

Chemie der Trifluormethyl-Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, XI<sup>1)</sup>**Reaktion von  $(CF_nCl_{3-n}S)_xNH_{3-x}$  mit ausgewählten Aldehyden**

Herbert E. Borowski und Alois Haas\*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 18. Mai 1981

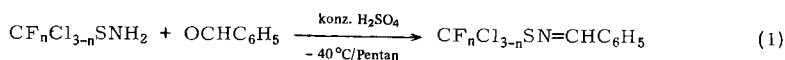
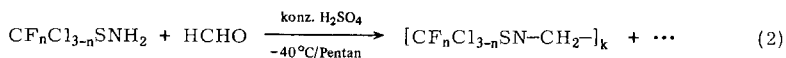
$CF_3SNH_2$  und  $CF_2ClSNH_2$  reagieren mit Formaldehyd zu  $(RNCH_2)_n$  ( $n = 3, 4, 5$ ,  $R = SCF_3$  **2c**, **d**, **e**;  $n = 3, 4$ ,  $R = SCF_2Cl$  **2a**, **b**),  $\overline{CH_2[N(SCF_3)CH_2]_2\overset{\ominus}{O}}$  (**2f**),  $CF_3SN[\overline{CH_2O}]_2\overline{CH_2}$  (**2g**),  $\overline{CH_2[N(SCF_3)CH_2]_3\overset{\ominus}{O}}$  (**2h**) bzw.  $CF_2ClSN(CH_3)CH_2N(CH_3)SCF_2Cl$  (**3**) und mit Benzaldehyd zu  $C_6H_5CH=NR$  ( $R = SCF_3$  **1b**,  $SCF_2Cl$  **1a**). Unter verschiedenen Bedingungen reagiert  $(CF_3S)_2NH$  mit Formaldehyd zu  $(CF_3S)_2NCH_2OH$  (**4**),  $(CF_3S)_2N[CH_2O]_xCH_2N(SCF_3)_2$  ( $x = 0-5$ , **5a-f**),  $(CF_3S)_2N[CH_2N(SCF_3)]_mCH_2N(SCF_3)_2$  ( $m = 1, 2$ , **6a, b**) und  $(CF_3SNCH_2)_3$  (**2c**). Durch Umsetzung des weniger reaktiven  $(CF_2ClS)_2NH$  mit Formaldehyd werden  $(CF_2ClS)_2N[CH_2O]_nCH_2N(SCF_2Cl)_2$  ( $n = 1, 2$ , **8a, b**) erhalten. Das Basenaddukt  $(CF_3S)_2NH \cdot N(CH_3)_3$  wird thermisch zu  $(CF_3S)_2NCH_2N(H)SCF_3$  (**7**) und **5a** zersetzt. Ein Reaktionsweg wird vorgeschlagen. IR-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F-NMR- und Massenspektren werden angegeben.

**Chemistry of Trifluoromethyl-Sulfur-Nitrogen Compounds, XI<sup>1)</sup>****Reactions of  $(CF_nCl_{3-n}S)_xNH_{3-x}$  with Selected Aldehydes**

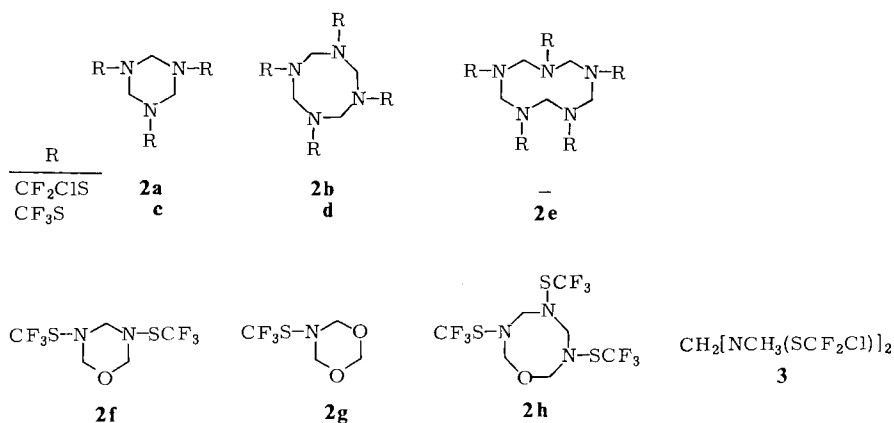
$CF_3SNH_2$  and  $CF_2ClSNH_2$  react with formaldehyde to yield  $(RNCH_2)_n$  ( $n = 3, 4, 5$ ,  $R = SCF_3$  **2c**, **d**, **e**;  $n = 3, 4$ ,  $R = SCF_2Cl$  **2a**, **b**),  $\overline{CH_2[N(SCF_3)CH_2]_2\overset{\ominus}{O}}$  (**2f**),  $CF_3SN[\overline{CH_2O}]_2\overline{CH_2}$  (**2g**),  $\overline{CH_2[N(SCF_3)CH_2]_3\overset{\ominus}{O}}$  (**2h**), and  $CF_2ClSN(CH_3)CH_2N(CH_3)SCF_2Cl$  (**3**), respectively, and with benzaldehyde to give  $C_6H_5CH=NR$  ( $R = SCF_3$  **1b**,  $SCF_2Cl$  **1a**).  $(CF_3S)_2NH$  reacts with formaldehyde under various conditions to yield  $(CF_3S)_2NCH_2OH$  (**4**),  $(CF_3S)_2N[CH_2O]_xCH_2N(SCF_3)_2$  ( $x = 0-5$ , **5a-f**),  $(CF_3S)_2N[CH_2N(SCF_3)]_mCH_2N(SCF_3)_2$  ( $m = 1, 2$ , **6a, b**), and  $(CF_3SNCH_2)_3$  (**2c**). In the reaction of the less reactive  $(CF_2ClS)_2NH$  with formaldehyde  $(CF_2ClS)_2N[CH_2O]_nCH_2N(SCF_2Cl)_2$  ( $n = 1, 2$ , **8a, b**) are obtained. The base adduct  $(CF_3S)_2NH \cdot N(CH_3)_3$  decomposes thermally to yield  $(CF_3S)_2NCH_2N(H)SCF_3$  (**7**) and **5a**. A reaction path is proposed. IR-, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>19</sup>F NMR data as well as mass spectra are presented.

