

# Synthesen, Strukturen und Bindungsverhältnisse von mono- und bicyclischen 1,3,2,4,6-Dithiatriazinen

Roberto Maggiulli<sup>a</sup>, Rüdiger Mews<sup>\*a</sup>, Wolf-Dieter Stohrer<sup>b</sup>, Mathias Noltemeyer<sup>c</sup> und George M. Sheldrick<sup>c</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bremen<sup>a</sup>,  
 Institut für Organische Chemie der Universität Bremen<sup>b</sup>,  
 Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>c</sup>  
 Tamannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 25. April 1988

Durch Umsetzung von  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  (**1**) mit  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  wird das Aminoderivat  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**2**) erhalten, mit den *N,N'*-Bis-silylierten Schwefeldiimiden  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SX}_2$  ( $\text{X}_2 = \text{Et}_2, \text{C}_4\text{H}_8$ ) und dem Harnstoffderivat  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})]_2\text{CO}$  entstehen durch 1,3-Substitution die entsprechenden Bicyclen  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3$  (**3**),  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3\text{Et}_2$  (**4**),  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3\text{C}_4\text{H}_8$  (**5**) und  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2[\text{MeN}]_2\text{CO}$  (**7**). Von **2** und **3** wurden die Strukturen durch Röntgenbeugung bestimmt. Die Bindungsverhältnisse in den mono- und bicyclischen Derivaten werden in Abhängigkeit von C- und S-gebundenen Substituenten diskutiert und mit MNDO-Rechnungen verglichen.

## Syntheses, Structures, and Bond Relationships in Mono- and Bicyclic 1,3,2,4,6-Dithiatriazines

From  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  (**1**) and  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$  the amino derivative  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**2**) is obtained. By 1,3-substitution with *N,N'*-bis-silylated sulfur diimides  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$  and  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SX}_2$  ( $\text{X}_2 = \text{Et}_2, \text{C}_4\text{H}_8$ ) and the urea derivative  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})]_2\text{CO}$  the bicyclic systems  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3$  (**3**),  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3\text{Et}_2$  (**4**),  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3\text{C}_4\text{H}_8$  (**5**) and  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2[\text{MeN}]_2\text{CO}$  (**7**) are formed. The structures of **2** and **3** are determined by X-ray diffraction. Bonding relationships in the mono- and bicyclic derivatives are discussed with respect to the substituents at C and S compared with MNDO calculations.

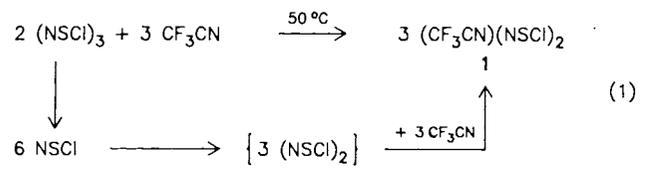
Vor kurzem ist von mehreren Arbeitskreisen über die Synthese von 1,3-Dichlor-1,3,2,4,6-dithiatriazinen  $\text{RCN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  berichtet worden ( $\text{R} = \text{R}'_2\text{N}^{1,2}, \text{CF}_3^3, \text{Ph}^4$ ). Diese Heterocyclen leiten sich formal von Tris(thiazyl)trichlorid  $(\text{NSCl})_3$  dadurch ab, daß eine der  $(\text{NSCl})$ -Einheiten durch  $\text{RCN}$  ersetzt ist. Dieses ist auch die Synthesemethode, die wir zur Darstellung des  $\text{CF}_3$ -Derivats benutzt haben<sup>3)</sup>, vgl. (1).

pen, die zu mono- und bicyclischen Derivaten führen. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse wurden an zwei exemplarischen Beispielen diskutiert,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**2**) und  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3$  (**3**).

## Ergebnisse und Diskussion A. Präparative Untersuchungen

Die Umsetzungen von  $(\text{NSCl})_3$  mit Aminen und Silylaminen<sup>7,8)</sup> führten bisher ausschließlich zu Thiazenketten, keine Substitutionsprodukte unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringsystems sind beschrieben. Lediglich bei der Reaktion mit *N,N'*-Bis(silylimido)schwefel-Derivaten  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SX}_2$  bleibt die Struktur in den bicyclischen Kationen erhalten<sup>9,10)</sup>. Harnstoffderivate  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{R})]_2\text{C}=\text{O}$  erhalten sich ähnlich<sup>11)</sup>.

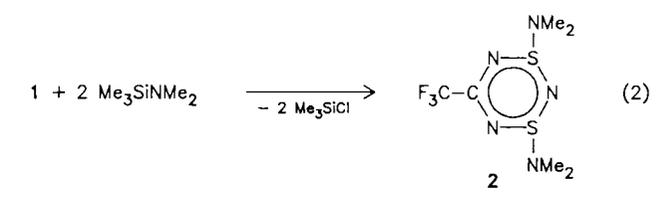
Aus der Umsetzung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$  kann das Dimethylaminoderivat **2** in 36 proz. Ausbeute gemäß (2) isoliert werden.



Wir fanden, daß als Nebenprodukt bei dieser Umsetzung 4-(Trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazoliumchlorid  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+\text{Cl}^-$  entsteht<sup>5)</sup>. Wird die Temperatur bei (1) jedoch sorgfältig kontrolliert und das Reaktionsgut während der Umsetzung gerührt, so erhält man **1** in nahezu quantitativer Ausbeute, bezogen auf umgesetztes  $(\text{NSCl})_3$ .  $(\text{CF}_3\text{CN})_2(\text{NSCl})_6$  wurde nicht beobachtet; hieraus haben wir abgeleitet, daß wahrscheinlich  $(\text{NSCl})_2$  als reaktive Zwischenstufe auftritt.

Die Substitution einer  $(\text{NSCl})$ -Einheit durch die  $\text{CF}_3\text{CN}$ -Gruppe erhöht die Stabilität des Ringsystems beträchtlich; im Vergleich zu  $(\text{NSCl})_3$  wird eine wesentlich interessantere Derivat-Chemie erwartet. Auf diese Möglichkeit hatten wir kurz hingewiesen<sup>3)</sup>.

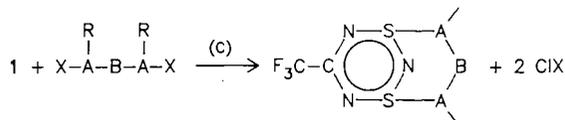
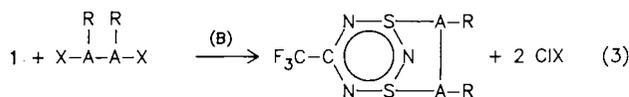
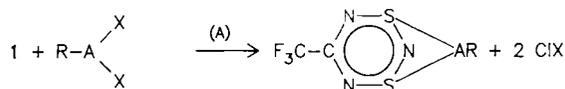
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Substitutionen des schwefelgebundenen Chlors durch Aminogrup-



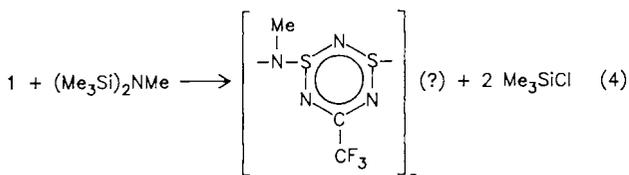
**2** bildet farblose Kristalle, Schmp. 40°C. Im NMR-Spektrum wird nur ein Fluor- und ein Protonensignal gefunden ( $\delta_{\text{F}} = -75.59$ ;  $\delta_{\text{H}} = + 2.66$ ;  $\text{CFCl}_3$  bzw. TMS interner Standard), Hinweise auf das Vorliegen nur eines Isomeren mit äquivalenten Dimethylaminogruppen. Für  $(\text{NSCl})_3^{12)}$ ,

(NSF)<sub>3</sub><sup>13</sup>) und die Dichlordithiatriazine wurde ausschließlich *cis*-Anordnung der Substituenten beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** (s. u.) zeigt jedoch erstmals für Cyclothiazyllderivate das Vorliegen eines *trans*-Isomeren. Im Kristall sind die beiden Dimethylaminogruppen nicht äquivalent, eventuell bedingt durch Packungseffekte. Austauschereffekte können die Äquivalenz in Lösung bedingen.

Die *cis*-Position der Chloratome in **1** läßt erwarten, daß deren Substitution unter Ausbildung bicyclischer Derivate gemäß (3) möglich ist.

