

Notizen

3,4-Dihydro-1λ⁴,2,5-thiadiazol durch Kondensation von Schwefeltetrafluorid mit Silylaminen¹⁾

Rolf Appel* und Jörg-Rainer Lundehn

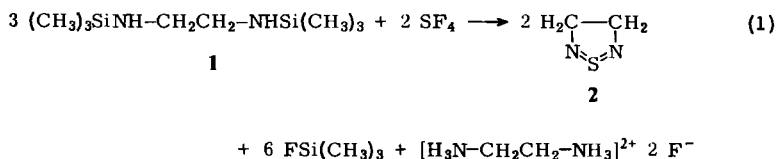
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 26. November 1976

3,4-Dihydro-1λ⁴,2,5-thiadiazole by Condensation of Sulfur Tetrafluoride with Silylamines¹⁾

3,4-Dihydro-1λ⁴,2,5-thiadiazole (**2**), 1-[bis(trimethylsilyl)amino]-2-(difluorosulfuranylidenamino)ethane (**5**), and 1,2-bis(difluorosulfuranylidenamino)ethane (**3**) are easily obtained under laboratory conditions by action of sulfur tetrafluoride with *N,N'*-disilyl- and *N,N,N',N'*-tetrasilylethylene-diamine, respectively.

Eine erprobte Methode zur Synthese von Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ist die Fluorsilan-Kondensation zwischen Si-N-Verbindungen und Schwefeltetrafluorid. Nachdem dieses Verfahren schon früher zur Darstellung von *N*-Alkylschwefeldifluoridimididen^{2,3)} und Schwefeldiimididen⁴⁾ genutzt worden ist, haben wir jetzt untersucht, ob auch cyclische Schwefeldiimide auf diesem Weg [Gl. (1)] darstellbar sind.



Das ist der Fall. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethyldiamin⁵⁾ (**1**) läßt sich mit SF₄ in etwa 70 proz. Ausbeute glatt zu 3,4-Dihydro-1λ⁴,2,5-thiadiazol (**2**) umsetzen.

Dieser Syntheseweg ist den bisherigen Darstellungsmethoden^{6,7)} überlegen, da die Ausgangsverbindungen leicht zugänglich sind, die Ausbeute wesentlich höher liegt und außer Fluortrimethylsilan keine flüchtigen Nebenprodukte beobachtet werden.

Um das zur Bindung des Fluorwasserstoffs benötigte Drittel des eingesetzten silylierten Diamins einzusparen, wurden weitere Versuche mit dem Ziel durchgeführt, den bei der Reaktion frei-

¹⁾ 78. Mittel.: Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 77. Mittel.: R. Appel und R. Milker, *Chem. Ber.* **110**, 3201 (1977), vorstehend.

²⁾ G. C. Demitras, R. A. Kent und A. G. MacDiarmid, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 1712.

³⁾ G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **6**, 1903 (1967).

⁴⁾ P. R. Mews und O. Glemser, *Inorg. Chem.* **11**, 2521 (1972).

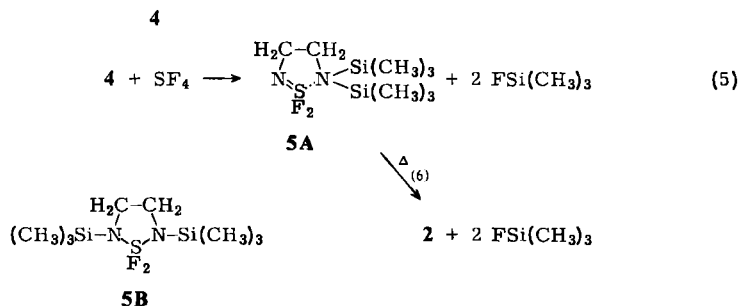
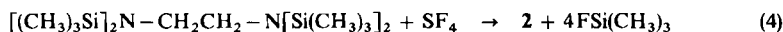
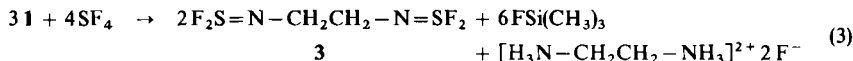
⁵⁾ F. A. Henglein und K. Lienhard, *Makromol. Chem.* **32**, 218 (1959).