Die Nucleophilie des Stickstoffs in trifluormethylthiosubstituierten Aminen wird durch den elektronenziehenden Effekt der  $CF_3S$ -Gruppen herabgesetzt<sup>2,3)</sup>. Während  $CF_3SNH_2$  noch typische Aminreaktionen eingeht<sup>2)</sup>, zeigt  $(CF_3S)_2NH$  schwache NH-Acidität und bildet mit starken Lewis-Basen (Trimethylamin, Pyridin) destillierbare 1:1-Addukte<sup>3)</sup>.  $(CF_3S)_2N$  reagiert auch bei tiefen Temperaturen nicht mit Bortrihalogeniden  $BX_3$  ( $X = F, Cl, Br, I$ )<sup>1)</sup>.

Die primären Amine  $CF_nCl_{3-n}SNH_2$  ( $n = 2, 3$ ) lassen sich bei tiefer Temperatur mit Benzaldehyd zu den Kondensationsprodukten **1** umsetzen (1).

**1a:** n = 2**1b:** n = 3

2	a	b	c	d	e
n	2	2	3	3	3
k	3	4	3	4	5



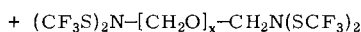
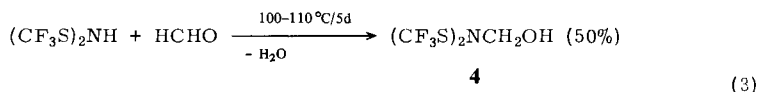
Zusätzlich entstehen aus  $\text{CF}_2\text{ClSNH}_2$  und Formaldehyd in (2) *N,N'*-Bis(chlordifluormethylthio)-*N,N'*-dimethylmethandiamin (**3**) und aus (Trifluormethylthio)amin und Formaldehyd in (2) die Heterocyclen Tetrahydro-3,5-bis(trifluormethylthio)-2*H*-1,3,5-oxadiazin (**2f**), 5,6-Dihydro-5-(trifluormethylthio)-4*H*-1,3,5-dioxazin (**2g**) und Hexahydro-3,5,7-tris(trifluormethylthio)-2*H*-1,3,5,7-oxatriazocin (**2h**).

Die Molmassen der analysengleichen Oligomeren **2a** und **b** bzw. **2c, d** und **e** wurden bestimmt, sie treten aber auch in den Massenspektren als  $\text{M}^+$  (außer **2e**) mit geringer Intensität auf.

**2c, f** und **g** zeigen ähnliche Dampfdrucke. Destillativ kann daher nur das Hauptprodukt **2c** rein erhalten werden. Die Isolierung von **2f** und **g** gelingt nur durch präparative Gaschromatographie in Ausbeuten von 4 bzw. 0,2%. **2g** ist überraschend luftempfindlich und konnte – auch infolge der geringen Ausbeute – nicht vollständig charakterisiert werden.

Ebenso lassen sich **2d** und **h** nur mittels präparativer Gaschromatographie auftrennen. **2h** zerfällt thermisch leicht in **2c** und HCHO.

Das NH-acide  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  verhält sich anders als normale, einfache Amine<sup>4,5,6</sup>. Mit Paraformaldehyd setzt es sich im binären System zu **4** und **5** um.

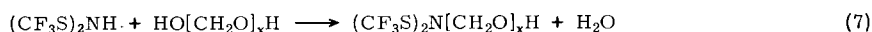
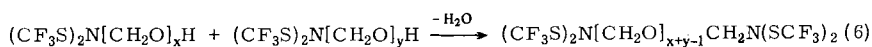
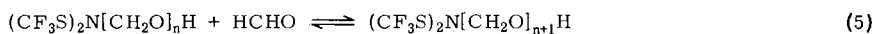
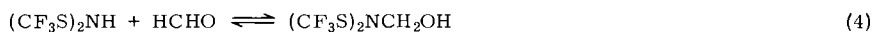


5	a	b	c	d	e	f
x	0	1	2	3	4	5
% Ausb.	<0.1	0.3	2.0	4.8	3.9	0.3

Unterhalb  $100^\circ\text{C}$  wächst die Reaktionszeit drastisch an, oberhalb  $120^\circ\text{C}$  zersetzt sich **4** in Umkehrung von (3). Aus dem Reaktionsgemisch wird **4** analysenrein abdestilliert. Die Produktverteilung der Verbindungen **5a** bis **f** ist unter Formel **5** wiedergegeben.