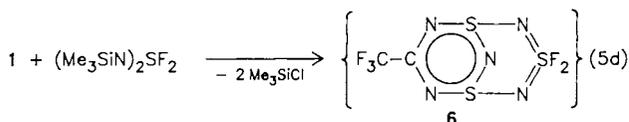
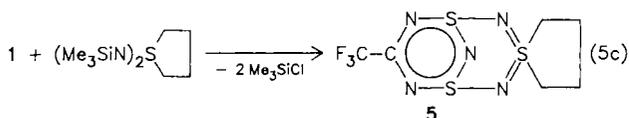
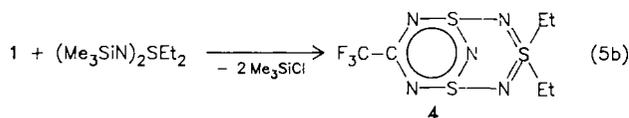
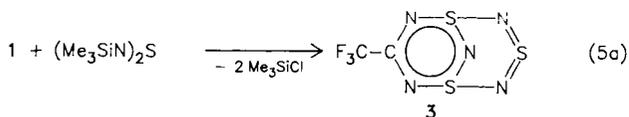


Reaktion (3A) scheint aus sterischen Gründen zu versagen, mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NMe wird lediglich die Bildung von Polymeren beobachtet, siehe (4).



Die Knüpfung einer zweiatomigen Brücke gemäß (3B) ist bisher nicht durchgeführt worden, als Reaktionspartner kämen z. B. *N,N*-disilylierte Hydrazine in Frage. Daß derartige Ringsysteme darstellbar sind, zeigt die Addition von Alkenen an (RCN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)<sup>14</sup>.

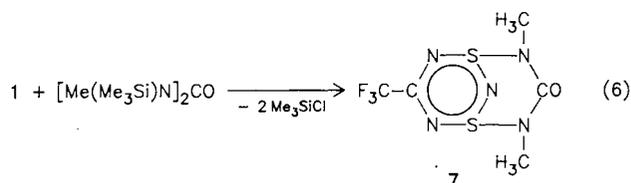
Für die Überbrückung durch drei Atome bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, wie z. B. die Umsetzung mit



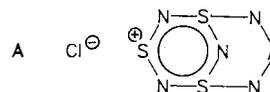
*N,N'*-disilylierten Schwefeldiimiden, Sulfamiden oder Harnstoffen. Die Reaktion von **1** mit verschiedenen Schwefeldiimidderivaten führt zu den Produkten **3–6**.

Während sich **3** nahezu quantitativ bildet, konnten **4** und **5** nur in mäßigen Ausbeuten isoliert werden, für **6** existieren lediglich Hinweise aus dem Massenspektrum.

Umsetzungen mit dem Sulfamid [Me(Me<sub>3</sub>Si)N]<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> blieben erfolglos, mit (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>S wurden polymere Produkte erhalten, die Reaktion des *N,N'*-disilylierten Harnstoffs [Me(Me<sub>3</sub>Si)N]<sub>2</sub>CO mit **1** verläuft gemäß (6).



Für (NSCl)<sub>3</sub> sind (5) und (6) entsprechende Umsetzungen in der Literatur beschrieben. In diesen Fällen spaltet sich die verbliebene S–Cl-Bindung nach Einführung der –N–A–N–-Brücke heterolytisch. Die Stabilität der auf (NSCl)<sub>3</sub> basierenden Bicyclen wurde der Kationenbildung zugeschrieben. Der isolobale Ersatz des kationischen Schwefels in A durch eine R–C≡-Gruppe zeigt – modifizierbar durch die Substituenten R – den gleichen Effekt, wie die Beispiele **3–5** bzw. **7** beweisen.



## B. Strukturuntersuchungen

### a) Strukturbestimmung an

#### 1,3-Bis(dimethylamino)-1λ<sup>4</sup>,3λ<sup>4</sup>,2,4,6-dithiatriazin (**2**)

In Tab. 1 sind die Atompositionen und die Parameter den Temperaturfaktoren, in Tab. 2 die Bindungslängen für **2** aufgeführt<sup>15</sup>. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur, in Abb. 2 wird die Lage der Dimethylaminosubstituenten relativ zur Ringebebene verdeutlicht.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **2**

	x	y	z	U
C(1)	1503(4)	2581(4)	2538(4)	53(2)*
N(2)	795(4)	3546(4)	2006(3)	58(2)*
S(3)	2031(1)	5093(1)	1395(1)	51(1)*
N(3)	2308(4)	6887(4)	2503(3)	53(1)*
C(3)	3077(6)	8462(5)	2007(5)	78(3)*
C(4)	3245(6)	7288(5)	4088(4)	72(2)*
N(4)	3953(4)	5173(4)	1601(3)	56(2)*
S(5)	4895(1)	4641(1)	3017(1)	49(1)*
N(5)	6128(4)	3920(4)	2519(4)	59(2)*
C(5)	8035(6)	5358(7)	2880(7)	102(3)*
C(6)	5202(6)	2532(5)	1068(5)	76(3)*
N(6)	3177(4)	2763(4)	2967(3)	53(2)*
C(7)	47(7)	889(6)	2668(6)	83(3)*
F(1)	755(5)	410(4)	3756(4)	136(3)*
F(2)	-612(5)	-519(4)	1535(5)	155(3)*
F(3)	-1359(5)	931(5)	2741(7)	207(4)*

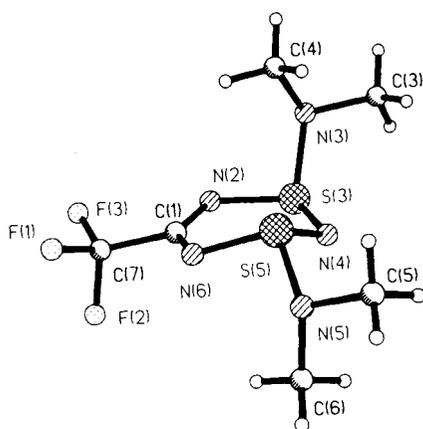
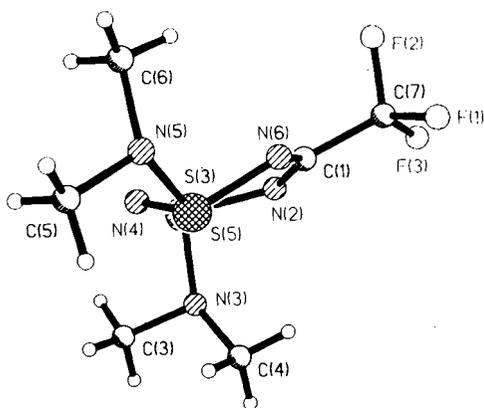
\* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **2**

Bindungslängen (pm)			
C(1)-N(2)	133.6(6)	C(1)-N(6)	131.7(5)
C(1)-C(7)	151.3(6)	N(2)-S(3)	164.2(4)
S(3)-N(3)	167.0(4)	S(3)-N(4)	159.4(4)
N(3)-C(3)	147.2(6)	N(3)-C(4)	145.7(5)
N(4)-S(5)	165.6(4)	S(5)-N(5)	163.1(5)
S(5)-N(6)	163.3(3)	N(5)-C(5)	145.1(5)
N(5)-C(6)	147.3(5)	C(7)-F(1)	130.7(8)
C(7)-F(2)	131.5(7)	C(7)-F(3)	126.7(9)

Bindungswinkel (°)			
N(2)-C(1)-N(6)	134.6(3)	N(2)-C(1)-C(7)	112.7(4)
N(6)-C(1)-C(7)	112.8(4)	C(1)-N(2)-S(3)	117.5(3)
N(2)-S(3)-N(3)	98.5(2)	N(2)-S(3)-N(4)	110.7(2)
N(3)-S(3)-N(4)	114.2(2)	S(3)-N(3)-C(3)	110.6(3)
S(3)-N(3)-C(4)	117.2(3)	C(3)-N(3)-C(4)	113.5(3)
S(3)-N(4)-S(5)	116.9(2)	N(4)-S(5)-N(5)	104.6(2)
N(4)-S(5)-N(6)	105.9(2)	N(5)-S(5)-N(6)	100.8(2)
S(5)-N(5)-C(5)	113.0(3)	S(5)-N(5)-C(6)	118.1(3)
C(5)-N(5)-C(6)	114.8(4)	C(1)-N(6)-S(5)	116.6(3)
C(1)-C(7)-F(1)	113.4(4)	C(1)-C(7)-F(2)	110.5(5)
F(1)-C(7)-F(2)	100.8(5)	C(1)-C(7)-F(3)	114.7(5)
F(1)-C(7)-F(3)	109.2(6)	F(2)-C(7)-F(3)	107.1(4)

