1260 Sch, 1200 m, 1130 sst, 1100 sst, 1058 st, 1012 st, 988 st, 917 st, 868 m, 850 st, 833 st, 778 st, 700 sst, 685 st, 585 schw, 550 m, 532 m, 522 m, 495 st, 460 st, 425 schw, 400 cm^{-1} schw. — ¹⁹F-NMR ($CFCl_3$ int.): $\delta = -76.05$ ppm. — ¹H-NMR (TMS int.): CH_3 $\delta = -3.01$, CH_2 -3.78 ppm.

$C_4H_{10}FN_5O_3S_3$ (291.3) Ber. C 16.49 H 3.46 F 6.52 N 24.04 S 33.02

Gef. C 16.7 H 3.60 F 6.4 N 24.1 S 33.1 Mol.-Masse 291 (MS)

1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-[N-(trimethylsilyl)methylamino]-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin (15a): Zu 6.1 g **1** (0.025 mol) und 4.4 g $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$ (0.025 mol) in 50 ml Chloroform werden bei Raumtemp. 0.25 g $HNCH_3[Si(CH_3)_3]$ (0.004 mol) getropft, wobei die Temp. der Lösung auf etwa 50°C ansteigt. Bei dieser Temp. verbleibt die Lösung für 3 h, danach wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Ölpumpenvak. bei 60°C sublimiert. Ausb. 5.5 g (68%), Schmp. 49°C.

IR (Kel-F): 2960 schw, 2900 sschw, 1370 st, (Nujol) 1300 mst, 1257 mst, 1155 st, 1085 mst, 935 mst, 855 st, 800 mst, 750 mst, 695 m, 665 m, 620 m, 600 m, 535 m, 530 m, 515 cm^{-1} mst. — ¹⁹F-NMR (CCl_4 , $CFCl_3$ ext.): $\delta = -73.8$ ppm. — ¹H-NMR (CCl_4 , TMS ext.): $SiCH_3$ $\delta = -0.71$, NCH_3 -3.05 ppm.

$C_4H_{12}F_2N_4O_3S_3Si$ (326.4) Ber. C 14.72 H 3.71 F 11.64 N 17.16 S 29.47

Gef. C 14.2 H 3.51 F 11.8 N 17.9 S 30.5

Mol.-Masse 326 (MS)

1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-[N-(trimethylsilyl)ethylamino]-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatiazin (15b): Darstellung wie vorstehend. Aus 6.1 g **1** (0.025 mol), 4.72 g $C_2H_5N[Si(CH_3)_3]_2$ und 0.34 g $C_2H_5NH[Si(CH_3)_3]$ nach Destillation i. Vak. Ausb. 4.6 g (54%), Sdp. 85°C/0.05 Torr, Schmp. 63°C.

IR (Kel-F): 2980 schw, 2905 schw, 2875 sschw, 1470 m, 1448 m (Nujol) 1295 mst, 1250 mst, 1150 st, 1090 mst, 1060 mst, 962 mst, 916 mst, 852 st, 812 mst, 770 st, 745 st, 665 m, 620 mst, 595 cm^{-1} m. — ¹⁹F-NMR ($CFCl_3$, gleichzeitig Standard): $\delta = -72.85$, F(A) -72.00 , F(B)

– 73.10 ppm ($J_{AB} = 20$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , TMS int.): CH_2 $\delta = -3.20$, CH_2 -3.15 , CH_3 -1.27 ($J = 7.25$ Hz), SiCH_3 -0.48 ppm.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3\text{Si}$ (340.5) Ber. C 17.65 H 4.12 F 11.15 N 16.45 S 28.25
Gef. C 17.6 H 4.04 F 10.9 N 16.5 S 28.4
Mol.-Masse 340 (MS)

1,3-Difluor-1,3,5-trioxo-5-[N-(trimethylstannyl)methylamino]-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin (16): Zu einer Lösung von 1.74 g **1** (7.15 mmol) in 100 ml Ether werden bei Raumtemp. 2.55 g $\text{CH}_3\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (7.4 mmol) in 30 ml Ether getropft. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, von dem nach 1 h unter Stickstoff abfiltriert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein farbloser Feststoff, der bei 55°C i. Ölpumpenvak. sublimiert wird. Ausb. 2.3 g (77%), Schmp. 111°C.