Setzt man in Reaktion (3) Zinkchlorid zu oder erhitzt man **4** mit  $\text{ZnCl}_2$  unter gleichen Bedingungen, so erhält man die Produkte **5** in höheren Ausbeuten und vergleichbarer Produktverteilung. **4** ist im Reaktionsgemisch nicht mehr nachweisbar.

Die Bildung der Produkte **5** aus **4** kann man nur durch Formaldehyd-Übertragung und Kondensation der instabilen Zwischenprodukte gemäß (4) – (6) erklären.

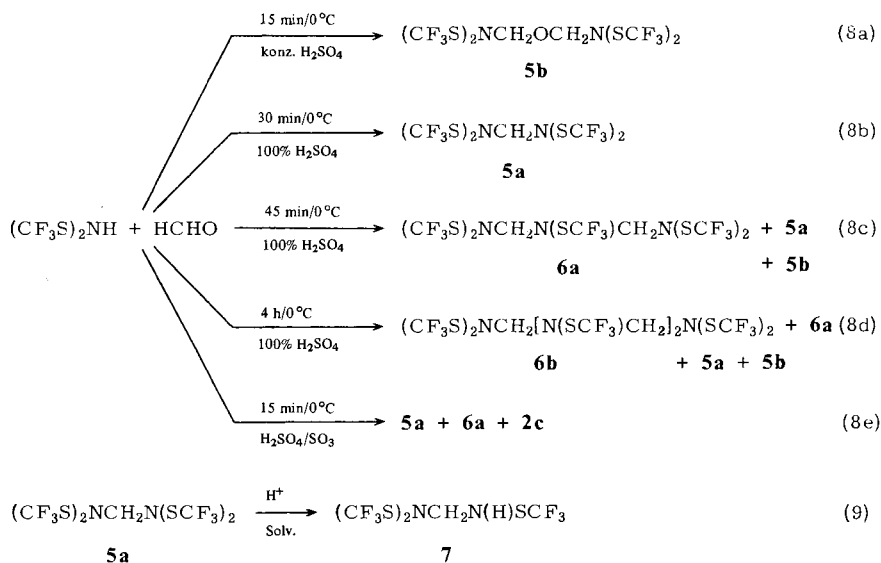


Ein Reaktionsweg, ausgehend von Paraformaldehyd und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ , nach (7) und (6) sollte zu einem deutlich höheren Anteil an langkettigen Produkten **5** führen. Das wird nicht beobachtet. Offensichtlich ist dieser Reaktionsablauf im System  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ /Paraformaldehyd nur von geringer Bedeutung.

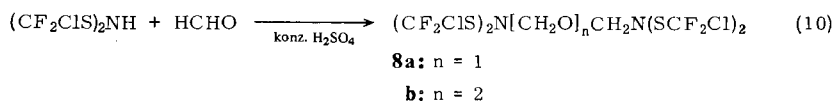
Die niedrigen Ausbeuten an **5a** und **b** können zum einen auf sterische Wechselwirkungen zwischen den  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$ -Resten und zum anderen – das ist wahrscheinlicher – auf den elektronenziehenden Effekt der  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}$ -Gruppe zurückzuführen sein. Dieser führt auch zur NH-Acidität des freien Amins.

Der Versuch, durch Säurezusatz die Reaktion über  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2]^+$  zu *N,N,N',N'*-Tetrakis(trifluormethylthio)methandiamin (**5a**) zu erzwingen, führt in Abhängigkeit von Säurestärke und Reaktionszeit zu den in den Gleichungen (8a – e) wiedergegebenen Ergebnissen.

Wie die Umsetzungen in rauchender bzw. 100proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei längeren Reaktionszeiten (8c), (8d) und (8e) zeigen, wird unter stark sauren Bedingungen eine  $\text{CF}_3\text{S}$  – N-Bindung solvolysiert und die entstehende NH-Funktion unmittelbar durch  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  und HCHO aminomethyliert. Das gemäß (9) entstehende *N,N,N'*-Tris(trifluormethylthio)methandiamin (**7**), das in (8c) Vorstufe zu **6a** ist, kann gaschromatographisch nachgewiesen werden.

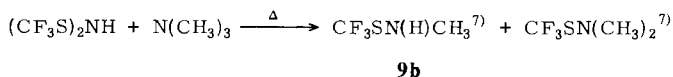
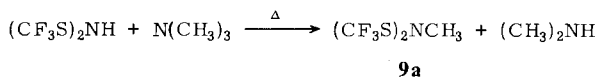


(CF<sub>2</sub>ClS)<sub>2</sub>NH läßt sich mit Formaldehyd nur noch säurekatalysiert umsetzen. Es entstehen ausschließlich α,ω-Diaminoformaldehydpolyacetale.



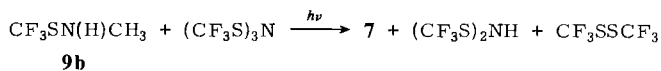
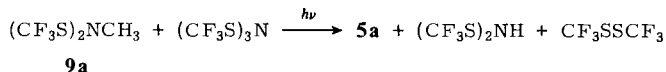
Mit anderen Aldehyden, wie z. B. Chloral oder Benzaldehyd, tritt unter den untersuchten Bedingungen keine Reaktion ein. (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NH und (CF<sub>2</sub>ClS)<sub>2</sub>NH werden, von Solvolysverlusten abgesehen, unverändert zurückgewonnen.

(CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>NH·N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> zerfällt unterhalb 100°C langsam, bei 120–130°C (Eigen- druck) aber rasch unübersichtlich zu N<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>SSCF<sub>3</sub>, undefinierten Feststoffen, aus denen mit CCl<sub>4</sub> kleine Mengen S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> extrahiert werden können, einigen Prozent **7** und Spuren **5a**. Die Methylengruppe dieser Produkte kann nur aus dem Trimethylamin stammen. Offensichtlich sind Bis(trifluormethylthio)amin und Trimethylamin in der Lage, Substituenten auszutauschen. Dafür bieten sich die Möglichkeiten (11), (12) an.



**9a** und **b** reagieren mit (CF<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>N·Radikalen, hergestellt durch Photolyse von (CF<sub>3</sub>S)<sub>3</sub>N<sup>1,8)</sup>. Bei kurzen Bestrahlungszeiten, d. h. niedrigen Produktkonzentrationen,

sind gaschromatographisch ausschließlich  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  und **5a** bzw. **7** nachweisbar.



Bei längerer Bestrahlungsdauer werden zunehmend unidentifizierte Nebenprodukte gebildet. Die Ausbeute an **5a** und **7** bleibt dabei im Bereich 0.1 – 0.3 %, da die Produkte ebenfalls photolytisch zersetzt werden. Im Kontrollversuch ohne  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  werden **9a** und **b** zerstört, ohne daß **5a** und **7** gebildet werden.

Nach Dampfdruck,  $^{19}\text{F}$ -NMR-, IR- und Massenspektrum ist **5a** identisch mit dem bei der Photolyse von destillativ gereinigtem  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  erhaltenen Produkt, das fälschlicherweise als Bis(trifluormethyl)cyclochwefeldinitrid charakterisiert wurde. Es entstand aus geringfügigen Verunreinigungen von  $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$  mit  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , das einen ähnlichen Siedepunkt hat<sup>6)</sup>.

## NMR-Spektren

In Tab. 1 werden einige  $^1\text{H}$ -NMR-Daten angegeben. Die Zuordnung von  $^1\text{H}$ -NMR- $\delta$ -Werten zu den entsprechenden Methylengruppen in  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NCH}_2[\text{OCH}_2]_n\text{OCH}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$  ( $n = 1 - 4$ ) kann nicht aufgrund deutlicher Unterschiede von  $\delta(\text{NCH}_2\text{O})$  bzw.  $\delta(\text{OCH}_2\text{O})$  vorgenommen werden, da alle Signale im Bereich 4.89 – 5.07 ppm liegen. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, zeigen am Stickstoff gebundene Methylengruppen eine Verbreiterung des  $^1\text{H}$ -NMR-Signals, die durch eine unaufgelöste HF-Kopplung oder, wahrscheinlicher, durch das Quadrupolmoment des Stickstoffs hervorgerufen sein kann.

Tab. 1. Halbwertsbreiten und chemische Verschiebungen der Protonenresonanz

Substanz	$\delta(\text{ppm}) \omega^{1/2}(\text{Hz})$ ( $\text{NCH}_2\text{O}$ )		$\delta(\text{ppm}) \omega^{1/2}(\text{Hz})$ ( $\text{OCH}_2\text{O}$ )	
<b>5c</b>	5.07	1.44	5.04	0.80
<b>5d</b>	5.05	1.36	5.02	0.64
<b>5e</b>	4.93	1.48	4.89	0.68
<b>5f</b>	5.08	1.5	4.98; 5.02	0.7; 0.8

Diese Gesetzmäßigkeit ist eine wichtige Hilfe zur Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale in den Verbindungen **2f**, **g** und **h**.  $[\text{CF}_3\text{SNCH}_2]_k$  mit  $k = 4$  und  $5$  und  $[\text{CF}_2\text{ClSNCH}_2]_4$  zeigen bei  $20^\circ\text{C}$  keine einfachen NMR-Spektren. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind verbreitert. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Perhalogenmethylthio-Substituenten zeigen für jede Verbindung einige breite Signale unterschiedlicher Intensität, die beim Aufheizen auf  $80^\circ\text{C}$  zu einem Singulett kollabieren und beim Abkühlen zu bis zu

8 Signalen mit temperaturabhängiger chemischer Verschiebung und Intensität aufspalten. Offensichtlich führen diese 8- und 10-Ringe temperaturabhängige Konformationsänderungen durch, die die Methylengruppen verschiedener chemischer Umgebung ineinander überführen. Die Perhalogenmethylthio-Substituenten erfahren dadurch ebenfalls Änderungen ihrer chemischen Umgebung, was zu unterschiedlichen Möglichkeiten zu intra- und intermolekularen Wechselwirkungen und letztlich zu dem komplizierten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Tiefentemperaturspektrum führt.