Abb. 1. Struktur von  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2(\text{NMe}_2)_2$  (**2**) (mit Atombezeichnungen)Abb. 2. Seitenansicht der Struktur von **2**

Während sich in allen bisher untersuchten Trithiatriazinen ( $\text{NSCl}$ )<sup>12</sup>, ( $\text{NSF}$ )<sup>13</sup>, [ $\text{NSON}(\text{CF}_3)_2$ ]<sup>16</sup> und Dithiatriazinen  $\text{R}_2\text{NCN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ <sup>1,2</sup>,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ <sup>3</sup> die schwefelgebun-

denen Substituenten in *cis*-Position befinden, liegen in **2** die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen in *trans*-Anordnung vor. Die Strukturbestimmung zeigt für die äquivalenten Bindungen  $\text{S(3)N(2)}-\text{S(5)N(6)}$ ,  $\text{S(3)N(4)}-\text{S(5)N(4)}$  und  $\text{C(1)N(2)}-\text{C(1)N(6)}$  zwar recht unterschiedliche Bindungslängen, trotzdem kann ausgesagt werden, daß durch den Ersatz der C1- durch  $\text{Me}_2\text{N}$ -Substituenten die intra-anularen SN-Abstände verlängert, die CN-Abstände leicht verkürzt werden (s. Abschn. C). Während das  $\text{S}_3\text{N}_3$ -Gerüst in Trithiatriazinen ( $\text{NSX}$ )<sub>3</sub><sup>12,13,16</sup> in nur wenig von der Planarität abweichender sesselförmiger Konformation vorliegt, zeigen **1** und verstärkt **2** eine Deformation in eine Art Wannenform.

#### b) Strukturbestimmung von 7-(Trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -trithia-2,4,6,8,9-pentazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen (**3**)

In Tab. 3 sind die Atompositionen und Temperaturfaktoren, in Tab. 4 die Bindungslängen und -winkel für **3** aufgeführt. Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **3**<sup>15</sup>.

Die Strukturbestimmung von **3** weist diesen Bicyclus – wie aus der Synthese nach (5a) erwartet – als Schwefelimid-überbrücktes Dithiatriazin aus. Die Wannenform

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) in **3**

	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$	$U$
C(1)	-2670(5)	1374(2)	8039(2)	26(1)*
N(2)	-2022(4)	2523(2)	7825(1)	32(1)*
S(3)	-180(1)	2710(1)	6979(1)	30(1)*
N(3)	-2765(5)	2770(2)	6094(2)	37(1)*
S(4)	-3687(2)	1578(1)	5566(1)	39(1)*
N(4)	1577(5)	1434(2)	6844(2)	37(1)*
S(5)	-324(1)	169(1)	6861(1)	32(1)*
N(5)	-2756(5)	278(2)	5933(1)	39(1)*
N(6)	-2297(5)	263(2)	7682(1)	30(1)*
C(2)	-4036(6)	1297(2)	8911(2)	37(1)*
F(1)	-5376(6)	2343(2)	9070(2)	90(1)*
F(2)	-2167(5)	1098(3)	9592(1)	82(1)*
F(3)	-5937(4)	403(2)	8902(1)	59(1)*

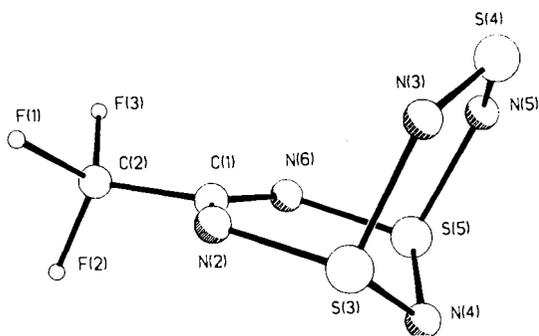
\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **3**

Bindungslängen (pm)			
C(1)-N(2)	131.6(3)	C(1)-N(6)	132.5(3)
C(1)-C(2)	152.4(4)	N(2)-S(3)	163.1(2)
S(3)-N(3)	172.3(2)	S(3)-N(4)	162.7(2)
N(3)-S(4)	154.4(2)	S(4)-N(5)	154.6(2)
N(4)-S(5)	163.3(2)	S(5)-N(5)	172.7(2)
S(5)-N(6)	163.0(2)	C(2)-F(1)	132.4(4)
C(2)-F(2)	130.6(3)	C(2)-F(3)	131.9(3)

Bindungswinkel (°)			
N(2)-C(1)-N(6)	134.1(2)	N(2)-C(1)-C(2)	113.1(2)
N(6)-C(1)-C(2)	112.7(2)	C(1)-N(2)-S(3)	117.7(2)
N(2)-S(3)-N(3)	101.8(1)	N(2)-S(3)-N(4)	108.7(1)
N(3)-S(3)-N(4)	106.0(1)	S(3)-N(3)-S(4)	120.8(1)
N(3)-S(4)-N(5)	120.2(1)	S(3)-N(4)-S(5)	113.5(1)
N(4)-S(5)-N(5)	105.2(1)	N(4)-S(5)-N(6)	109.1(1)
N(5)-S(5)-N(6)	102.3(1)	S(4)-N(5)-S(5)	119.7(1)
C(1)-N(6)-S(5)	118.3(2)	C(1)-C(2)-F(1)	111.5(2)
C(1)-C(2)-F(2)	111.3(2)	F(1)-C(2)-F(2)	107.6(2)
C(1)-C(2)-F(3)	112.7(2)	F(1)-C(2)-F(3)	105.6(3)
F(2)-C(2)-F(3)	107.8(2)		

Abb. 3. Struktur von  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_3$  (3) (mit Atombezeichnungen)

des  $\text{CN}_3\text{S}_2$ -Rings bleibt erhalten, die SN-Bindungsängen im Ring nehmen leicht zu, die CN-Abstände werden schwach verkürzt – ähnlich wie es beim Übergang  $1 \rightarrow 2$  beobachtet wurde.

Die NSN-Brücke nimmt zu der Ringebene etwa die gleichen Winkel ein wie die Cl-Substituenten in **1**. Die N(3)S(4)–S(4)N(5)-Abstände liegen im Bereich der für offenkettige Schwefeldiimide gefundenen Werte.

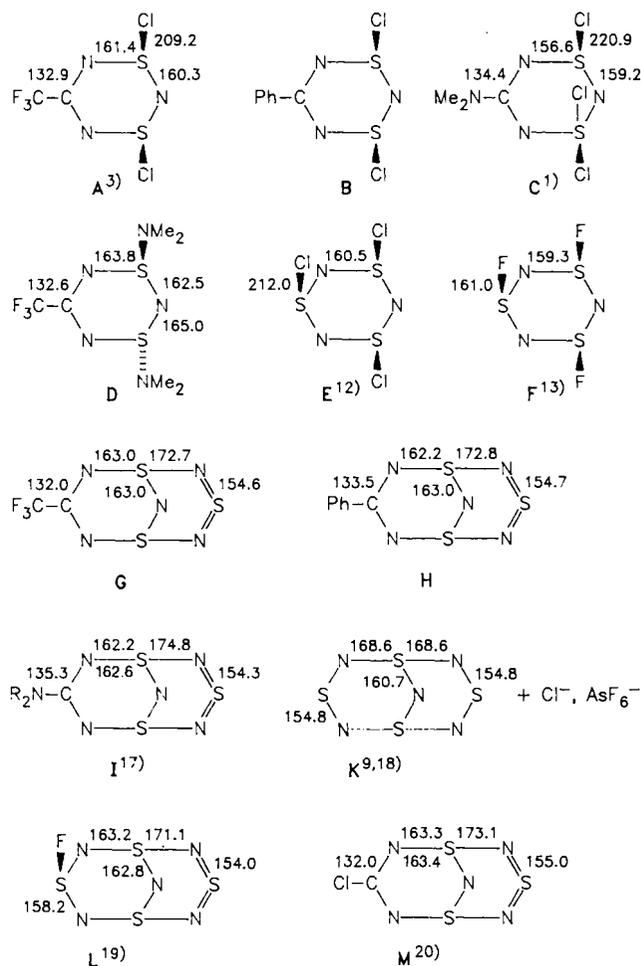
### C. Diskussion der Bindungsverhältnisse

Den Einfluß der unterschiedlichen Liganden X (an den S-Atomen) und R (am C-Atom) auf die Bindungslängen der Thiatriazine zeigt Tab. 5.