⁶⁾ G. Kresze und H. Grill, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4117.

⁷⁾ R. Appel, J. R. Lundehn und E. Laßmann, *Chem. Ber.* **109**, 2442 (1976).

werdenden Fluorwasserstoff mit Natriumfluorid abzufangen [Gl. (2)]. Dabei zeigte sich jedoch, daß NaF Fluorwasserstoff weniger stark bindet als Ethylendiamin. Ferner ist darauf zu achten, daß Schwefeltetrafluorid nicht im Überschuß verwendet wird, da das entstehende **2** von SF₄ zum 1,2-Bis(difluorsulfuranylidenamino)ethan (**3**) gespalten wird⁷⁾.

Bei entsprechender Reaktionsführung läßt sich **3** auch direkt aus **1** und SF₄ nach Gl. (3) herstellen.



Bei Versuchen, **2** durch Umsetzung von tetrasilyliertem Ethylendiamin **4**⁸⁾ mit SF₄ nach Gl. (4) in einem Arbeitsgang zu gewinnen, zeigte sich, daß die Reaktion schrittweise verläuft [Gl. (5)] und zunächst **5** entsteht.

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-(difluorsulfuranylidenamino)ethan (**5**) ist eine relativ stabile Flüssigkeit. Durch Molekülmasse-Bestimmung und Elementaranalyse wurde die Bruttoszusammensetzung gesichert. Die Anwesenheit einer SF₂-Gruppe wurde durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum bestätigt.

Für **5** ist neben der offenen (**A**) auch eine cyclische Struktur (**B**) zu diskutieren, zumal **5** beim Erwärmen in CHCl₃ leicht und quantitativ nach Gl. (6) in **2** übergeht. Dabei entstehen keine polymeren Produkte, wie sie beim Vorliegen der Struktur **A** etwa zu erwarten wären.

Entgegen den Erwartungen zeigt das ¹H-NMR-Spektrum im Bereich der C₂H₄-Protonen ein außerordentlich kompliziertes unsymmetrisches Multiplett, das als Überlagerung von zwei Sub-Spektren des Typs ABC und AB₂ gedeutet werden kann⁹⁾ und mit Struktur **B** nur schwerlich in Einklang zu bringen ist. Für Struktur **B** sprach wiederum, daß dieses Multiplett im Temperaturbereich von +100 bis -90°C keinerlei Veränderungen zeigt, die bei einem offenkettigen Molekül **A** wegen auftretender Konformationsänderungen aufgrund von Rotationen zu erwarten wären^{10, 11)}.

Eine eindeutige Klärung zugunsten von Struktur **A** erbrachte das ¹³C-NMR-Spektrum. Neben dem erwarteten Singulett für die CH₃-Kohlenstoffatome beobachtet man zwei Signale, die den beiden chemisch offensichtlich nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen der Struktur **A** zuzuordnen sind. Eine Bestätigung dieser Annahme ist in der verschieden starken Triplett-Aufspaltung, bedingt durch die unterschiedlich große C-F-Entfernung der beiden C-Atome, zu sehen.

⁸⁾ D. Kummer und E. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 21 (1963).

⁹⁾ R. J. Abraham, The Analysis of High Resolution NMR Spectra, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1971.

¹⁰⁾ E. Laßmann, Dissertation, Univ. Bonn 1972.

¹¹⁾ J. R. Grunwell, C. F. Hoyng und J. A. Rieck, Tetrahedron Lett. **1977**, 2421.