## Experimenteller Teil

IR- und Massenspektren sind wegen der Fülle der Verbindungen hier nicht aufgelistet. Sie sind an anderer Stelle zugänglich<sup>9)</sup> oder können von den Autoren bezogen werden.  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$ <sup>10)</sup>,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ <sup>10)</sup>,  $\text{CF}_2\text{ClSNH}_2$ <sup>3)</sup> und  $(\text{CF}_2\text{ClS})_2\text{NH}$ <sup>3)</sup> werden nach Literaturvorschriften synthetisiert. Hiervon abweichend werden die sekundären Amine vor dem Destillieren 0.25 h mit 10proz. Schwefelsäure geschüttelt, abgetrennt und über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Reaktionsparameter analoger Umsetzungen und die Charakterisierung sind in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen

Synthese	Produkte	Ausgangsverbindungen		<i>n</i> -Pentan (ml)	Schwefelsäure (ml)	Reakt.-Temp. (°C) Zeit	
		Amin (mmol)	Aldehyd (mmol)				
Ia	<b>1a</b>	$\text{CF}_2\text{ClSNH}_2$ 60	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 60	10	konz. 5	-40	4 h
b	<b>1b</b>	$\text{CF}_3\text{SNH}_2$ 91.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 91.5	10	konz. 5	-40	4 h
c	<b>2a, b</b>	$\text{CF}_2\text{ClSNH}_2$ 200	$\text{HCHO}$ 250	25	konz. 10	-40	4 h
d	<b>2c-h</b>	$\text{CF}_3\text{SNH}_2$ 400	$\text{HCHO}$ 500	50	konz. 20	-40	4 h
IIa	<b>4, 5c-f</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 250	$\text{HCHO}$ 330	-	-	105	5 d
b	<b>5b-f</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 5	$\text{HCHO}$ 6.6	-	-	105	5 d <sup>a)</sup>
IIIa	<b>5b</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 20	$\text{HCHO}$ 27	5	konz. 5	0	0.25 h
b	<b>5a</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 50	$\text{HCHO}$ 50	5	100proz. 5	0	0.5 h
c	<b>6a</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 50	$\text{HCHO}$ 50	10	100proz. 5	0	0.75 h
d	<b>6b</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 50	$\text{HCHO}$ 50	10	100proz. 5	0	4 h
e	<b>8a, b</b>	$(\text{CF}_2\text{ClS})_2\text{NH}$ 20	$\text{HCHO}$ 26.7	5	konz. 5	0	0.5 h
f	<b>2c, 5a, 6a</b>	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 50	$\text{HCHO}$ 50	-	konz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ / Öleum (3:1) 10	0	0.25 h

a) Zusatz von 20 mmol  $\text{ZnCl}_2$ , sonst wie IIa.

Tab. 3. Charakterisierung der dargestellten Verbindungen

Nr.	NMR $\delta^a$ )		% Ausb. (Synthese)	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$				C	H	N	S
<b>1a</b>	7.33 (m)	-36.1 (s)	74 (Ia)	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClF}_2\text{NS}$ (221.7)	Ber.	43.35	2.73	6.32	-
	(5H) 8.02 (s) (1H)								
<b>1b</b>	7.42 (m)	-50.0 (d) $^5J_{\text{HF}} =$ 0.7 Hz	44 (Ib)	$\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3\text{NS}$ (205.2)	Ber.	46.83	2.95	6.83	-
	(5H) 8.17 (br) <sup>b)</sup> (1H)								
<b>2a</b>	4.88 (br) <sup>c)</sup>	-36.5 (s) <sup>d)</sup>	42 (Ic)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{S}_3$ (436.7) <sup>e)</sup>	Ber.	16.50	1.38	9.62	-
					Gef.	16.34	1.52	9.87	-
<b>2b</b>	4.94 (br) <sup>d)</sup>	-37.1 (s) <sup>d)</sup>	9 (Ic)	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4\text{F}_8\text{N}_4\text{S}_4$ (582.2) <sup>g)</sup>	Ber.	16.50	1.38	9.62	-
					Gef.	16.64	1.41	9.35	-
<b>2c</b>	4.77 (s)	-50.7 (s)	49 (Id)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_9\text{N}_3\text{S}_3$ (387.3) <sup>h)</sup>	Ber.	18.61	1.56	10.85	24.84
					Gef.	18.89	1.73	10.62	25.00
<b>2d</b>	4.89 (s)	-51.8 (s) <sup>d)</sup>	11 (Id)	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}_4$ (516.4) <sup>i)</sup>	Ber.	18.61	1.56	10.85	-
					Gef.	18.47	1.55	10.92	-
<b>2e</b>	4.83 (s)	-50.4 (s) <sup>d)</sup>	3 (Id)	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_{15}\text{N}_5\text{S}_5$ (645.5) <sup>k)</sup>	Ber.	18.61	1.56	10.85	-
					Gef.	18.66	1.62	10.84	-
<b>2f</b>	4.86 (s)	-52.0 (s)	4 (Id)	$\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}_2$ (288.2)	Ber.	20.84	2.10	9.72	-
	(2H) 4.99 (s) (4H)				Gef.	20.83	2.12	9.67	-
<b>2g</b>	4.96 (s)	-53.5 (s)	0.2 (Id)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ (189.2)					
	(4H) 5.13 (s) (2H)								
<b>2h</b>	4.89 (s)	-52.7 (s)	7 (Id)	$\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_9\text{N}_3\text{OS}_3$ (417.3)	Ber.	20.15	1.93	10.07	-
	(4H)	(6F)							
	4.92 (s)	-53.3 (s)							
	(4H)	(3F)							
<b>3</b>	3.18 (s)	-34.4 (s)	8 (Ic)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$ (307.2)	Ber.	19.55	2.63	9.12	-
	(6H) 4.62 (s) (2H)				Gef.	19.03	2.45	9.51	-
<b>4</b>	3.6 (s)	-52.5 (s)	52 (IIa)	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_6\text{NOS}_2$ (247.2)	Ber.	14.58	1.22	5.67	25.94
	(1H) 5.04 (s) (2H)				Gef.	15.02	1.17	5.64	25.55
<b>5a</b>	5.15 (s)	-51.1 (s)	9 (IIIb)	$\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$ (446.3)	Ber.	13.46	-	6.28	28.74
					Gef.	13.07	-	6.04	27.62
<b>5b</b>	5.13 (s)	-52.1 (s)	47 (IIIa)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_{12}\text{N}_2\text{OS}_4$ (476.4)	Ber.	15.13	0.85	5.88	26.92
					Gef.	15.47	0.88	5.71	27.23
<b>5c</b>	5.04 (s)	-52.3 (s)	2.0 (IIa)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ (506.4)	Ber.	16.60	1.19	5.53	25.33
	(2H) 5.07 (s) (4H)				Gef.	16.94	1.27	5.57	25.06
<b>5d</b>	5.02 (s)	-52.3 (s)	4.8 (IIa)	$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_4$ (536.4)	Ber.	17.91	1.50	5.22	23.91
	(4H) 5.05 (s) (4H)								