Beim Ersatz der schwefelgebundenen exocyclischen Chloratome durch die Dimethylaminogruppen bzw. die Schwefeldiimidogruppe, also beim Übergang von **A** zu **D** bzw. von **A** zu **G**, werden die endocyclischen SN-Bindungen merklich aufgeweitet (zwischen 1.6 und 2.7 pm), während die CN-Bindungen nur geringfügig(st) (nämlich um 0.3 bzw. 0.9 pm) gekürzt werden. Qualitativ der gleiche Trend – wenn auch im Falle der gegenüberliegenden SN-Bindungen stärker ausgeprägt – findet sich beim Ersatz der Chloratome in **C** durch die Schwefeldiimidogruppe, also beim analogen Übergang von **C** zu **I**: die CN-Bindungen werden nur geringfügig geändert (nämlich um 0.9 pm länger), während die benachbarten SN-Bindungen stark (um 3.4 pm) und die gegenüberliegenden SN-Bindungen erheblich (um 5.6 pm) aufgeweitet werden. Es gilt also: Die Natur der schwefelgebundenen exocyclischen Liganden X hat merklichen Einfluß auf die endocyclischen SN-Bindungen, aber praktisch keinen Einfluß auf die endocyclischen CN-Bindungen, wobei die Effekte bei R = Amino quantitativ stärker ausgeprägt sind bei R =  $\text{CF}_3$ .

Beim Wechsel von **G** zu **I**, also beim Austausch der  $\text{CF}_3$ -Gruppe am C-Atom durch die Aminogruppe, werden die gegenüberliegenden SN-Bindungen geringfügig (um 0.8 pm) und die benachbarten SN-Bindungen noch geringfügiger (um 0,4 pm) kürzer, während die CN-Bindungen (um 3.3 pm) deutlich länger werden; beim analogen Wechsel von **A** zu **C** werden die gegenüberliegenden SN-Bindungen wieder – und zwar um 4.8 pm! – und die benachbarten SN-Bindungen merklich (um 1.1 pm) kürzer, während die CN-Bindungen ebenfalls wieder deutlich (um 1.5 pm) länger wer-

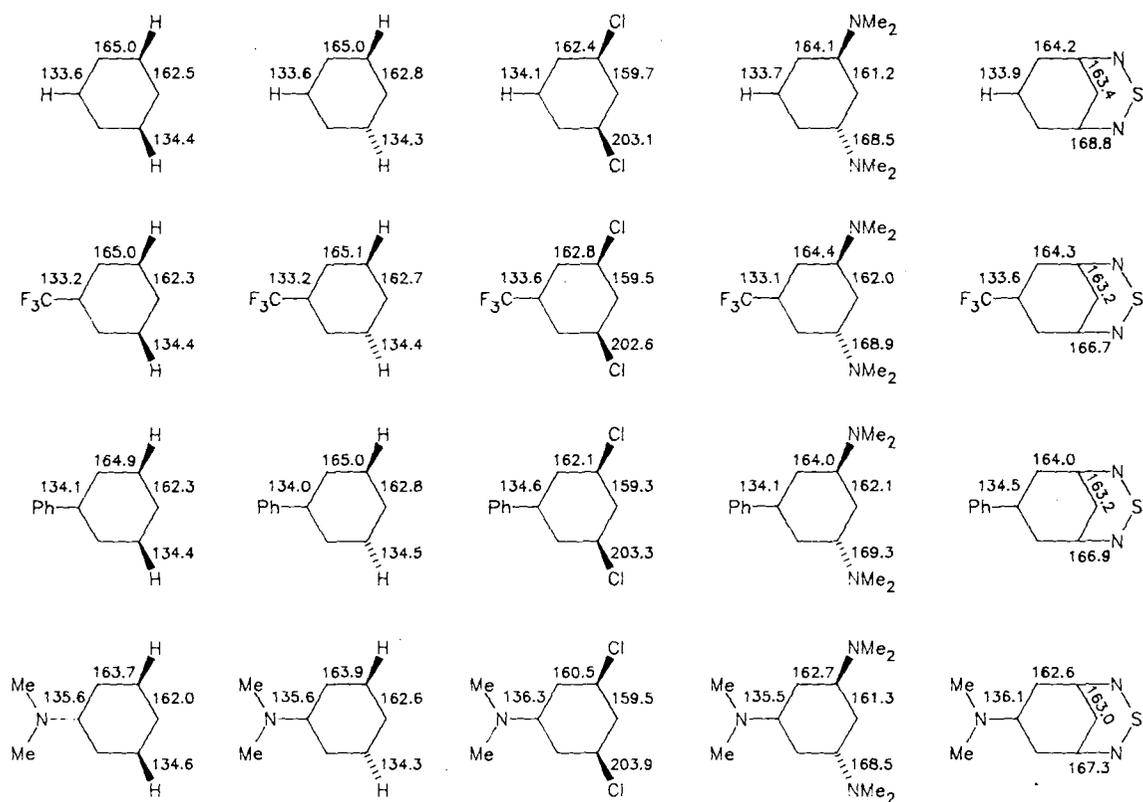
Tab. 5. Substituenteneinfluß auf die Bindungslängen in Thiatriazinen



den. Es gilt also: Der qualitative Trend ist in beiden Fällen der gleiche, ist aber im Falle der exocyclischen Chloratome insgesamt quantitativ stärker ausgeprägt als im Falle der exocyclischen Schwefeldiimidobrücke. In dieses Bild paßt auch, daß beim Austausch der  $\text{CF}_3$ -Gruppe durch die Aminogruppe die exocyclischen SCl-Bindungen um 11.7 pm, die exocyclischen SN-Bindungen hingegen „nur“ um 2.1 pm gedehnt werden.

In der Hoffnung, mittels qualitativer und/oder quantitativer MO-Methoden diese qualitativ übereinstimmenden, quantitativ aber unterschiedlichen Trends beim Wechsel der Liganden R und/oder X interpretieren zu können, und darüber hinaus allgemein MO-theoretische Aussagen über die Abhängigkeit der Bindungslängen von der Natur der Liganden X und R zu ermöglichen, haben wir für eine Reihe unterschiedlich substituierter Thiatriazine, seien sie nun schon beschrieben oder (noch) nicht, MNDO-Totaloptimierungen durchgeführt, deren Bindungslängen in Tab. 6 zusammengefaßt sind. Der Vergleich zwischen Tab. 5 und 6 zeigt: Der Unterschied zwischen Experiment und Rechnung beträgt bei den benachbarten endocyclischen SN-Bindungen im Mittel lediglich 0.4 pm. Die restlichen Bindungen im Ring

Tab. 6. MNDO-optimierte Bindungslängen unterschiedlich substituierter Thiatriazine



sind in der Rechnung durchgehend geringfügig länger als im Experiment, wobei diese Diskrepanz bei Verbindung **C** mit Abstand am stärksten ausgeprägt ist: ohne Berücksichtigung der Werte für **C** ergibt die Rechnung für die gegenüberliegenden SN-Bindungen im Mittel um 1.1 pm zu große und für die CN-Bindungen im Mittel um 0.9 pm zu große Werte; für **C** hingegen liefert die Rechnung für die gegenüberliegenden SN-Bindungen um 3.9 pm größere und für die CN-Bindungen um 1.9 pm größere Werte als das Experiment. Mit Ausnahme der Struktur **D** sind die MNDO-berechneten exocyclischen Bindungen SX signifikant oder – im Falle von **C** – sogar um vieles kürzer als die experimentellen.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen ist also – mit Ausnahme der Struktur **C** – befriedigend; die berechneten Bindungslängen sind somit als Basis für die quantitative Diskussion des Substituenteneinflusses auf die Bindungslängen geeignet.

