

Tetrafluor-1,2-ethandisulfenyldichlorid – ein Baustein für neue Schwefel-Stickstoff-Kohlenstoff-Heterocyklen

Herbert W. Roesky*, Alfred Thiel, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 20. Juli 1984

Die Titelverbindung $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ **1** reagiert mit disilylierten Aminen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) glatt zu 1,3,2-Dithiazolidinen (**3a–c**). Bei der Umsetzung mit $(\text{Me}_3\text{SiNR})_2\text{SO}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$) werden die 1,3,5,2,4-Trithiadiazepane **4a, b** erhalten; mit *N,N'*-disilyliertem Harnstoff bildet sich das 1,5,2,4-Dithiadiazepanon **5**. $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SSCl}$ und $\text{SO}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ reagieren zum achtgliedrigen 1,2,4,6,3,5-Tetrathiadiazocan **6**. Durch Anwendung des Verdünnungsprinzips wird mit disilyliertem Piperazin **7** im Molverhältnis 1:1 der sechzehngliedrige Ring **9** synthetisiert, welcher zwei Piperazineinheiten im Ringgerüst enthält. Von 1,3,5,2,4-Trithiadiazepan-Tetraphenylphosphoniumchlorid **10** wird die Röntgenstrukturanalyse mitgeteilt. **4b** reagiert mit **1** zu **11**; hier liegt ein zehngliedriger Ring vor, der durch eine SO_2 -Gruppe überbrückt ist. Bei veränderter Reaktionsführung erhält man ein Produkt der doppelten Molekülmasse, dem eine tricyclische Struktur zugeschrieben wird, die einen zentralen vierzehngliedrigen Ring enthält (**13**).

Tetrafluoro-1,2-ethanedisulfonyl Dichloride – a Precursor for new Sulfur-Nitrogen-Carbon Heterocycles

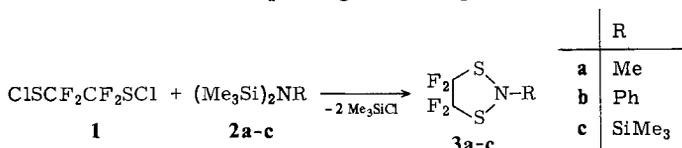
1,3,2-Dithiazolidines (**3a–c**) are obtained by reaction of the title compound $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SCl}$ **1** with disilylated amines $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$). Reaction with $(\text{Me}_3\text{SiNR})_2\text{SO}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{SiMe}_3$) yields 1,3,5,2,4-trithiadiazepanes **4a, b**, whereas *N,N'*-disilylated urea leads to the dithiadiazepanon **5**. $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SSCl}$ and $\text{SO}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ react to yield the eight-membered tetrathiadiazocane **6**. Using the dilution principle, with disilylated piperazine **7** in a molar ratio of 1:1 the sixteen-membered ring **9** is formed, which contains two piperazine units within the ring skeleton. The crystal structure of 1,3,5,2,4-trithiadiazepane-tetraphenylphosphonium chloride **10** is reported. **4b** reacts with **1** to yield **11** in which a ten-membered ring is bridged by an SO_2 group. By changing the reaction conditions a product of twice the molecular weight is formed, for which a tricyclic system with a central fourteen-membered ring **13** is proposed.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Heterocyklen waren wir an der Synthese von Schwefel-Stickstoff-Kohlenstoff-Ringen interessiert, die CF_2 -Gruppen als Ringbausteine enthalten. In einer früheren Arbeit zeigten wir, daß fluorhaltige Substituenten Schwefel-Stickstoff-Ringe stabilisieren, und es konnte ein zwölfgliedriger Ring isoliert werden¹.

Die Spaltung der Si–N-Bindung durch kovalente Elementhalogenide hat sich als Syntheseprinzip vielfach bewährt. Wir wählten Tetrafluor-1,2-ethandisulfonyldichlorid **1** als Ausgangsverbindung²⁾ und konnten durch Umsetzungen mit verschiedenen *N*-silylierten Partnermolekülen eine Reihe neuer Schwefel-Stickstoff-Kohlenstoff-Heterocyclen darstellen.

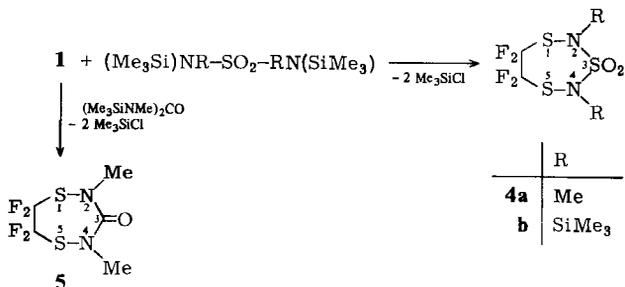
Die Elektrophilie der S-Atome in **1** ist im Vergleich zu nicht fluorhaltigen Alkansulfonylchloriden stark erhöht. Als Indiz dafür kann die Nichtoxidierbarkeit des Moleküls zu $\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ mittels Wasserstoffperoxid dienen, über die wir kürzlich berichteten³⁾. So laufen die hier besprochenen Reaktionen mit silylierten Aminen alle bei niedrigen Temperaturen bereitwillig ab, wenn die Donorfähigkeit der N-Atome nicht durch Nachbargruppen erheblich reduziert ist.

Vor einigen Jahren berichteten *Sutcliffe* et al. über die Bildung von 1,3,2-Dithiazolidin-Radikalen durch Bestrahlung von S_4N_4 -Norboren-Addukten⁴⁾. Wir erhielten fünfgliedrige Ringe dieser Konstitution bei der Umsetzung von **1** mit disilylierten Aminen **2** unter Abspaltung zweier Äquivalente Me_3SiCl .