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	NMR $\delta^a)$		% Ausb. (Synthese)	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$				C	H	N	S
5e	4.89 (s) (6H)	- 52.4 (s)	3.9 (IIa)	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (566.4)	Ber.	19.08	1.78	4.95	22.64
	4.93 (s) (4H)				Gef.	18.78	1.65	5.00	22.22
5f	4.98 (s)	- 52.1 (s)	0.3 (IIa)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_4$ (596.5)	Ber.	20.14	2.03	4.70	-
	5.02 (s)				Gef.	19.93	1.74	4.48	-
	5.08 (s) (je 4H)								
6a	5.13 (s)	- 50.1 (s) (3F)	11 (IIIc)	$\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_{15}\text{N}_3\text{S}_5$ (575.4)	Ber.	14.61	0.70	7.30	27.86
		- 50.7 (s) (12F)			Gef.	14.86	0.80	7.81	28.17
6b	5.00 (s) (2H)	- 50.1 (s) (6F)	10 (III d)	$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_{18}\text{N}_4\text{S}_6$ (704.5)	Ber.	15.34	0.86	7.95	-
	5.17 (s) (4H)	- 50.7 (s) (12H)			Gef.	15.21	0.97	8.00	-
7	4.10 (br) (NH)	- 51.6 (s) (6F)	7	$\text{C}_4\text{H}_3\text{F}_9\text{N}_2\text{S}_3$ (346.3)	Ber.	13.88	0.87	8.09	27.78
	4.80 (d) (2H)	- 54.8 (s) (3F)			Gef.	14.13	0.45	8.36	27.54
8a	5.14 (s)	- 38.2 (s) <sup>d)</sup>	57 (IIIe)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ (542.2)	Ber.	13.29	0.74	5.17	23.66 <sup>l)</sup>
					Gef.	13.83	1.10	5.01	23.81
8b	5.10 (s) (2H)	- 38.5 (s) <sup>d)</sup>	3 (IIIe)	$\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_4\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ (572.2)	Ber.	14.69	1.06	4.90	22.42 <sup>m)</sup>
	5.17 (s) (4H)				Gef.	14.58	1.07	5.18	22.77
9a	3.3 (s)	- 52.6 (s)	73	$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_6\text{NS}_2$ (231.2)	Ber.	15.59	1.31	6.60	-
					Gef.	15.45	1.30	6.25	-

a) Gemessen an 20proz. Lösungen in  $\text{C}_6\text{F}_6$  mit 2% TMS als innerem Standard, positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld. - b) Nicht aufgelöstes Quartett. - c)  $\omega^{1/2} = 8$  Hz bei 35°C. - d) Bei 80°C. - e) Molmasse 445 (dampfdruckosmometrisch in Benzol). - f)  $\omega^{1/2} = 5$  Hz bei 35°C. - g) Molmasse 563 (dampfdruckosmometrisch in Benzol). - h) Molmasse 395 (kryoskopisch in Benzol). - i) Molmasse 527 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CCl}_4$ ). - k) Molmasse 661 (dampfdruckosmometrisch in  $\text{CCl}_4$ ). - l) Cl Ber. 26.19, Gef. 25.95. - m) Cl Ber. 24.78, Gef. 24.63.

*Synthesen I:* Unter Feuchtigkeitsschutz wird zu Amin, Aldehyd und Pentan bei -40°C in 1h die Säure getropft. Man läßt 3h nachreagieren und gießt auf das gleiche Volumen zerstoßenes Eis. Der Feststoff wird mit einer G1-Glasfritte abgetrennt und abwechselnd fünfmal mit kleinen Mengen Ether und Wasser gewaschen. Die organische Phase wird abgetrennt und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Produktgemisch wird über eine Fischer-Spaltrohrkolonne HMS 300 fraktioniert.

*N*-(Chlordifluormethylthio)benzolzomethanimin (**1a**) (Synthese Ia): Sdp. 50°C/0.001 Torr.

*N*-(Trifluormethylthio)benzolzomethanimin (**1b**) (Synthese Ib): Sdp. 88°C/10 Torr.

1,3,5-Tris(chlordifluormethylthio)hexahydro-1,3,5-triazin (**2a**), 1,3,5,7-Tetrakis(chlordifluormethylthio)octahydro-1,3,5,7-tetrazocin (**2b**), *N,N'*-Bis(chlordifluormethylthio)-*N,N'*-dimethylmethandiamin (**3**) (Synthese Ic).