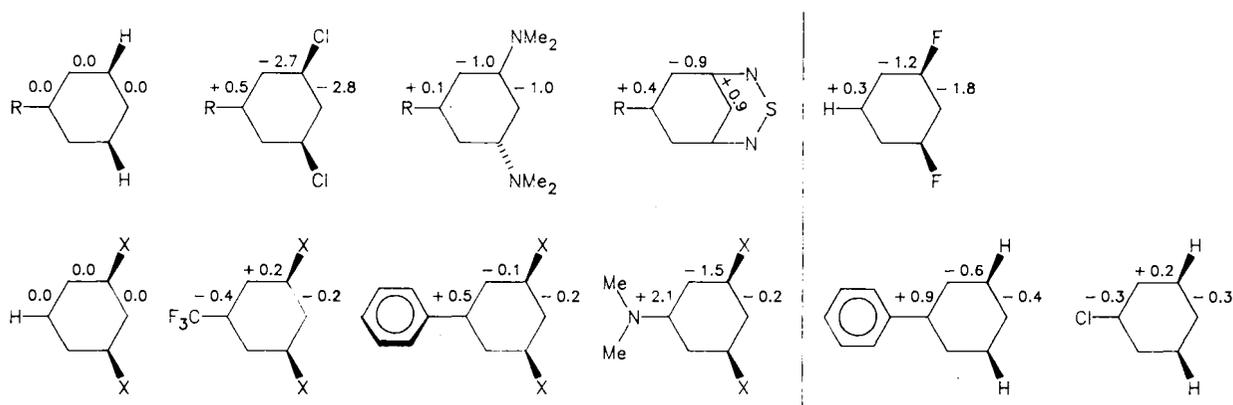
Für die Struktur **C** können die MNDO-Rechnungen weder die im Vergleich zu den anderen Strukturen der Tab. 5 extrem kurzen gegenüberliegenden endocyclischen SN-Bindungen, noch die extrem gedehnten exocyclischen SCl-Bindungen reproduzieren.

Der Spaltenvergleich in Tab. 6 zeigt, daß bei den MNDO-Ergebnissen die Variation der Liganden X an den beiden S-Atomen unabhängig von der Natur des jeweiligen Ligan-

den R am C-Atom den qualitativ gleichen und quantitativ ähnlichen Einfluß auf die Bindungslängen im Ring bewirkt; ein Beispiel verdeutlicht dies: der Vergleich der ersten und letzten Spalte zeigt, daß beim Austausch von X = H durch die Schwefeldiimidobrücke die gegenüberliegenden SN-Bindungen unabhängig von der Natur des Liganden am C-Atom durchweg (qualitativ) kürzer werden, wobei diese Bindungskürzungen (quantitativ) ähnlich stark ausgeprägt sind (–0.8, –0.7, –0.9, –1.1 pm) und im Mittel –0.9 pm betragen. Die entsprechende gemittelte Änderung der gegenüberliegenden SN-Bindungen beträgt beim Ersatz der S-gebundenen H-Atome durch Cl-Atome –2.7 pm und beim Ersatz der S-gebundenen H-Atome durch die Dimethylaminogruppen –1.0 pm. Die so bestimmten, über alle Liganden R gemittelten Änderungen der MNDO-Bindungslängen in Thiatriazinring bei der Substitution der beiden S-gebundenen H-Atome sind in Tab. 7 (obere Zeile) wiedergegeben. Diese Werte zeigen: die CN-Bindungslängen sind von der Natur der S-gebundenen Liganden X nur geringfügig(st) abhängig, während die SN-Bindungen merklich bis stark beeinflusst werden.

Beim Zeilenvergleich in Tab. 6 zeigt sich analog zum Spaltenvergleich, daß die Variation des C-gebundenen Liganden R unabhängig von der Natur der jeweiligen S-gebundenen Liganden X den qualitativ gleichen und quantitativ ähnlichen Einfluß auf die Bindungslängen im Ring bewirkt. Die über alle Liganden X gemittelten Änderungen der Bindungs-

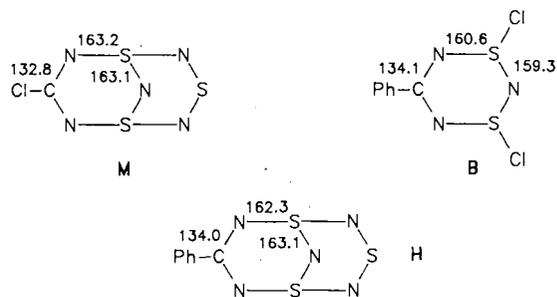
Tab. 7. MNDO-gemittelte (links des senkrechten Striches) bzw. MNDO-berechnete (rechts des senkrechten Striches) Bindungslängenänderungen im Thiatriazin bei der Substitution von X = H (1. Zeile) und bei der Substitution von R = H (2. Zeile) durch die gezeigten Liganden



längen im Ring bei der Substitution des C-gebundenen H-Atoms sind in Tab. 7 (zweite Zeile) angegeben. Diese Werte zeigen: Der Ersatz von R = H durch Phenyl (das bei den MNDO-Optimierungen durchweg in eine zum Thiatriazinring mehr oder weniger senkrechte Konformation zu liegen kommt) oder CF<sub>3</sub> hat praktisch keinen Einfluß auf die Bindungslängen im Ring. Einen merklichen Einfluß hingegen hat der Ersatz von R = H durch Dimethylamino auf die CN-Bindungen, die im Mittel dabei um 2.1 pm gedehnt werden, und auf die gegenüberliegenden SN-Bindungen, die im Mittel um 1.5 pm kürzer werden; der Einfluß auf die benachbarten SN-Bindungen ist hingegen zu vernachlässigen.

Der Vergleich der gemittelten MNDO-Bindungslängenänderungen bei Änderung von X oder R in Tab. 7 mit der entsprechenden individuellen MNDO-Bindungslängenänderungen in Tab. 6 zeigt, daß die Streuung dieser individuellen Werte um den Mittelwert herum so gering ist, daß es sich anbietet, die Bindungslängen unterschiedlich substituiertes Thiatriazine mittels zweier voneinander unabhängiger Inkremente, den „Bindungslängen-Änderungsincrementen“ gemäß Tab. 7, zu bestimmen. Im Falle weiterer, in Tab. 6 nicht berücksichtigter Liganden X und R sollte es dann – bedingt durch die eben erwähnte geringe Streuung – ausreichen, anstelle der Mittelwertbildung über mehrere MNDO-Ergebnisse eine einzige MNDO-Rechnung zur Bestimmung des für den Liganden charakteristischen Inkrementes für Tab. 7 durchzuführen. Als Beispiel zeigt Tab. 7 rechts des senkrechten Striches in Zeile 1 die MNDO-berechneten Änderungen beim Ersatz von X = H durch F (mit R = H), und in der zweiten Zeile die MNDO-berechneten Änderungen beim Ersatz von R = H durch Cl bzw. Phenyl mit planarer Anordnung relativ zum Thiatriazin (mit X = H). Mit den so festgelegten Inkrementen für die Liganden X = F, R = Cl und R = Phenyl (in der planaren Konformation) lassen sich tatsächlich erfolgreich MNDO-Bindungslängen bzw. – bei Berücksichtigung der gemittelten Differenzen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Bindungslängen – experimentelle Bindungslängen „vorhersagen“. Für die Verbindungen **M**, **H** und **B** (wobei für den Phenylring jeweils eine planare Konformation

angenommen wurde) haben wir auf diese Weise die in den Formeln wiedergegebenen Bindungslängen „vorausgesagt“.



Da die experimentell gefundenen Abhängigkeiten der Bindungslängen der Thiatriazine von den Liganden X und R qualitativ vollständig und quantitativ weitgehend – mit Ausnahme der Struktur **C** – von den MNDO-Ergebnissen widerspiegelt werden, sollte es möglich sein, diesen Ligandeneinfluß auf die Bindungslängen auch mittels rein qualitativer MO-Argumente verständlich und transparent zu machen.

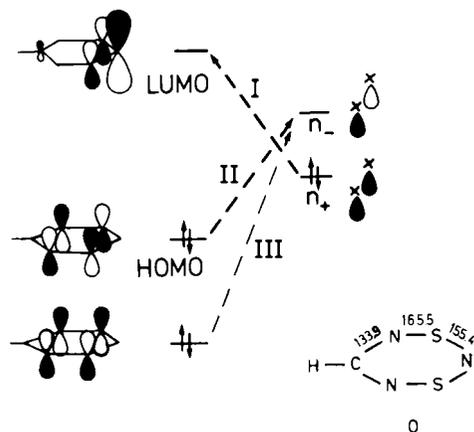


Abb. 4. Wechselwirkungsdiagramm für die Anlagerung zweier Liganden X an die S-Atome im Thiatriazin **O**