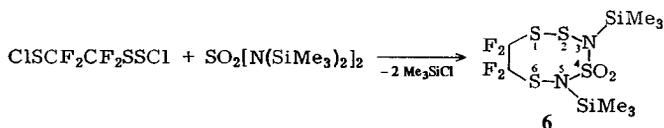


2c reagiert dabei aufgrund seiner stark reduzierten Donorfähigkeit nur unter relativ drastischen Bedingungen, d. h. die Komponenten werden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und mehrere Stunden auf 120 °C erhitzt. **3a–c** sind klare destillierbare Flüssigkeiten.

Zur Darstellung siebengliedriger Ringsysteme setzten wir Sulfamid⁵⁾ und Harnstoffderivate⁶⁾ ein. Dabei entstehen 1,3,5,2,4-Trithiadiazepane **4a** und **b** sowie das 1,5,2,4-Dithiadiazepan **5**.

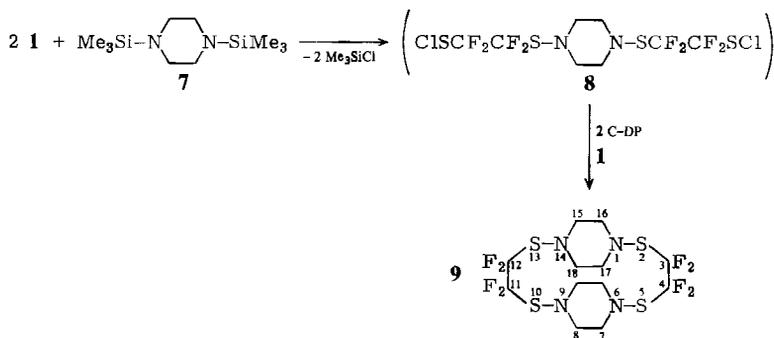


Bei der Darstellung von **1** entsteht als Nebenprodukt $\text{ClSCF}_2\text{CF}_2\text{SSCl}$ ⁷⁾. Dieses reagiert mit $\text{SO}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ zum 1,2,4,6,3,5-Tetrathiadiazocan **6**.



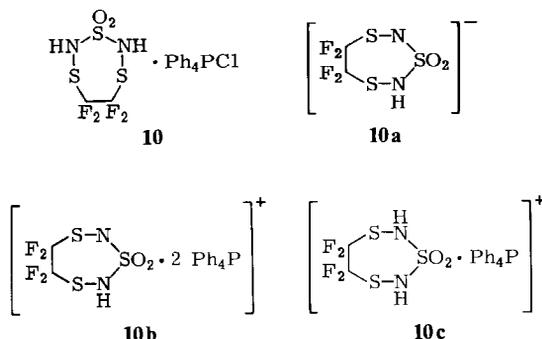
4a und **5** sind farblose viskose Flüssigkeiten; **4b** und **6** dagegen gut kristallisierende feste Stoffe mit niedrigen Schmelzpunkten. Alle vier Verbindungen sind thermisch stabil und destillierbar; **4b** kann auch durch Sublimation bei 55°C/0.1 Torr gereinigt werden. Die N–Si-Bindungen in **4b** und **6** haben gegenüber weiterem elektrophilem Angriff stark an Reaktivität verloren. Dies ist aufgrund der stark elektronenziehenden Gruppen in den Ringen auch zu erwarten. Dagegen hydrolysieren Spuren von Feuchtigkeit die silylierten Verbindungen innerhalb weniger Stunden zu den entsprechenden NH-Derivaten. **5** hydrolysiert noch bereitwilliger. Die Veränderungen im IR-Spektrum sprechen für eine Ringöffnung unter Bildung der Verbindung MeNH–SCF₂CF₂S–NMe–CO₂H (νOH 2800 br, νNH 3400 cm⁻¹).

Als weiteren Reaktionspartner für **1** verwendeten wir disilyliertes Piperazin **7**. Bringt man die Reaktanden in äquimolaren Mengen zur Reaktion, so werden selbst bei –76°C und großer Verdünnung ausschließlich Polymere gebildet, welche noch vor beendetem Zutropfen als weiße Feststoffe ausfallen. Legt man dagegen zwei Äquivalente **1** vor und tropft langsam **7** zu, so bildet sich zunächst **8** als Zwischenprodukt. Dessen klare Reaktionslösung wird dann nach dem Zweikomponenten-Verdünnungs-Prinzip (2 C-DP)⁸⁾ mit einem weiteren Äquivalent **7** vereinigt. Aus der Reaktionsmischung läßt sich durch Sublimation ein farbloser Feststoff isolieren, dem wir die Struktur **9** mit einem sechzehngliedrigen Ring zuordnen. **9** wurde durch Massenspektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.



Reaktionen mit **4b**

Die N–Si-Bindungen in **4b** reagieren unter milden Bedingungen nicht mehr mit **1**. Jedoch spalten Salze, die Chlorid als Anion enthalten, in **4b** schon unter milden Bedingungen Me₃SiCl ab. Ph₄PCl reagiert jedoch nicht zu dem erwarteten ionischen Produkt mit negativ geladenem siebengliedrigem Ring, sondern man erhält einen farblosen harten Schaum, aus dem sich kein einheitliches Produkt isolieren ließ. Bringt man nicht getrocknetes Ph₄PCl, das 4–5% Wasser enthält, mit **4b** zur Reaktion, so werden die Si–N-Bindungen hydrolysiert, und man erhält ein kristallines 1:1-Addukt **10** mit Ph₄PCl.



Im IR-Spektrum fällt die starke Absorption bei 2600 cm^{-1} auf, die auf ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen hinweist. Die Röntgenstrukturanalyse läßt entsprechend erkennen, daß die Heterocyclen über $\text{H} \cdots \text{Cl} \cdots \text{H}$ -Brücken miteinander Ketten bilden (Abb. 1). Die $\text{H}-\text{Cl}$ -Abstände liegen mit 214 pm ziemlich genau in der Mitte zwischen kovalentem und van der Waals-Abstand ($127, 300 \text{ pm}$)⁹.

4b besitzt eine ungefähre zweizählige Symmetrieachse durch die SO_2 -Gruppe und die $\text{C}-\text{C}$ -Bindung; die Konformation des siebengliedrigen Ringes läßt sich als Sessel beschreiben, besonders wenn die SO_2 -Gruppe ausgeklammert wird.