IR (K_{el}-F): 3000 ssschw, 2980 ssschw, 2940 schw, 2920 schw, 2820 ssschw, 1460 m, 1425 m, (Nujol) 1370 sst, 1350 sst, 1285 st, 1200 Sch, 1162 sst, 1115 sst, 1050 sst, 1030 sst, 932 st, 860 st, 848 st, 798 sst, 780 Sch, 730 sst, 700 Sch, 620 m, 600 m, 548 mst, 536 mst, 517 st, 502 Sch, 468 m, 432 cm^{-1} schw. – Massenspektrum (m/e): 402 ($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺. – $^{19}\text{F-NMR}$ (Benzol, CFCl_3 int.): $\delta = -71.55$, F(A) -71.90 , F(B) -73.87 ppm ($J_{AB} = 19$ Hz). – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, TMS int.): SnCH_3 $\delta = -0.35$, $\text{NCH}_3(1)$ -4.10 , $\text{NCH}_3(2)$ -4.21 ppm ($J_{\text{F(B)NCH}_3(2)} = \pm 0.5$ Hz).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_3\text{Sn}$ (417.0) Ber. C 11.52 H 2.90 F 9.11 N 13.43 S 23.07 Sn 28.46
Gef. C 12.0 H 2.91 F 10.0 N 12.9 S 22.2 Sn 27.7

Tetraphenylphosphonium-3,5-difluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat [17, ($\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ statt $\text{NH}(\text{CH}_3)_3]$: Zu 2.43 g **1** (0.01 mol) in 50 ml Ether werden bei -20°C 1.1 g Phenylhydrazin (0.01 mol) in 30 ml Ether gegeben. Anschließend werden 1.77 g $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (0.03 mol) eingeletet. Es fällt ein farbloser Festkörper aus, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Aus der wäßrigen Lösung dieses Reaktionsproduktes (**17**) werden mit Tetraphenylphosphoniumchlorid 4.6 g (81.5%) des Phosphoniumsalzes ausgefällt. Schmp. 188°C, Schmp., IR- und NMR-Spektren stimmen mit den Literaturangaben⁶⁾ überein.

Tetraphenylphosphonium-3-dimethylamino-5-fluor-3,5-dioxo-1 λ^4 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatriazin-1-olat [18, ($\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ statt $\text{NH}(\text{CH}_3)_3]$: Zu 2.7 g **2a**¹⁾ (0.01 mol) in 30 ml Acetonitril werden 1.1 g Phenylhydrazin (0.01 mol) in 20 ml Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung wird auf 60°C erhitzt und 12 g Trimethylamin (0.2 mol) eingeletet. Nach 2 h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es verbleibt ein gelblicher Feststoff, der in Wasser gelöst und mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$ -Lösung behandelt wird. Der ausgefällte Festkörper wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.1 g (70%), Schmp. 205°C.

IR: 3080 schw, 3055 schw, 2960 schw, 2910 schw, 2880 schw, 2840 schw, 1580 m, 1480 m, 1455 schw, 1435 sst, 1325 sst, 1310 sst, 1265 sst, 1180 m, 1160 Sch, 1145 sst, 1135 sst, 1105 sst, 1085 sst, 1050 Sch, 1020 m, 1000 st, 955 st, 830 st, 755 st, 722 sst, 690 sst, 620 st, 545 st, 525 cm^{-1} sst. – NMR-Daten: Aufgrund der schlechten Löslichkeit dieses Salzes war nur ein Protonenspektrum zu erhalten. 2 Isomere (TMS ext.): $\delta = -2.35$, -2.42 ppm.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{P}]\text{C}_2\text{H}_6\text{FN}_4\text{O}_3\text{S}_3$ (588.7) Ber. C 53.15 H 4.42 F 3.23 N 9.52 P 5.27 S 16.35
Gef. C 53.0 H 4.38 F 3.4 N 9.3 P 5.1 S 16.2

[220/76]