Abb. 4 zeigt ein Wechselwirkungsdiagramm, das den Einfluß der S-gebundenen Liganden X auf die Bindungslängen im Thiatiazinring im wesentlichen verständlich macht: Links das tiefste unbesetzte Orbital (LUMO) sowie das höchste besetzte (HOMO) und das energetisch nächst tieferliegende besetzte  $\pi$ -Orbital in **O** (dessen MNDO-optimierte Bindungslängen in Abb. 4 gezeigt sind) und rechts die symmetrieadaptierten Kombinationen  $n_+$  und  $n_-$  der für die Bindung zum Schwefel wesentlichen Orbitale der beiden Liganden X. Die besetzte Kombination  $n_+$  wechselwirkt mit dem LUMO, wobei dieses als neues stabilisiertes Orbital LUMO +  $n_+$  im Thiatiazin partiell populiert wird. Oder anders formuliert: Es findet – wie Pfeil I in Abb. 4 andeutet – partieller Elektronentransfer von  $n_+$  zum LUMO statt; dadurch werden die beiden benachbarten SN-Bindungen, in deren Bereich dieses LUMO stark antibindend ist, im Vergleich zu **O** stark gedehnt; die gegenüberliegende SN-Bindungen und die CN-Bindungen werden dadurch nicht beeinflusst. Die unbesetzte Kombination  $n_-$  wechselwirkt in erster Linie mit dem HOMO unter Bildung eines neuen stabilisierten besetzten Orbitals HOMO +  $n_-$ . Oder anders formuliert: Es findet – wie Pfeil II andeutet – partieller Elektronentransfer aus dem HOMO nach  $n_-$  statt; dadurch werden die gegenüberliegenden SN-Bindungen, in deren Bereich das HOMO stark antibindend ist, im Vergleich zu **O** stark gekürzt. Dieser Effekt wird aber teilweise kompensiert durch eine weitere, wenn auch – energetisch bedingt – schwächere Wechselwirkung zwischen  $n_-$  und dem nächsttieferen  $\pi$ -Orbital, das – im Bereich dieser gegenüberliegenden SN-Bindungen stark bindend – dadurch partiell depopuliert wird, wie der schwache Pfeil III zeigt. Damit ist insgesamt zu erwarten, daß bei der Anlagerung der beiden Liganden X an **O** eine starke Dehnung der beiden benachbarten SN-Bindungen, eine Kürzung der beiden gegenüberliegenden SN-Bindungen und praktisch keine Bindungslängenänderung der beiden CN-Bindungen auftreten. Es wird verständlich, warum im Thiatiazin die SN-Bindungen sensibel, die CN-Bindungen hingegen überhaupt nicht von der Natur der S-gebundenen Liganden X abhängen. Es ist allerdings nicht zu erwarten, daß das Ausmaß der starken Dehnung der benachbarten SN-Bindungen und das Ausmaß der Kürzung der gegenüberliegenden SN-Bindungen unabhängig von der Natur von X parallel laufen: Bei elektronegativen Gruppen X liegen  $n_+$  und  $n_-$  energetisch tief, so daß die Population des LUMO (und damit die a priori starke Dehnung der benachbarten SN-Bindungen) vergleichsweise gering und die Depopulation des HOMO (und damit die a priori schwächere Kürzung der gegenüberliegenden SN-Bindungen) vergleichsweise stark ausgeprägt sind; bei elektropositiveren Gruppen X mit energetisch höherliegenden Kombinationen  $n_+$  und  $n_-$  wird hingegen die a priori starke Dehnung der benachbarten Bindungen vergleichsweise noch stärker und die a priori schwächere Kürzung der gegenüberliegenden Bindungen vergleichsweise noch schwächer ausgeprägt sein. Da die in Abb. 4 betrachteten Orbitale kaum oder keine Koeffizientendichte am C-Atom aufweisen, sind diese Orbitale wenig oder nicht für den Einfluß des Liganden R am C-Atom empfäng-

lich; dies ist im Rahmen dieses hier diskutierten Modells die Ursache dafür, daß die Bindungslängenänderungen im Thiatiazin beim Wechsel der Liganden X nur minimal von der Natur des Liganden R abhängen.

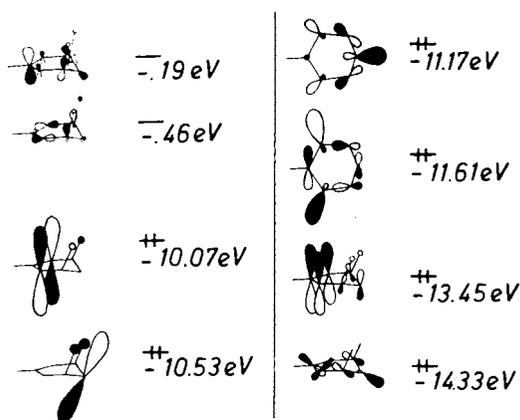
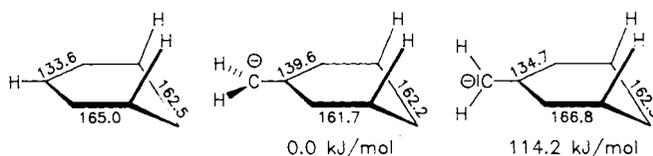


Abb. 5. Die tiefsten unbesetzten und die oberen besetzten MNDO-berechneten Orbitale im unsubstituierten Thiatiazin

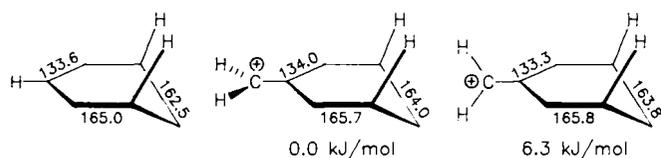
Abb. 5 zeigt die MNDO-berechneten höchsten besetzten und tiefsten unbesetzten Orbitale des unsubstituierten Thiatiazins, also für  $R = X = H$ . Die Wechselwirkung eines Donors R wird mit dem zweitiefsten unbesetzten Orbital mit großer Koeffizientendichte am C-Atom sehr viel günstiger sein als mit dem LUMO mit minimaler Koeffizientendichte am C-Atom. Ein geeigneter Donor R mit  $\pi$ - oder p-Symmetrie wird damit eine hohe Rotationsbarriere aufweisen, wie die folgenden Ergebnisse zweier MNDO-Optimierungen für  $R = CH_2^-$  als extremen Modell-Donor bestätigen.



Der erwartungsgemäß sehr viel stärkere Einfluß des Donors auf die Bindungslängen des Thiatiazins in der stabileren Konformation – ein Einfluß, der sich nahtlos in die Ergebnisse von Tab. 5 einfügt – läßt sich mittels der partiellen Population des zweitiefsten unbesetzten Orbitals verstehen: dieses Orbital ist im Bereich der CN-Bindungen antibindend, im Bereich der gegenüberliegenden SN-Bindungen bindend und im Bereich der benachbarten SN-Bindungen praktisch nichtbindend.

Für einen geeigneten Akzeptor R am C-Atom mit  $\pi$ - oder p-Symmetrie ist man intuitiv versucht anzunehmen, daß die „planare“ Konformation ähnlich dem Donor energetisch bevorzugt sein sollte. Der Blick auf die besetzten Orbitale der Abb. 5 zeigt aber, daß dem nicht so ist! Zum einen stehen die drei obersten besetzten Orbitale zur Wechselwirkung mit dem Akzeptor überhaupt nicht zur Verfügung, so daß von vornherein keine starke Wechselwirkung zwischen Akzeptor

in der einen oder anderen Konformation und Ring zu erwarten ist, und zum anderen bietet sich nicht nur die fünftoberste (!) Orbital mit großem Koeffizienten am C-Atom zur Wechselwirkung mit dem Akzeptor in der „in-plane“-Konformation an, sondern auch das energetisch darüberliegende Orbital mit zwar kleinerem, aber doch beachtlichem Koeffizienten in der Ebene des Thiatriazinringes. Damit ist zu erwarten, daß beide möglichen Konformationen eines Akzeptors, die eine gekennzeichnet durch die Wechselwirkung mit dem „ $\pi$ “-Orbital, die andere gekennzeichnet durch die Wechselwirkung mit dem „ $\sigma$ “-Orbital, energetisch ähnlich sein sollten. Die folgenden Ergebnisse zweier MNDO-Totaloptimierungen mit  $R = \text{CH}_2^+$  als extremen Modell-Akzeptor bestätigen dies.



Die im Vergleich zum Donoreinfluß viel geringeren Änderungen der Bindungslängen durch den Akzeptor in der einen wie in der anderen Konformation reflektieren die geringe Donorfähigkeit des Thiatriazins bezüglich eines C-gebundenen Akzeptors! Für die „reale“, also im Vergleich zu  $\text{CH}_2^+$  deutlich schwächere Akzeptoren bedeutet dies, daß die durch den Akzeptor induzierten Änderungen der Bindungslängen noch geringer ausfallen als für  $\text{CH}_2^+$  berechnet und damit leicht unterhalb dessen zu liegen kommen, was noch als signifikant diskutiert werden kann.