Im FAB-Massenspektrum sind bei negativer Spannung das Anion **10a**, bei positiver Messung das Kation Ph_4P^+ sowie die Cluster-Ionen **10b,c** und $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{Cl}^+$ nachzuweisen.

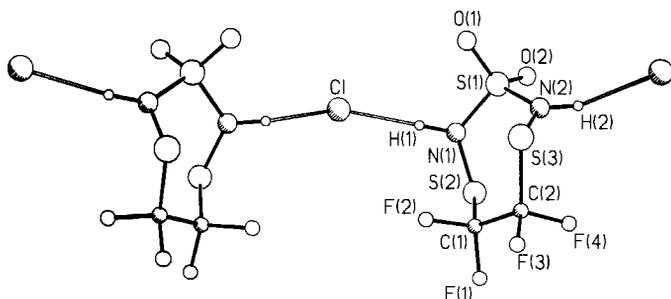
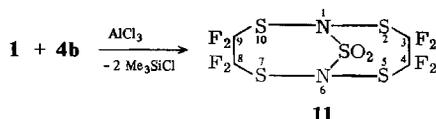


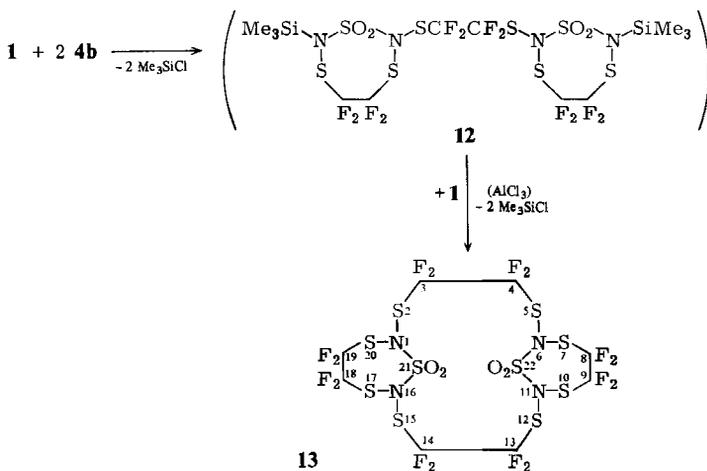
Abb. 1. Struktur der anionischen Kette von **10**

Zur Darstellung von **11** wurden **1** und **4b** in CHCl_3 unter Zugabe von AlCl_3 als Katalysator mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt. **11** wurde durch Sublimation gereinigt, es zeigt im Massenspektrum das Molekül-Ion; im IR-Spektrum sind die intensiven Banden der Me_3Si -Gruppen verschwunden. **11** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In CS_2 tritt Zersetzung unter SO_2 -Entwicklung ein.

Nach dieser Ringschlußreaktion im Reaktandenverhältnis 1 : 1 erschien uns die Bildung eines Tricyclus mit einem zentralen vierzehngliedrigen Ring aussichtsreich,



wenn man **1** und **4b** ohne Lösungsmittel im molaren Verhältnis 1 : 2 zusammengibt. Man beobachtet, daß sich nach mehrstündigem Erhitzen auf 85°C zwei Äquivalente Me_3SiCl abspalten. **12** wurde nicht isoliert, sondern in CHCl_3 aufgenommen und mit einem weiteren Äquivalent **1** in Gegenwart von AlCl_3 als Katalysator zu **13** umgesetzt.



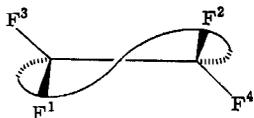
13 ist ein blaß orangefarbener Feststoff, der sich aus heißem Benzol umkristallisieren läßt. In CS_2 wird ebenfalls Zersetzung unter SO_2 -Abspaltung beobachtet. Im Felddesorptionsmassenspektrum erscheint das Molekül-Ion bei $m/e = 840$. Die osmometrische Molmassenbestimmung in Benzol liefert die doppelte Molmasse 1670, was auf die Bildung dimerer Assoziate in diesem Lösungsmittel hinweist. **11** und **13** zeigen nicht unterscheidbare IR-Spektren. In beiden Verbindungen liegen sehr ähnliche Bindungsverhältnisse vor.

NMR-Untersuchungen

Die ^{19}F -NMR-Spektren der siebengliedrigen Ringe zeigen alle vier Signalgruppen mit ausgeprägtem Dacheffekt und Symmetrie zum Zentrum und sind als $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systeme zu beschreiben. Abb. 1 zeigt deutlich die stark gewellte Struktur, die für die Nicht-Äquivalenz der Fluorkerne verantwortlich ist. Bei **4b** und **6** tritt ferner direkte Spin-Spin-Kopplung zwischen den Protonen der Me_3Si -Gruppen und den Fluorkernen auf, da sich, wie Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen, die H- und F-Atome zwanglos einander sehr nahe kommen. Die Spektren zeigen eine entsprechende Feinaufspaltung mit $J(\text{H},\text{F}) = 1 \text{ Hz}$.

In **6** ist die konstitutionelle Symmetrie durch ein weiteres Schwefelatom im Ring aufgehoben. Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist daher die Symmetrie zum Zentrum verschwunden, obgleich der Habitus als AA'BB'-System noch deutlich erkennbar ist.

Das ^1H -entkoppelte Spektrum von **4b** ergibt insgesamt 24 Linien mit den angegebenen Kopplungskonstanten (in Hz).



$$\begin{array}{ll} J(1,2) = -17.5 & J(2,3) = -17.3 \\ J(1,3) = 238.5 & J(2,4) = 238.5 \\ J(1,4) = -17.3 & J(3,4) = 5.7 \end{array}$$

Diese Zuordnung der Kopplungskonstanten ist mit einer „Sessel“-Konformation des siebengliedrigen Ringes, wie sie die Kristallstruktur von **10** (Abb. 1) ausweist, konsistent. Die drei *gauche*- $^3J(\text{FF})$ -Kopplungen (dazu zwei äquivalente) sind etwa gleich, die eine *trans*- $^3J(\text{FF})$ -Kopplung verschieden. Das Spiegelbild dieser Konformation kann durch eine Ringinversion erzeugt werden; es muß gleichzeitig eine etwa 120° -Drehung um die C–C-Bindung und eine Bewegung eines S-Atoms von oben nach unten und des anderen von unten nach oben (relativ zu der Ringebene) stattfinden (Abb. 2).