Alle Untersuchungen zur Struktur von Verbindung **5** lassen sich durch den Strukturvorschlag **A** erklären. Danach liegt die Verbindung in der offenkettigen Form vor. Starke Wechselwirkung zwischen S und N sowie Si und F führen jedoch dazu, daß die Ringform des beim Erhitzen entstehenden 3,4-Dihydro-1λ⁴,2,5-thiadiazols vermutlich schon vorgebildet ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: ¹H- und ¹⁹F-NMR: Varian A 56/60 bei Feldsweep und externem Protonen-Lock. ¹³C-NMR: Varian CFT/20 nach der PFT-Aufnahmetechnik mit Protonenbreitband-Entkopplung und internem Deuterium-Hetero-Lock. Als Referenzsubstanzen dienten, soweit nicht besonders vermerkt, intern im ¹H (60 MHz)- und ¹³C (20 MHz)-Bereich Tetramethylsilan. Bezogen auf den jeweiligen Standard gelten für chemische Verschiebungen zu höheren Feldstärken allgemein positive Vorzeichen und umgekehrt.

Ausgangsmaterialien: SF₄ wurde teils nach der Vorschrift von *Tullock et al.*¹²⁾ hergestellt, teils von der Firma Merck-Schuchardt, 8011 Hohenbrunn/München, bezogen. *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)ethylendiamin (**1**) erhielten wir nach Lit.⁵⁾

Die Darstellung von *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)ethylendiamin (**4**) nach Lit.⁸⁾ wurde leicht abgewandelt: 155 g (0,56 mol) *N,N,N'*-Tris(trimethylsilyl)ethylendiamin, das aus **1** und Chlortrimethylsilan in guten Ausbeuten zugänglich ist⁸⁾, werden in 300 ml Hexan gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 0,6 mol Butyllithium (300 ml einer 20proz. Lösung in Hexan) versetzt. Die schwach gelb gefärbte Lösung (bei Luft- und Feuchtigkeitszutritt sofort tiefrot) wird etwa 8 h bei 40°C gerührt. Das entstehende Butan entweicht durch ein angeschlossenes Hg-Überdruckventil. Die so gewonnene Li-Verbindung [(CH₃)₃Si]₂N-CH₂CH₂-N(Li)Si(CH₃)₃ wird nicht isoliert, sondern sofort in Lösung weiterverarbeitet.

Zu der Lösung tropft man innerhalb von 45 min 100 ml (81 g = 0,75 mol) Chlortrimethylsilan. Dabei erwärmt sich die Lösung deutlich. Noch gelöstes Butan entweicht und LiCl fällt aus. Die Lösung wird etwa 20 h bei 70°C gerührt, das ausgefallene LiCl abgefrittet und das Filtrat fraktioniert destilliert. Bei 110°C/1 Torr wird **4** in der Vorlage aufgefangen. Die zunächst flüssige Substanz kristallisiert nach kurzer Zeit völlig aus. Ausb. 150 g (77%). Sdp. 110°C/1 Torr (Lit.⁸⁾ 106–108°C/1 Torr). Die Identifizierung der Substanz erfolgte durch Vergleich mit authent. Proben, die nach *Kummer*⁸⁾ hergestellt wurden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = -0,125 (s, CH₃); -2,72 ppm (s, C₂H₄).

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Alle Reaktionen wurden in Solidex-Glasgeräten durchgeführt, die vor Gebrauch durch Ausheizen bei 0,1 Torr und Belüften mit über P₂O₅ getrocknetem Argon von Feuchtigkeitsspuren befreit wurden. Zur Dichtung der Schläufe diente, sofern SF₄ eingesetzt wurde, Schmierfett Kel-F¹³⁾. Die Lösungsmittel wurden in Gutmann-Apparaturen nach gebräuchlichen Verfahren vollständig entwässert und anschließend über Molekularsiebe¹⁴⁾ aufbewahrt. Zur Dosierung von SF₄ kondensierten wir das Gas aus der Stahlflasche in eine Meßkapillare aus Pyrex-Glas. Das Volumen wurde stets bei -78°C abgelesen. Alle Arbeiten in den Reaktionsgefäßen führten wir im Argongegenstrom durch.