Damit lassen sich die individuellen Ergebnisse, die im Rahmen der Daten aus den Tabellen 6 und 7 für einige ganz wenige spezielle Liganden R am C-Atom oben diskutiert wurden, verallgemeinern: Akzeptoren am C-Atom haben einen minimalen bis vernachlässigbaren Einfluß auf die Bindungslängen im Thiatriazingerüst, Donoren hingegen haben einen merklichen Einfluß, wobei die CN-Bindungen gedehnt werden, die gegenüberliegenden SN-Bindungen gekürzt werden und die benachbarten SN-Bindungen praktisch unbeeinflusst bleiben.

Beim Ersatz von  $X = \text{H}$  wurden die MNDO-berechneten, für Abb. 5 wesentlichen Orbitale energetisch zwar (erwartungsgemäß) etwas, nodal aber praktisch nicht beeinflusst, so daß der hier qualitativ diskutierte Einfluß des Liganden R auch für diese anderen Liganden X gilt<sup>21)</sup>: Dies ist die Ursache dafür, daß die Bindungslängenänderungen im Thiatriazin beim Wechsel der Liganden R nur minimal von der Natur der Liganden X abhängen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

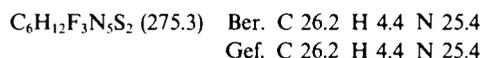
## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen ( $\text{NSCl}$ )<sub>3</sub><sup>22)</sup>,  $\text{CF}_3\text{CN}$ <sup>23)</sup>,  $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ <sup>24)</sup>,  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ <sup>25)</sup>,  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{Se}$ <sup>26)</sup>,  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SC}_4\text{H}_8$ <sup>27)</sup> und  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})]_2\text{CO}$ <sup>28)</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit

durchgeführt. — IR: Perkin Elmer 180 bzw. 325, Nujol bzw. KBr-Verreibungen zwischen KBr-Platten. — <sup>1</sup>H; <sup>19</sup>F; <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP 80 Sy bzw. AM 250, 10–30proz. Lösungen in  $\text{CDCl}_3$ , TMS bzw.  $\text{CFCl}_3$  int. Stand. — MS: Varian MAT CH-5 bzw. Finnigan MAT 8230 System, EI (70 eV) und FI. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

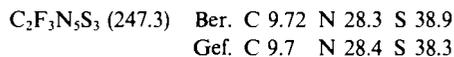
**1,3-Dichlor-5-(trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,2,4,6-dithiatriazin (1):** Die Literaturvorschrift<sup>3)</sup> wurde geringfügig modifiziert. 10 g (41 mmol)  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  und 15 g (158 mmol)  $\text{CF}_3\text{CN}$  werden in einem Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung (200 ml Inhalt) 50 h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen von überschüssigem  $\text{CF}_3\text{CN}$  wird der Rückstand bei Raumtemp. im Ölpumpenvak. sublimiert. Ausb. 7.9 g (50% bezogen auf eingesetztes  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ ). Als Sublimationsrückstand verbleibt fast reines unumgesetztes  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  (mit geringen Mengen  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{Cl}$  verunreinigt), das zusammen mit dem überschüssigen  $\text{CF}_3\text{CN}$  wieder eingesetzt werden kann.

**1,3-Bis(dimethylamino)-5-trifluormethyl-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,2,4,6-dithiatriazin (2):** Zu 555.4 mg (2.15 mmol) **1** werden bei  $-196^\circ\text{C}$  860 mg (7.33 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiNMe}_2$  und ca. 20 ml  $\text{CCl}_4$  kondensiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und 15 h bei dieser Temp. belassen. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. verbleibt ein rötliches Pulver, durch Umkristallisation aus Pentan werden farblose Kristalle erhalten. Ausb. 215.6 mg (36.4%) **2**, Schmp. 40°C. — IR: 3000  $\text{cm}^{-1}$  vw, 2965 w, 2920 w, 2880 w, 2840 w, 2810 vw, 1500 s, 1470 m, 1455 m, 1400 vw, 1384 vw, 1375 vw, 1205 vs, 1155 vs, 1045 s, 900 vs, 775 s, 730 s, 680 s, 630 s, 570 m, 555 m, 545 m, 510 m, 480 vw, 430 m. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 2.66$  (s). — <sup>19</sup>F-NMR:  $\text{CF}_3$   $\delta = -75.59$  (s). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 35.4$  (s),  $\text{CF}_3$  117.5 [q, <sup>1</sup>J(CF) = 280.0 Hz],  $\text{CCF}_3$  156.6 [q, <sup>2</sup>J(CF) = 36.1 Hz]. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 275 (2.5,  $\text{M}^+$ ), 231 (44,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{NMe}_2^+$ ), ... 76 (94,  $\text{SNMe}_2^+$ ), ... 42 (100,  $\text{NC}_2\text{H}_4^+$ ). — MS (FI):  $m/z$  (%) = 275 (100,  $\text{M}^+$ ), 231 (9,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{NMe}_2^+$ ).



**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der bicyclischen Derivate 3, 4, 5 und 7:** Zu 500–1500 mg (2–6 mmol) **1** in 25 ml  $\text{CCl}_4$  werden unter Rühren bei 0°C  $(\text{Me}_2\text{SiN})_2\text{S}$ ,  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SX}_2$  bzw.  $[\text{MeN}(\text{SiMe}_3)]_2\text{CO}$  jeweils in geringem Überschuß in 15 ml desselben Lösungsmittels getropft. Anschließend wird 15 h bei Raumtemp. stehengelassen.

**7-(Trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen (3)** fiel nach Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-10^\circ\text{C}$  in Form gelber, nadelförmiger Kristalle in 87proz. Ausb. an, Schmp. 113.5°C. — IR: 1205  $\text{cm}^{-1}$  vs, 1160 vs, 1010 vs, 948 w, 825 w, 785 s, 755 m, 740 s, 705 m, 670 m, 580 s, 523 m, 508 s, 475 m. — <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta = -74.4$  (s). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\text{CF}_3$   $\delta = 118.5$  [q, <sup>1</sup>J(CF) = 280.6 Hz],  $\text{C}-\text{CF}_3$  160.5 [q, <sup>2</sup>J(CF) = 38.6 Hz]. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 247 (1.4,  $\text{M}^+$ ), 187 (1.7,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2^+$ ), 175 (2.4), 174 (1.0,  $\text{M} - \text{CF}_3^+$ ), 173 (23.3,  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ), 92 (22.4,  $\text{N}_2\text{S}_2^+$ ), 78 (34.2,  $\text{NS}_2^+$ ), 46 (100,  $\text{NS}^+$ ). — MS (FI):  $m/z$  (%) = 247 (100,  $\text{M}^+$ ), 187 (2,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2^+$ ), 173 (8,  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ).



**[3,3-Diethyl-7-(trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -trithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen (4):** Aus der dunkelrotbräunlichen Lösung fiel als Rohprodukt ein rotes Pulver aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab 387 mg (33%) farbloses kristallines **4**, Schmp. 137.5°C. — IR: 2955  $\text{cm}^{-1}$  w, 2910 w, 1500 s, 1475 s, 1450 s, 1405 m, 1380 s, 1345 w, 1255 w, 1190 vs, 1145 vs, 1080 m, 1070 m, 1015 vs, 974 vs, 805 m, 780 s, 760 s, 745 m, 730

m, 710 m, 700 s, 665 s, 635 w, 570 s, 540 w, 510 s, 480 m, 420 w, 375 w. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3$   $\delta = -75.28$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.2$  (t,  $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 7.0$  Hz), 1.55 (t,  $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 7.0$  Hz);  $\text{CH}_2$  2.85 (q), 3.5 (q). — MS (EI): (%) = 305 (3,  $\text{M}^+$ ), 303 (1.5,  $\text{M} - 2\text{H}^+$ ), ... 46 (100,  $\text{NS}^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}_5\text{S}_3$  (305.4) Ber. N 22.9 S 31.5  
Gef. N 23.0 S 31.3