Abb. 2. Inversion an **4b**

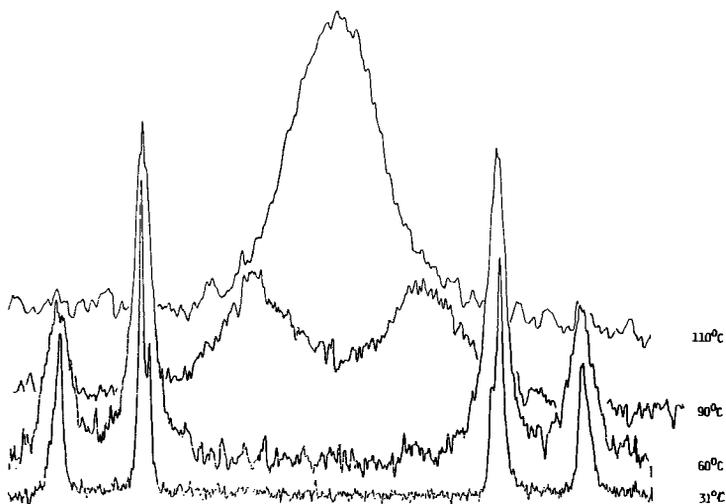


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des ^{19}F -NMR-Spektrums von **4b**

Bei höherer Temperatur aufgenommene ^{19}F -NMR-Spektren zeigen, daß das AA'BB'-System zu einem Singulett entartet (Abb. 3). Die Koaleszenztemperatur liegt bei 100°C . Mit der bekannten Näherungsgleichung $k_{\text{Koal.}} = \pi\delta\nu/2$ ($\delta\nu =$

Linienabstand beim langsamen Austausch in Hz) wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Inversion am Koaleszenzpunkt mit $k_{\text{Koal.}} = 2775 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Durch Einsetzen in die Eyring-Gleichung erhält man für die Energiebarriere der Inversion den Wert $\Delta G = 67.5 \text{ kJ/mol}$.

3a–c zeigen ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit des ^{19}F -NMR-Spektrums. Das bei Raumtemperatur auftretende Singulett spaltet bei Temperaturniedrigung in zwei Signale auf (Abb. 4). Ursache ist die Inversion am Stickstoffatom. Im Bereich des langsamen Austausches sind die Fluoratome beider Seiten des Ringes unterscheidbar.

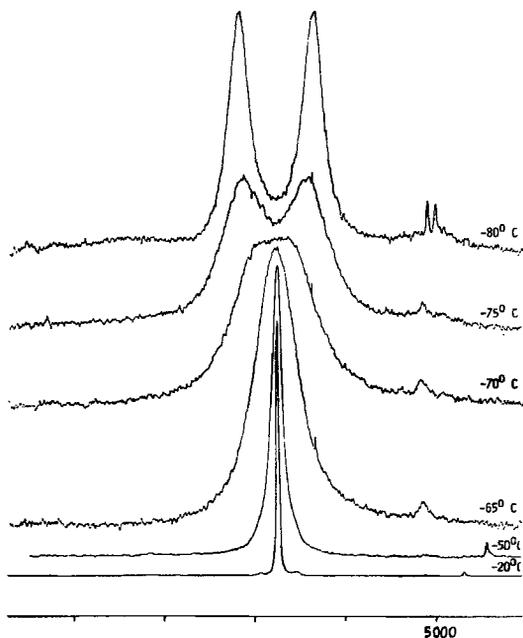


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit des ^{19}F -NMR-Spektrums von **3b**

Bei **3b** ermittelten wir eine Koaleszenztemperatur von -70°C . Für diese Temperatur erhält man eine Geschwindigkeitskonstante für die Inversion von 275 s^{-1} . Die Inversionsbarriere liegt mit $\Delta G = 39.7 \text{ kJ/mol}$ im erwarteten Bereich.

Die Löslichkeit von **11** und **13** reichte zur Aufnahme von NMR-Spektren nicht aus.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche, ausgenommen die Darstellung von **10**, wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. — ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60-E (60 MHz), WP80SY, Chem. Ber. 118 (1985)

AM 250. TMS bzw. CFCl_3 als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrograph 735 B. – Massenspektren: MAT CH5 (70 eV), MAT 8230 (70 eV). – Elementaranalysen und Molmassenbestimmung: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen; Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 3a, b, 4b und 5: Zur Lösung von 2.0 g (8.5 mmol) **1**²) in 70 ml CH_2Cl_2 läßt man unter Eiskühlung schnell 8.5 mmol der disilylierten Komponente, jeweils in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, tropfen. Anschließend wird unter Erwärmen auf Raumtemp. noch 15 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und von Me_3SiCl bei 10 Torr werden die Produkte unter reduziertem Druck destilliert.