**3:** Sdp.  $\leq 35^\circ\text{C}/0.1$  Torr, Reindarstellung durch präp. GC, Säule: 10% OV 101 auf Chromosorb P-NAW 45-60 mesh.



**2a:** Sdp. 45–55°C/0.1 Torr, anschließend achtmaliges, fraktionierendes Sublimieren bei 30°C/0.001 Torr, Schmp. 49°C.

**2b:** Sdp.  $\geq$  56°C/0.1 Torr, Reindarstellung durch präparative HPLC<sup>a)</sup> (Lichrosorb C-18, Methanol/Wasser 9:1), Schmp. 38–39°C.

*Hexahydro-1,3,5-tris(trifluormethylthio)-1,3,5-triazin (2c)*, *Octahydro-1,3,5,7-tetrakis(trifluormethylthio)-1,3,5,7-tetrazocin (2d)*, *Decahydro-1,3,5,7,9-pentakis(trifluormethylthio)-1,3,5,7,9-pentazecin (2e)*, *Tetrahydro-3,5-bis(trifluormethylthio)-2H-1,3,5-oxadiazin (2f)*, *5,6-Dihydro-5-(trifluormethylthio)-4H-1,3,5-dioxazin (2g)*, *Hexahydro-3,5,7-tris(trifluormethylthio)-2H-1,3,5,7-oxatriazocin (2h)* (Synthese Id)

**2c:** Sdp. 91°C/14 Torr, Schmp. 15°C, Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 6352$ ,  $B = 20.12$ ,  $\Delta H = 52800$  J/mol,  $\Delta S = 112$  Clausius, Sdp. 471 K/760 Torr.

**2d:** Isolierung aus dem Siederückstand von **2c** mittels GC, Bedingungen siehe **3**,  $T = 170^\circ\text{C}$ , Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 7067$ ,  $B = 20.19$ ,  $\Delta H = 58800$  J/mol,  $\Delta S = 113$  Clausius, Sdp. 521 K/760 Torr.

**2e:** Wie **2d**,  $T = 200^\circ\text{C}$ .

**2f:** Isolierung aus dem Vorlauf von **2c** mittels GC wie bei **3**,  $T = 120^\circ\text{C}$ .

**2g:** Wie **2f**,  $T = 120^\circ\text{C}$ .

**2h:** Wie **2d**,  $T = 160^\circ\text{C}$ .

*[Bis(trifluormethylthio)amino]methanol (4)* (Synthese II): Amin und Aldehyd werden 5 d in einem Ölbad von 100–110°C erhitzt. Die nunmehr klare Lösung wird über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Im Vorlauf gehen bei 78°C/760 Torr unumgesetztes Amin und i. Vak. einige Tropfen Wasser über. **4:** Sdp. 65°C/45 Torr, Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 5833$ ,  $B = 20.98$ ,  $\Delta H = 48500$  J/mol,  $\Delta S = 119$  Clausius, Sdp. 407 K/760 Torr.

*Synthese III:* Die Säure wird im Eisbad gekühlt. Aldehyd und Amin werden zugegeben, und im verschlossenen Kolben wird die angegebene Zeit (Tab. 2) gerührt. Dann gibt man die Mischung auf das gleiche Volumen zerstoßenes Eis, trennt die Phasen, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und destilliert das Lösungsmittel bei Normaldruck ab.

*N,N,N',N'-Tetrakis(trifluormethylthio)methandiamin (5a)* (Synthese IIIb): Isolierung mittels GC wie bei **3**,  $T = 120^\circ\text{C}$ , Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 5795$ ,  $B = 19.64$ ,  $\Delta H = 48200$  J/mol,  $\Delta S = 108$  Clausius, Sdp. 445 K/760 Torr.

*N,N,N',N'-Tetrakis(trifluormethylthio)-1,1'-oxybismethanamin (5b)* (Synthese IIIa): Fraktionierung über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne, Sdp. 68°C/2 Torr, Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 6462$ ,  $B = 20.28$ ,  $\Delta H = 53700$  J/mol,  $\Delta S = 114$  Clausius, Sdp. 474 K/760 Torr.

*N,N,N',N'-Tetrakis(trifluormethylthio)-2,4-dioxa-1,5-pentandiamin (5c)*, *N,N,N',N'-Tetrakis(trifluormethylthio)-2,4,6-trioxa-1,7-heptandiamin (5d)*, *N,N,N',N'-Tetrakis(trifluormethylthio)-2,4,6,8-tetraoxa-1,9-nonandiamin (5e)*, *N,N,N',N'-Tetrakis(trifluormethylthio)-2,4,6,8,10-penta-oxa-1,11-undecandiamin (5f)*

Synthese IIa: Die Siederückstände von **4** werden destilliert.

Synthese IIb: Destillieren über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne. Die Fraktionen 63–85°C, 86–100°C und 100–113°C werden aufgefangen, und der Rückstand wird einer Kurzwegdestillation unterworfen ( $T$  bis 150°C). Aus diesen Fraktionen werden mittels GC (siehe **3**,  $T = 140$ – $200^\circ\text{C}$ ) **5c–f** als Reinsubstanzen erhalten.

**5c:** Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 7075$ ,  $B = 20.72$ ,  $\Delta H = 58800$  J/mol,  $\Delta S = 117$  Clausius, Sdp. 502 K/760 Torr.