7'-(Trifluormethyl)spiro[tetrahydrothiophen-1,3'-(1 $\lambda^4$ ,3 $\lambda^6$ ,5 $\lambda^4$ )trithia[2.4.6.8.9]pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5,7-pentaen] (5): Zu 590 mg (2,20 mmol) **1** werden bei 0°C 631 mg  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}(\text{NSiMe}_3)_2$  gegeben. Dann wird auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Von dem sich bildenden Polymeren wird dekantiert. Aus der klaren  $\text{CCl}_4$ -Lösung kristallisieren innerhalb von drei Wochen bei  $-30^\circ\text{C}$  161.6 mg (23.8%) farbloses **5**, Schmp.  $91^\circ\text{C}$ . — IR: 3020  $\text{cm}^{-1}$  m, 2940 m, 1495 s, 1475 vs, 1450 s, 1400 m, 1380 s, 1315 vw, 1275 w, 1190 vs, 1150 vs, 945 vs, 895 s, 875 m, 775 s, 755 s, 735 s, 710 s, 685 m, 660 m, 635 w, 600 m, 560 vw, 545 m, 525 s, 510 s, 470 s. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3$   $\delta = -75.53$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$ : komplexe Multipletts bei  $\delta = 2.25$  und 3.5. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 303 (1.0,  $\text{M}^+$ ), 187 (1.8,  $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2^+$ ), 173 (5.9,  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ), ... 46 (100,  $\text{NS}^+$ ). — MS (FI):  $m/z$  (%) = 303 (100,  $\text{M}^+$ ), 173 (18,  $\text{CF}_3\text{CN}_2\text{S}_2^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_5\text{S}_3$  (303.4) Ber. C 23.8 H 2.66 S 31.7  
Gef. C 23.9 H 2.7 S 31.6

2,4-Dimethyl-7-(trifluormethyl)-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ -dithia-2,4,6,8,9-pentaazabicyclo[3.3.1]nona-1(9),5,7-trien-3-on (7): Aus der Reaktionslösung von 604 mg **1** (2.34 mmol) und 581 mg (2.5 mmol)  $[\text{CH}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\text{CO}$  wurden durch Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  238.5 mg **7** (37.3%) als farblose Nadeln erhalten, Schmp.  $138.5^\circ\text{C}$ . — IR: 1680  $\text{cm}^{-1}$  s, 1590 vw, 1515 s, 1485 s, 1465 s, 1420 m, 1390 m, 1295 m, 1215 vs, 1195 vs, 1145 vs, 960 m, 875 m, 785 s, 760 m, 745 s, 730 m, 720 m, 630 s, 570 s, 530 w, 510 m, 430 m, 420 w. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\text{CF}_3$   $\delta = -75.45$  (s). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$   $\delta = 3.28$  (s). — MS (EI):  $m/z$  (%) = 273 (24.5,  $\text{M}^+$ ), 227 (9.0,  $\text{M} - \text{NS}^+$ ); 61 (100,  $\text{MeNS}^+$ ).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_5\text{OS}_2$  (273.3) Ber. C 22.0 H 2.21 N 25.6  
Gef. C 22.1 H 2.3 N 25.5

Strukturuntersuchungen von **2**: Einkristalle von **2** wurden durch Umkristallisation aus Pentan in Form farbloser Nadeln erhalten. Von einem Kristall ( $0.6 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ) wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung im „Profile-fitting“-Verfahren<sup>29</sup> im Bereich  $7^\circ < 2\Theta < 50^\circ$  2403 Reflexe gemessen. Die Struktur konnte mit automatischen direkten Methoden gelöst werden. Eine abschließende Verfeinerung (alle Atome anisotrop) führte zu  $R(F) = 0.053$  und  $R_w(F) = 0.064$  für 1881 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ . Alle Berechnungen erfolgten mit einem DG-Eclipse-S/250-Minirechner mit dem SHELXTL-System von GMS.

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 872.4(6)$ ,  $b = 878.0(4)$ ,  $c = 1005.6(5)$  pm,  $\alpha = 97.96(4)$ ,  $\beta = 107.61(4)$ ,  $\gamma = 116.83(4)^\circ$ ,  $U = 0.61954 \text{ nm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.43 \text{ mm}^{-1}$ . — Mit  $Z = 2$  ergibt sich eine berechnete Dichte von  $1.476 \text{ Mg m}^{-3}$ .

Strukturuntersuchung von **3**: Gelbe, nadelförmige Einkristalle von **3** werden durch langsames Abkühlen gesättigter  $\text{CCl}_4$ -Lösungen auf  $-15^\circ\text{C}$  erhalten. Die Untersuchungen wurden an einem Kristall der Größe  $0.2 \times 0.2 \times 1.1 \text{ mm}^3$  durchgeführt. 1476 Reflexe im Bereich  $7^\circ < 2\Theta < 50^\circ$  wurden gemessen. Die abschließende Verfeinerung führte zu  $R(F) = 0.036$  und  $R_w(F) = 0.042$  für 1251 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ .

**3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterkonstanten  $a = 478.3(1)$ ,  $b = 1070.6(1)$ ,  $c = 1502.8(2)$  pm,  $\beta = 95.77(1)^\circ$ ,  $U = 0.76564 \text{ nm}^3$ ,  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.94 \text{ mm}^{-1}$ . Mit  $Z = 4$  ergibt sich eine berechnete Dichte von  $2.145 \text{ Mg m}^{-3}$ .

#### CAS-Registry-Nummern

(cis)-**1**: 116103-03-8 / (trans)-**2**: 116103-04-9 / **3**: 116103-05-0 / **4**: 116103-06-1 / **5**: 116103-07-2 / **6**: 116103-08-3 / **7**: 116103-09-4 /  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ : 18156-25-7 /  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{SEt}_2$ : 51664-81-4 /  $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{-SF}_2$ : 26802-40-4 /  $[\text{Me}_3\text{SiN}(\text{Me})_2]\text{CO}$ : 10218-17-4 / Tris(thiazyl)-trichlorid: 5964-00-1 / *S,S*-Bis(trimethylsilylimidyl)thiophen: 71699-98-4

- <sup>1</sup> H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 347.
- <sup>2</sup> T. Chivers, J. F. Richardson, N. M. R. Smith, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 47.
- <sup>3</sup> H. U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1389.
- <sup>4</sup> R. T. Boeré, A. W. Cordes, R. T. Oakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 929; R. T. Boeré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7710.
- <sup>5</sup> H. U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksić, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3781.
- <sup>6</sup> R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, N. P. C. Westwood, Centenary of the Discovery of Fluoride Int. Symp., Paris, August 1986, Abst. I 32.
- <sup>7</sup> A. Golloch, M. Kuss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 320.
- <sup>8</sup> G. Brands, A. Golloch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 551.
- <sup>9</sup> T. Chivers, L. Fielding, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 212.
- <sup>10</sup> H. W. Roesky, M. N. S. Rao, T. Nakajima, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3531.
- <sup>11</sup> H. W. Roesky, Th. Müller, E. Rodek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 439; H. W. Roesky, Th. Müller, E. Wehner, E. Rodek, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2802.
- <sup>12</sup> G. A. Wieggers, A. Vos, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 192.
- <sup>13</sup> B. Krebs, S. Pohl, O. Glemser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972** 548; B. Krebs, S. Pohl, *Chem. Ber.* **106** (1973) 1069.
- <sup>14</sup> R. Maggiulli, *Diplomarbeit*, Univ. Göttingen, 1986.
- <sup>15</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514-Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53280, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>16</sup> G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, R. Anderskewitz, M. Niemeyer, H. J. Emeleus, H. Oberhammer, *J. Fluor. Chem.* **34** (1986) 46.
- <sup>17</sup> T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, O. Treu, Jr., M. Trsic, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2119.
- <sup>18</sup> W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch. Teil B*, **37** (1982) 1388.
- <sup>19</sup> W. Isenberg, R. Mews, G. M. Sheldrick, R. Bartetzko, R. Gleiter, *Z. Naturforsch. Teil B*, **38** (1983) 1563.
- <sup>20</sup> A. J. Banister, W. Clegg, I. B. Gorell, Z. V. Hauptmann, R. W. H. Small, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1611.
- <sup>21</sup> So gilt auch für alle in der Rechnung berücksichtigten Thiatriazine, daß der Modelldonor  $\text{CH}_2^-$  (am C-Atom) eine hohe, der Modellakzeptor  $\text{CH}_2^+$  hingegen eine vernachlässigbare (in allen berechneten Fällen unter  $7 \text{ kJ/mol}$  liegende) Rotationsbarriere aufweist.
- <sup>22</sup> H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298** (1959) 78.
- <sup>23</sup> H. Gilman, R.-G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1458.
- <sup>24</sup> O. Mjörne, *Sven. Kem. Tidskr.* **62** (1950) 120.
- <sup>25</sup> O. J. Scherer, R. Wies, *Z. Naturforsch., Teil B*, **25** (1970) 1486.
- <sup>26</sup> W. Wolfsberger, H. Försterling, *Chem.-Ztg.* **100** (1976) 35.
- <sup>27</sup> W. Haubold, H. G. Fehlinger, G. Frey, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 157.
- <sup>28</sup> J. F. Klebe, J. B. Bush, Jr., J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (20) (1964) 4400.
- <sup>29</sup> W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 22; 437.

[103/88]