4,4,5,5-Tetrafluor-2-methyl-1,3,2-dithiazolidin (3a): Sdp. 61°C/0.1 Torr, Ausb. 1.4 g (85%). – IR: 2940 s, 1450 s, 1225 st, 1205 sst, 1120 sst, 1110 sst, 1020 sst, 960 st, 920 st, 900 m, 780 cm^{-1} . – MS: $m/e = 193$ (M^+ , 45%), 178 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 1), 164 ($\text{SC}_2\text{F}_4\text{S}$, 1), 93 (S_2NMe , 9), 78 (SNS, 11), 61 (SNMe, 100), 46 (SN, 18). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): $\delta = -86.4$ (s). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.3$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{NS}_2$ (193.2) Ber. C 18.62 H 1.56 Gef. C 19.4 H 1.9

4,4,5,5-Tetrafluor-2-phenyl-1,3,2-dithiazolidin (3b): Sdp. 28°C/0.1 Torr, Ausb. 1.1 g (73%), $n_D^{25} = 1.528$. – IR: 3050 s, 1600 st, 1490 sst, 1460 m, 1380 st, 1210 sst, 1120 sst, 1090 m, 1040 s, 960 sst, 920 sst, 880 m, 850 s, 750 sst, 690 cm^{-1} . – MS (EI): $m/e = 255$ (M^+ , 48%), 155 (S_2NPh , 100), 123 (SNPh, 55), 100 (C_2F_4 , 7), 91 (NPh, 21), 77 (Ph, 54) und weitere Bruchstücke. – MS (FI): $m/e = 255$ (M^+). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.26$. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = -92.1$ (s).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_4\text{NS}_2$ (255.3) Ber. C 37.64 H 1.96 S 25.12 Gef. C 38.7 H 2.2 S 26.2

4,4,5,5-Tetrafluor-2-(trimethylsilyl)-1,3,2-dithiazolidin (3c): 3.96 g (16.9 mmol) **1** werden zusammen mit 3.93 g (16.9 mmol) **2c**, ohne Lösungsmittel, 3 h auf 120°C erhitzt. Nach Abziehen von Me_3SiCl bei 10 Torr wird über eine Füllkörperkolonne destilliert. Sdp. 84–87°C/15 Torr, Ausb. 0.43 g (10%). – IR: 2960 m, 2900 s, 1420 s, 1260 sst, 1210 sst, 1140 st, 1120 sst, 965 st, 920 sst, 850 sst, 830 st, 760 s, 680 cm^{-1} . – MS (EI): $m/e = 251$ (M^+ , 9%), 178 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 1), 164 ($\text{SC}_2\text{F}_4\text{S}$, 2), 151 (S_2NSiMe_3 , 1), 119 (SNSiMe₃, 6), 100 (C_2F_4 , 11), 78 (SNS, 10), 73 (SiMe_3 , 100). – MS (FI): $m/e = 251$ (M^+ , 100%), 178 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$, 1), 73 (SiMe_3 , 3). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.5$. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): $\delta = -95.3$ (s).

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_4\text{NS}_2\text{Si}$ (251.3) Ber. C 23.90 H 3.58 S 33.50 Gef. C 24.7 H 4.1 S 34.8

6,6,7,7-Tetrafluor-2,4-dimethyl-1,3,5,2,4-trithiadiazepan-3,3-dioxid (4a): Die Reaktionsmischung wird 20 h unter Rückfluß erhitzt. Sdp. 139°C/0.1 Torr, farblose Flüssigkeit, Ausb. 1.71 g (69%). – IR: 2950 m, 1430 m, 1370 sst, 1240 sst, 1200 sst, 1160 sst, 1140 sst, 1080 st, 1030 sst, 925 sst, 870 sst, 845 st, 700 cm^{-1} . – MS: $m/e = 286$ (M^+ , 64%), 193 ($\text{M}^+ - \text{MeNSO}_2$, 8), 186 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_4$, 1), 122 ($\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{F}_4\text{S}$, 23), 100 (C_2F_4 , 2), 61 (SNMe, 100) und weitere Bruchstücke. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 3.5$. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CCl_4): $\delta = -106.5$ (q), $J(\text{F},\text{F}) = 242$ Hz.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$ (286.3) Ber. C 16.83 H 2.11 F 26.53 S 33.67

Gef. C 17.7 H 2.4 F 25.2 S 32.9

6,6,7,7-Tetrafluor-2,4-bis(trimethylsilyl)-1,3,5,2,4-trithiadiazepan-3,3-dioxid (4b): Sdp. 87°C/0.1 Torr, Schmp. 27°C, Subl. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 2.36 g (69%). – IR: 2960 m, 2950 s, 2860 m, 1360 sst, 1260 sst, 1240 sst, 1180 sst, 1150 sst, 1115 m, 1040 sst, 940 sst, 890 st, 860 sst, 840 sst, 780 m, 700 cm^{-1} . – MS: $m/e = 402$ (M^+ , 30%), 387 ($\text{M}^+ - \text{Me}$, 9), 302

($M^+ - C_2F_4$, 5), 256 ($M^+ - 2 SiMe_3$, 6), 73 ($SiMe_3$, 100) und weitere Bruchstücke. — 1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 0.5$. — ^{19}F -NMR ($CHCl_3$): $\delta = -106.3$ (q), *J* siehe Formel S. 2816.
 $C_8H_{18}F_4N_2O_2S_3Si_2$ (402.6) Ber. C 23.94 H 4.48 S 23.96 Gef. C 24.2 H 3.9 S 24.9

6,6,7,7-Tetrafluor-2,4-dimethyl-1,5,2,4-dithiadiazepan-3-on (5): Sdp. 72°C/0.1 Torr, farblose Flüssigkeit, Ausb. 1.06 g (52%). — IR: 2950 s, 1710 sst, 1450 m, 1420 m, 1300 sst, 1240 sst, 1150 sst, 1100 st, 1020 sst, 950 m, 920 st, 820 s, 770 m cm^{-1} . — MS: *m/e* = 250 (M^+ , 27%), 178 (SC_2F_4SN , 1), 164 (SC_2F_4S , 1), 100 (C_2F_4 , 2), 89 ($SNC(O)Me$, 1), 61 ($SNMe$, 100) und weitere Bruchstücke. — 1H -NMR (CCl_4): $\delta = 3.17$. — ^{19}F -NMR (CCl_4): $\delta = -112.5$ (q), *J*(F,F) = 229 Hz.