3,4-Dihydro-1λ⁴,2,5-thiadiazol (2**):** In eine Lösung von 15,3 g = 19 ml (75 mmol) **1** in 350 ml Methylenchlorid werden innerhalb von 2,5 h bei 0°C 3,2 ml (50 mmol) SF₄ unter Rühren eingeleitet.

¹²⁾ C. W. Tullock, F. S. Sawcett, W. C. Smith und D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. **82**, 539 (1960).

¹³⁾ Produkt der Fa. C. Roth, OHG, Karlsruhe.

¹⁴⁾ Produkt der Fa. Merck, Darmstadt.

Am Ende wird die Reaktionslösung deutlich gelb, und es fällt ein Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h bei 20–25 °C gerührt. Der Niederschlag wird abgefrittet und die Reaktionslösung nach dem Einengen im Rotationsverdampfer auf 50–100 ml über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. (Vorsicht! Wenn nicht alles **1** abreagiert ist, kann es während der Destillation zu explosionsartigen Zersetzungsreaktionen kommen.) Ausb. 3.0 g (68%). Die Identifizierung der Substanz erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch anhand von Vergleichsproben, die nach Lit.⁷⁾ hergestellt wurden.

1,2-Bis(difluorsulfuranylidenamino)ethan (3): In eine Lösung von 15.3 g = 19 ml (75 mmol) **1** in 150 ml Methylenchlorid werden bei –78 °C unter Rühren innerhalb von 20 min 6.4 ml (100 mmol) SF₄ eingeleitet. Die leicht trübe, aber völlig farblose Reaktionslösung wird innerhalb von 3 h unter Rühren auf 20–25 °C gebracht. Bei –15 °C färbt sich die Lösung gelb, und es tritt Niederschlagsbildung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wird abgetrennt und das braune klare Filtrat im Rotationsverdampfer auf 30–50 ml eingengt. Der Rest wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. Ausb. 4.6 g (47%). Die Identifizierung der Substanz erfolgte ¹H-NMR-spektroskopisch anhand von Vergleichsproben, die nach Lit.⁷⁾ hergestellt wurden.

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-(difluorsulfuranylidenamino)ethan (5): In eine Lösung von 24.0 g (69 mmol) **4** in 350 ml Methylenchlorid werden bei –10 °C innerhalb von 3 h 4.3 ml (69 mmol) SF₄ eingeleitet. Dabei färbt sich die Reaktionslösung schwach gelb. Nachdem alles SF₄ eingeleitet ist, wird noch 3 h bei 20–25 °C gerührt. Die Lösung wird dabei intensiv gelb, bleibt aber völlig klar. Sie wird im Rotationsverdampfer auf etwa 50 ml eingengt und die verbleibende Lösung fraktioniert destilliert. Nachdem die in geringen Mengen ebenfalls entstandenen Verbindungen **2** und **3** abgetrennt sind, kann **5** ohne merkliche Zersetzung destilliert werden. Sdp. 70 °C/1 Torr. Ausb. 10.0 g (53%).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = –2.83 bis –3.67 (m, C₂H₄); –0.117 ppm (s, CH₃). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –72.3 ppm (t) (*J*_{F-H} = 8.5 Hz) (externer Standard CFCl₃ = 0). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –0.21 (s, CH₃); –44.07 (t) (*J*_{C-F} = 4.2 Hz); –46.66 ppm (t) (*J*_{C-F} = 3.3 Hz).

C₈H₂₂F₂N₂SSi₂ (272.5) Ber. C 35.26 H 8.13 F 13.94 N 10.27 S 11.76 Si 20.61

Gef. C 35.14 H 8.04 F 15.01 N 11.02 S 11.54 Si 19.50

Mol.-Masse 269 (Kryoskop. in Benzol)

[498/76]