<sup>a)</sup> Herrn Dipl.-Chem. J. Köhler vom Lehrstuhl für Anorg. Chemie II der Ruhr-Universität Bochum danken wir für die HPLC-Auftrennung. – <sup>b)</sup>  $\ln(p/760 \text{ Torr}) = -A/T + B$ .

**5d**: Dampfdruckkurve<sup>b)</sup>:  $A = 7603$ ,  $B = 20.97$ ,  $\Delta H = 63200$  J/mol,  $\Delta S = 119$  Clausius, Sdp. 531 K/760 Torr.

*N,N,N',N',2-Pentakis(trifluormethylthio)-2-aza-1,3-propandiamin (6a)* (Synthese IIIc): Aufarbeitung mittels GC wie bei **3**,  $T = 150^\circ\text{C}$ .

*N,N,N',N',2,4-Hexakis(trifluormethylthio)-2,4-diaza-1,5-pentandiamin (6b)* (Synthese IIId): Aufarbeitung mittels GC wie bei **3**,  $T = 180^\circ\text{C}$ .

*N,N,N'-Tris(trifluormethylthio)methandiamin (7)*: In einem 50-ml-Carius-Rohr werden 2.0 g (7.2 mmol)  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$  unter Luftausschluß 30 min auf  $130^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das braun verfärbte Gemisch mit 10 ml verd. Schwefelsäure geschüttelt, abgetrennt und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Bei  $85^\circ\text{C}$  wird das Gemisch durch GC (20% DC 550 auf Chromosorb P-NAW, 45–60 mesh) aufgetrennt,  $R_F = 20$  min. Dampfdruckdaten<sup>b)</sup>:  $A = 5524$ ,  $B = 12.85$ ,  $\Delta H = 45900$  J/mol,  $\Delta S = 107$  Clausius, Sdp. 430 K/760 Torr.

*N,N,N',N'-Tetrakis(chlordifluormethylthio)-1,1'-oxybismethanamin (8a)*, *N,N,N',N'-Tetrakis(chlordifluormethylthio)-2,4-dioxa-1,5-pentandiamin (8b)* (Synthese IIIe)

**8a**: Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.001$  Torr, Reindarstellung mittels GC wie bei **3**,  $T = 200^\circ\text{C}$ .

**8b**: Der Siederückstand von **8a** wird einer Kurzwegdestillation unterworfen und das Destillat wie bei **8a** durch GC aufgetrennt.

*N,N-Bis(trifluormethylthio)methanamin (9a)*: Auf 25.1 g (0.19 mol)  $\text{CF}_3\text{SN}(\text{H})\text{CH}_3$  (**9b**)<sup>7)</sup> werden bei  $-70^\circ\text{C}$  11.9 g (0.20 mol) Trimethylamin kondensiert (Intensivkühler von  $-50^\circ\text{C}$ , KOH-Trockenrohr). In 2 h leitet man 29.5 g (0.21 mol)  $\text{CF}_3\text{SCl}$ <sup>11)</sup> ein und läßt dann in 2 h auf  $-40^\circ\text{C}$  erwärmen. Anschließend taut man auf und rührt noch 0.5 h nach. Im Ölpumpenvak. zieht man das Rohprodukt ab und fraktioniert es über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen. Sdp.  $80^\circ\text{C}/760$  Torr. Dampfdruckkurve:  $A = 3950$ ,  $B = 11.11$ ,  $\Delta H = 32800$  J/mol,  $\Delta S = 92.4$  Clausius, Sdp.  $82^\circ\text{C}/760$  Torr.

*Bestrahlung von Tris(trifluormethylthio)amin*: In einem dünnwandigen NMR-Röhrchen aus Pyrexglas werden 0.3 g Tris(trifluormethylthio)amin mit wechselnden Mengen (5–50 Vol.-%) **9a** bzw. **9b** versetzt und aus 20 cm Entfernung mit einer Quecksilberhochdrucklampe HBO 500 bestrahlt. In den ersten Minuten entnommene Proben zeigen gaschromatographisch (Bedingungen siehe **7**) ausschließlich Ausgangsprodukte sowie  $\text{CF}_3\text{SSCF}_3$ ,  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$  und **5a** bzw. **7**. Da **5a** und **7** photolytisch zersetzt werden, liegen die erreichbaren Ausbeuten bei  $0.5 - 5 \cdot 10^{-3}\%$ .

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: A. Haas, J. Helmbrecht und E. Wittke, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 185 (1974).

<sup>2)</sup> A. Haas, M. Häberlein und C. Krüger, Chem. Ber. **109**, 1769 (1976).

<sup>3)</sup> A. Haas und R. Lorenz, Chem. Ber. **105**, 3161 (1972).

<sup>4)</sup> F. F. Blicke, Org. React. **1**, 303 (1947).

<sup>5)</sup> H. Hellmann und G. Opitz,  $\alpha$ -Aminomethylierung, S. 8, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

<sup>6)</sup> F. L. Scott und R. N. Butler, Azacarbonium Ions, in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Carbonium Ions, Bd. 4, Wiley-Interscience, New York, London, Sidney, Toronto 1973.

<sup>7)</sup> H. J. Emeléus und S. N. Nabi, J. Chem. Soc. **1960**, 1103.

<sup>8)</sup> E. Benseler und A. Haas, Chem.-Ztg. **95**, 757 (1971).

<sup>9)</sup> H. E. Borowski, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980.

<sup>10)</sup> A. Haas, M. E. Peach und P. Schott, Angew. Chem. **77**, 458 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 440 (1965).

<sup>11)</sup> C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).