$C_5H_6F_4N_2OS_2$ (250.2) Ber. C 24.08 H 2.40 S 25.61 Gef. C 24.9 H 3.0 S 26.8

7,7,8,8-Tetrafluor-3,5-bis(trimethylsilyl)-1,2,4,6,3,5-tetrathiadiazocan-4,4-dioxid (6): 2.5 g (9.4 mmol) $CISCF_2CF_2SSCl$ werden mit 3.6 g (9.4 mmol) $SO_2[N(SiMe_3)_2]_2$ nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp. 124°C/0.1 Torr, Schmp. 30°C, Ausb. 3.5 g (86%). — IR: 2975 s, 1360 st, 1260 st, 1240 st, 1180 sst, 1160 st, 1120 m, 1040 sst, 920 sst, 860 sst, 840 sst, 780 s, 700 s cm^{-1} . — MS: *m/e* = 434 (M^+ , 8%), 419 ($M^+ - Me$, 1), 402 ($M^+ - S$, 3), 297 ($M^+ - SO_2$, 4), 224 ($Me_3SiNSO_2NSiMe_2$, 10), 78 (NSO_2 , 7), 73 ($SiMe_3$, 100), 46 (NS, 12). — 1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 0.5$. — ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -92.8$ (q), *J*(F,F) = 219 Hz.

$C_8H_{18}F_4N_2O_2S_4Si_2$ (434.6) Ber. C 22.29 H 4.8 F 17.56 Gef. C 23.9 H 4.6 F 18.9

3,3,4,4,11,11,12,12-Octafluor-2,5,10,13-tetrathia-1,6,9,14-tetraazatricyclo[12.2.2. 2^6]jeicosan (9): Zu 1.55 g (6.6 mmol) **1** in 80 ml CH_2Cl_2 werden bei $-5^\circ C$ sehr langsam 0.76 g (3.3 mmol) **7** in 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Anschließend wird noch 15 min gerührt und dann die gesamte klare Lösung in einen kalibrierten Tropftrichter übergeführt. In einen anderen kalibrierten Tropftrichter wird ein weiteres Äquivalent **7** (0.76 g) in 100 ml CH_2Cl_2 gegeben. Beide Tropftrichter werden nun auf einen Dreihalskolben gesetzt, der 50 ml CH_2Cl_2 enthält. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt 1 Tropfen/s. Nach kurzer Zeit beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen. Anschließend wird noch 15 min gerührt, und danach werden das Lösungsmittel und Me_3SiCl bei 10 Torr abgezogen. Vom Rückstand läßt sich **9**, ein weißer nicht kristalliner Feststoff, bei 100°C/0.1 Torr absublimieren. Ausb. 0.50 g (30%), Schmp. 105°C (Zers.). — IR (Nujol): 1460 st, 1380 m, 1360 m, 1310 s, 1270 st, 1130 st, 1080 sst, 1020 m, 990 st, 800 m cm^{-1} . — MS: *m/e* = 496 (M^+ , 6%), 332 ($M^+ - SC_2F_4S$, 3), 289 ($M^+ - SC_2F_4SNEt$, 10), 192 ($SC_2F_4SNCH_2$, 10), 84 (NC_4H_8N , 60), 56 (NC_2H_4N , 58), 28 (C_2H_4 , 100) und weitere Bruchstücke.

$C_{12}H_{16}F_8N_4S_4$ (496.5) Ber. C 29.03 H 3.24 S 25.83 Gef. C 28.5 H 3.3 S 27.5

6,6,7,7-Tetrafluor-1,3,5,2,4-trithiadiazepan-3,3-dioxid-Tetraphenylphosphoniumchlorid (10): Zu 0.58 g (1.44 mmol) **4b** in 4 ml CH_2Cl_2 werden unter Eiskühlung langsam 0.54 g (1.44 mmol) etwa 5% Wasser enthaltendes Ph_4PCl , gelöst in 4 ml CH_2Cl_2 , getropft. Anschließend wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und von $Me_3SiOSiMe_3$ bei 10 Torr kann das Produkt, ein weißer mikrokristalliner Feststoff, aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden. Ausb. 0.78 g (88%), Schmp. 143°C (Zers.). — IR (Nujol): 2575 st, 2525 m, 1440 st, 1320 st, 1220 m, 1160 sst, 1130 st, 1105 st, 1025 st, 1000 s, 930 st, 915 m, 755 m, 720 st, 685 m cm^{-1} . — MS (FAB, pos.): *m/e* = 935 (**10b**, <1%), 713 ($(Ph_4P)_2Cl$, <1), 599 (**10c**, <1), 339 (PPh₄, 100), 262 ($P(C_6H_5)_3$, 7) und weitere Bruchstücke. — MS (FAB, neg.): *m/e* = 257 (**10a**, 100%), 193 (**10a** - SO_2 , 5), 164 (SC_2F_4S , 5), 127 ($SNHSO_2NH_2$, 5) und weitere Bruchstücke. — 1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 7.9$.

$C_{26}H_{22}ClF_4N_2O_2PS_3$ (633.1) Ber. C 49.34 H 3.50 S 15.19
 Gef. C 50.7 H 3.7 S 14.7

3,3,4,4,8,8,9,9-Octafluor-2,5,7,10,11-pentathia-1,6-diazabicyclo[4.4.1]undecan-11,11-dioxid (11): 1.3 g (3.23 mmol) **4b** und 0.75 g (3.23 mmol) **1** werden in 20 ml CHCl_3 , in Gegenwart katalytischer Mengen AlCl_3 , 16 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden das Lösungsmittel und Me_3SiCl bei 10 Torr abgezogen und der feste Rückstand sublimiert. Bei $75^\circ\text{C}/0.1$ Torr kann **11** als weißer mikrokristalliner Feststoff isoliert werden. Ausb. 0.75 g (55%). — IR (Nujol): 1420 st, 1240 m, 1200 sst, 1160 st, 1115 st, 1035 sst, 925 m, 840 cm^{-1} . — MS (EI): $m/e = 420$ (M^+ , 2%), 320 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_4$, 1), 256 ($\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{F}_4\text{S}$, 46), 199 ($\text{SC}_2\text{F}_4\text{SCl}$, 70), 178 ($\text{SC}_2\text{F}_4\text{SN}$, 100), 78 (NSO_2 , 100), 46 (NS, 98). — MS (FI): $m/e = 420$ (M^+ , 25%), 256 ($\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{F}_4\text{S}$, 100), 178 ($\text{SC}_2\text{F}_4\text{SN}$, 14), 164 ($\text{SC}_2\text{F}_4\text{S}$, 12).

$\text{C}_4\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_5$ (420.4) Ber. C 11.42 F 36.20 S 38.14 Gef. C 11.8 F 34.9 S 37.5

Hexadecafluor-2,5,7,10,12,15,17,20,21,22-decathia-1,6,11,16-tetraazatricyclo[14.4.1.1^{6,11}]-docosan-21,21,22,22-tetraoxid (13): 3.33 g (8.29 mmol) **4b** werden ohne Lösungsmittel mit 0.97 g (4.14 mmol) **1** intensiv gerührt. Ausgehend von Raumtemp. wird innerhalb von 1 h auf 85°C erwärmt. Nach 5 h wird das gebildete Me_3SiCl bei Raumtemp. und 10 Torr abgezogen und der verbleibende rote ölige Rückstand mit 100 ml CHCl_3 aufgenommen. Anschließend wird ein weiteres Äquivalent **1** (0.97 g) und AlCl_3 in katalytischer Menge zugegeben. Die Lösung wird 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von Lösungsmittel und Me_3SiCl wird der zurückbleibende orangefarbene ölige Feststoff durch Behandeln mit Benzol gereinigt. **13** ist ein blaß orangefarbener nicht kristalliner Feststoff. Ausb. 2.3 g (67%), Schmp. 117°C . — IR (Nujol): 1420 st, 1240 st, 1200 sst, 1160 st, 1110 st, 1030 sst,

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und anisotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **10**. Der Temperaturfaktorexponent hat die Form $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	2444(1)	2746(1)	3993(1)	57(1)	83(1)	60(1)	22(1)	21(1)	11(1)
O(1)	1786(3)	2240(3)	3235(3)	68(3)	104(3)	75(3)	21(2)	2(2)	-26(2)
O(2)	2035(3)	3375(3)	4492(3)	107(3)	127(4)	93(3)	22(3)	62(3)	56(3)
N(1)	3215(3)	3264(3)	3582(3)	64(3)	68(3)	41(3)	14(2)	10(2)	-6(2)
S(2)	4236(1)	3796(1)	4240(1)	91(1)	70(1)	64(1)	-3(1)	14(1)	-19(1)
C(1)	5142(4)	2878(5)	4364(4)	51(4)	109(6)	65(4)	6(4)	7(3)	-20(4)
F(1)	6038(3)	3296(3)	4739(3)	74(3)	173(4)	105(3)	12(3)	8(2)	-43(3)
F(2)	5106(2)	2545(2)	3526(2)	92(2)	114(3)	82(2)	5(2)	42(2)	-10(2)
C(2)	5087(4)	2037(5)	4957(4)	62(4)	107(5)	76(4)	33(4)	22(3)	26(4)
F(3)	5850(3)	1452(3)	5002(3)	79(3)	164(4)	175(4)	73(3)	46(3)	51(3)
F(4)	5234(3)	2356(3)	5821(2)	97(3)	170(4)	59(2)	33(2)	-1(2)	-4(3)
S(3)	3968(1)	1329(1)	4550(1)	79(1)	70(1)	83(1)	18(1)	37(1)	12(1)
N(2)	3160(3)	2058(3)	4767(3)	67(3)	92(4)	52(3)	26(3)	33(2)	28(3)
Cl	2681(1)	3494(1)	1472(1)	74(1)	64(1)	46(1)	-8(1)	26(1)	-1(1)
F	1803(1)	6231(1)	6867(1)	41(1)	44(1)	52(1)	1(1)	13(1)	0(1)
C(11)	1031(3)	6223(4)	5669(3)	42(3)	47(3)	57(3)	3(3)	11(3)	-7(3)
C(12)	1232(4)	5652(4)	5036(4)	65(4)	66(4)	59(4)	-5(3)	5(3)	-8(3)
C(13)	668(5)	5730(5)	4107(4)	68(5)	94(5)	65(5)	-7(4)	16(4)	-13(4)
C(14)	-98(4)	6363(5)	3820(4)	61(4)	117(6)	54(4)	22(4)	-2(3)	-32(4)
C(15)	-312(4)	6917(5)	4440(5)	47(4)	104(6)	89(6)	36(5)	8(4)	5(4)
C(16)	258(4)	6868(4)	5371(4)	62(4)	91(5)	65(4)	22(3)	21(3)	14(3)
C(21)	2874(3)	5507(3)	7045(3)	36(3)	44(3)	46(3)	2(2)	12(2)	2(2)
C(22)	2776(4)	4552(4)	6828(3)	48(3)	45(3)	68(4)	7(3)	12(3)	1(3)
C(23)	3601(4)	4012(4)	6961(4)	63(4)	47(4)	84(4)	-1(3)	27(3)	1(3)
C(24)	4532(4)	4390(4)	7308(4)	55(4)	61(4)	80(4)	14(3)	29(3)	10(3)
C(25)	4650(4)	5325(4)	7548(3)	42(3)	67(4)	69(4)	6(3)	14(3)	-9(3)
C(26)	3816(4)	5885(4)	7409(3)	45(3)	51(3)	55(3)	-2(3)	13(3)	1(3)
C(31)	2165(4)	7434(3)	7136(4)	51(3)	30(3)	69(4)	-3(3)	18(3)	3(3)
C(32)	2364(4)	7993(4)	6482(4)	87(5)	49(4)	84(5)	-3(4)	39(4)	-15(3)
C(33)	2636(4)	8922(5)	6660(5)	87(5)	50(5)	119(6)	8(4)	38(4)	-15(4)
C(34)	2729(4)	9284(5)	7514(6)	78(5)	45(4)	111(6)	-13(5)	14(4)	-5(3)
C(35)	2255(4)	8734(5)	8171(4)	92(5)	71(5)	69(4)	-22(4)	9(4)	-0(4)
C(36)	2258(4)	7806(4)	7983(4)	75(4)	43(4)	70(4)	-8(3)	9(3)	1(3)
C(41)	1144(4)	5836(4)	7612(3)	49(3)	46(3)	50(3)	-2(3)	16(3)	0(3)
C(42)	215(4)	6188(4)	7518(4)	48(3)	82(4)	65(3)	5(3)	25(3)	8(3)
C(43)	-290(4)	5896(5)	8094(4)	59(4)	114(6)	70(4)	-9(4)	29(4)	7(4)
C(44)	129(6)	5262(5)	8767(5)	117(6)	112(6)	90(5)	16(5)	70(5)	6(5)
C(45)	1060(6)	4925(5)	8887(5)	142(7)	126(7)	137(7)	74(6)	92(6)	63(6)
C(46)	1568(5)	5217(4)	8309(4)	90(5)	101(5)	104(5)	45(4)	63(4)	42(4)
H(1)	3073	3263	2925	68					
H(2)	3119	2070	5378	83					

920 m, 835 m cm⁻¹. — MS (FD, C₆H₆): $m/e = 840$ (M⁺, 8%), 256 (C₂F₄S₂N₂SO₂, 25), 178 (SC₂F₄SN, 100), 164 (SC₂F₄S, 19).

C₈F₁₆N₄O₄S₁₀ (840.7) Ber. C 11.42 F 36.20 S 38.14

Gef. C 11.4 F 34.5 S 37.4

Molmasse 1670 (osmometr. in Benzol)

Kristallstrukturanalyse von 10^{*})

Intensitäten wurden mit einem Kristall 0.4 × 0.6 × 0.3 mm³ und graphitmonochromatischer Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069 pm) bei Raumtemperatur auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer vermessen. C₂₆H₂₂ClF₄N₂O₂PS₃, $M = 633.07$, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1423.4(2)$, $b = 1422.5(3)$, $c = 1535.9(2)$ pm, $\beta = 109.57(2)^\circ$, $V = 2.9302$ nm³, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.435$ Mg m⁻³, $\mu = 4.39$ cm⁻¹. Aus 4175 gemessenen Daten ($2\Theta_{\text{max}} = 45^\circ$) wurden 2700 unabhängige mit $F > 3\sigma(F)$ für die Strukturlösung mit Direkten Methoden und die Verfeinerung verwendet.

Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe eines Reiter-Modells isotrop (C–H, N–H = 96 pm, $U(\text{H}) = 1.2 \bar{U}(\text{C oder N})$, wobei \bar{U} ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors ist) und die restlichen Atome anisotrop verfeinert. $R = 0.067$, $R_w = 0.054$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00025 F^2$.

Die Atomkoordinaten und Temperaturparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich in den Tabellen 1 und 2.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für 10

S(1)–O(1)	142.1(4)	S(1)–O(2)	142.3(5)	O(1)–S(1)–O(2)	118.9(3)	O(1)–S(1)–N(1)	105.0(3)
S(1)–N(1)	161.6(5)	S(1)–N(2)	161.1(4)	O(2)–S(1)–N(1)	112.1(3)	O(1)–S(1)–N(2)	112.2(2)
N(1)–S(2)	164.9(4)	S(2)–O(1)	180.0(7)	O(2)–S(1)–N(2)	104.9(3)	N(1)–S(1)–N(2)	102.7(2)
O(1)–F(1)	134.8(7)	O(1)–F(2)	135.5(7)	S(1)–N(1)–S(2)	123.0(3)	N(1)–S(2)–O(1)	100.7(3)
O(1)–O(2)	152.3(10)	O(2)–F(3)	135.1(8)	S(2)–O(1)–F(1)	105.5(4)	S(2)–O(1)–F(2)	110.8(4)
O(2)–F(4)	135.0(8)	O(2)–S(3)	180.9(6)	F(1)–O(1)–F(2)	106.9(5)	S(2)–O(1)–O(2)	117.0(5)
S(3)–N(2)	166.4(5)	P–O(11)	180.0(5)	F(1)–O(1)–O(2)	108.8(4)	F(2)–O(1)–O(2)	107.4(5)
P–O(21)	178.2(5)	P–O(31)	179.5(5)	O(1)–O(2)–F(3)	108.2(6)	O(1)–O(2)–F(4)	107.5(5)
P–O(41)	179.5(6)	O(11)–O(12)	136.9(9)	F(3)–O(2)–F(4)	107.4(4)	O(1)–O(2)–S(3)	116.5(4)
				F(3)–O(2)–S(3)	105.9(4)	F(4)–O(2)–S(3)	110.8(5)
				O(2)–S(3)–N(2)	99.9(3)	S(1)–N(2)–S(3)	122.7(3)
				O(11)–P–O(21)	110.5(2)	O(11)–P–O(31)	105.7(3)
				O(21)–P–O(31)	110.6(2)	O(11)–P–O(41)	112.3(2)
				O(21)–P–O(41)	108.9(2)	O(31)–P–O(41)	108.8(3)

*^a) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51069, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- ¹) B. Krebs, M. Heim, M. Diehl und H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **90**, 825 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 778 (1978).
- ²) E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Erf. C. G. Krespan), US-Pat. 3099688 (30. Juli 1963) [*Chem. Abstr.* **60**, 1597 (1964)].
- ³) H. W. Roesky und A. Thiel, *Chem. Ber.* **117**, 1980 (1984).
- ⁴) L. H. Sutcliffe, S. Rolfe, D. Griller und K. W. Ingold, *J. Org. Chem.* **44**, 20, 3515 (1979).
- ⁵) R. Appel und M. Montenarh, *Chem. Ber.* **108**, 1442 (1975).
- ⁶) J. F. Klebe, J. B. Bush jr. und J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4400 (1964).
- ⁷) H. W. Roesky und A. Thiel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁸) F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972).
- ⁹) ^{a)} L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, London 1945. — ^{b)} H. D. Försterling und H. Kuhn, *Moleküle und Molekülanhäufungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1983.