

Zum anomeren Effekt bei Dithiatriazinen

Evelyn Jaudas-Prezel^a, Roberto Maggiulli^b, Rüdiger Mews^{*b}, Heinz Oberhammer^a, Thomas Paust^c und Wolf-Dieter Stohrer^{*c}

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen^a,
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^b,
Leobenerstraße NW 2, D-2800 Bremen 33

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen^c,
Leobenerstraße NW 2, D-2800 Bremen 33

Key Words: $1\lambda^4,3\lambda^4$ -Dithiatriazines / Calculations, MNDO / Anomeric effect / Electron diffraction

The Anomeric Effect in Dithiatriazines

From $(\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2)_n$ (**1**) and XeF_2 , Br_2 , or $(\text{CF}_3)_2\text{NO}^*$ the corresponding *S,S'*-substituted dithiatriazines $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{F}_2$ (**2**), $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{Br}_2$ (**3**), and $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$ (**4**) are prepared. An electron diffraction study of **2** in the gas phase results in a slightly aplanar 6-membered ring with chair conformation and

both S–F bonds in axial position. MNDO calculations show that the position of the substituents at the sulfur atoms is strongly dependent on these substituents and on the ring geometry. The *cis* preference is the result of an anomeric effect.

Vor kurzem haben wir über Synthesen, Strukturen und Bindungsverhältnisse in mono- und bicyclischen 1,3,2,4,6-Dithiatriazinen berichtet¹⁾. Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war das 2,4-Dichlor-5-(trifluormethyl)-Derivat²⁾, in dem die *S*-gebundenen Substituenten leicht austauschbar sind. Die Bindungsverhältnisse in den mono- und bicyclischen Derivaten haben wir in Abhängigkeit von den *C*- und *S*-gebundenen Resten diskutiert und mit MNDO-Rechnungen verglichen. Die Abhängigkeit der intraanularen Bindungslängen von den Substituenten wird auf dieser Basis gut verstanden; es ist möglich, die Bindungslängen unterschiedlich substituierter Thiatriazine mittels zweier voneinander unabhängiger „Bindungslängen-Änderungssinkrementen“ vorherzusagen¹⁾. Die experimentellen Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen^{3–5)} stimmen gut mit unseren Vorhersagen überein.

Nicht beantwortet haben wir bisher die Frage, warum in allen untersuchten *S,S'*-Dihalogen-Derivaten die *S*-gebundenen Substituenten axial in *cis*-Position angetroffen werden, die *S,S'*-gebundenen Dimethylamino-Gruppen jedoch in *trans*-Stellung zueinander stehen.

Wir haben ebenfalls die Struktur und Bindungsverhältnisse von $(\text{NSF})_3$ untersucht; die Bevorzugung der *all-cis*-Konfiguration beruht z. T. auf einem anomeren Effekt, z. T. ist sie den unterschiedlichen Antiaromatizitäten bei äquatorialer bzw. axialer Stellung der Elektronenpaare zuzuschreiben⁶⁾. Es ist naheliegend, daß auch bei den Dithiatriazinen ähnliche Effekte die beobachteten Strukturen bestimmen. Zur Untersuchung dieser Frage erschien uns das *S,S'*-Difluor-Derivat am geeignetsten, zum einen, weil die für anomere Effekte verantwortliche Wechselwirkung $n_s(\text{N}) - \sigma^*(\text{S}-\text{X})$ hier am größten sein sollte, zum anderen, weil das Fluor-Derivat wegen seiner Flüchtigkeit für Strukturuntersuchungen in der Gasphase besonders geeignet ist.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine neue Reaktionssequenz zur Synthese von $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{X}_2$ -Derivaten [$\text{X} = \text{F}, \text{Br}, (\text{CF}_3)_2\text{NO}$] und über die Strukturaufklärung des Difluorids in der Gasphase durch Elektronenbeugung. Mit Hilfe von MNDO-Rechnungen werden die bei Dithiatriazinen gefundenen Strukturen erklärt.

A. Präparative Untersuchungen

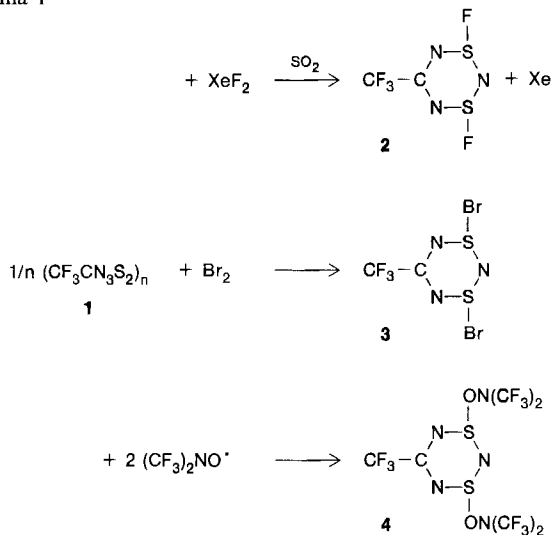
1,3-Dichlor-1,3,2,4,6-Dithiatriazine lassen sich mit Hilfe von Zn in SO_2 ²⁾, besser durch Ph_3Sb in CCl_4 , SO_2 etc. dechlorieren; in hohen Ausbeuten bilden sich die 8π -Systeme $\{\text{RCN}_3\text{S}_2\}_2$ ⁷⁾. Diese sind erwartungsgemäß sehr reaktiv, bisher wurden jedoch nur wenig Folgereaktionen durchgeführt. Nach unseren Untersuchungen an $\{\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\}_n$ sollte die Addition von Alkenen symmetrieelaubt sein; die Umsetzung ist nicht wie beim $(\text{PhCN}_3\text{S}_2)_2$ und $(\text{R}_2\text{NCN}_3\text{S}_2)_n$ auf elektronenreiche cyclische Alkene mit gespannten Doppelbindungen beschränkt, selbst $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ wird an **1** addiert⁷⁾.

Die Reoxidation von **1** mit Halogenen zu $\text{RCN}_3\text{S}_2\text{X}_2$ sollte ebenfalls symmetrieelaubt sein. Statt des elementaren F_2 haben wir für die Einführung von Fluor XeF_2 benutzt, als Halogen wurde Br_2 eingesetzt, mit $(\text{CF}_3)_2\text{NO}^*$ erfolgte die Oxidation nach einem Radikalmechanismus (Schema 1).

2 bildet sich bei der Umsetzung von **1** mit XeF_2 in flüsigem SO_2 bereits unterhalb von 0°C in 88proz. Ausbeute. **2** ist ein farbloser, gut sublimierbarer Festkörper, Schmp. 45 bis 46°C . Bei Raumtemperatur ist die Verbindung längere Zeit unzersetzt haltbar. Sie scheint wesentlich stabiler zu sein als das entsprechende Trithiatriazin $(\text{NSF})_3$ ⁸⁾. Die Stabilisierung, die dieses Ringsystem durch den Ersatz einer (NSF) - durch die (CF_3CN) -Einheit erfährt, wird auch durch das Bromierungs-Produkt **3** gezeigt. Trithiatriazintribromid $(\text{NSBr})_3$ ist nicht bekannt, bei der Umsetzung von S_4N_4 mit

Br₂ werden S₄N₃⁺Br₃⁻, S₄N₃⁺Br⁻ und (NSBr_y)_x isoliert⁹⁾. Auch **3** ist recht instabil, bei Raumtemperatur verliert der orangefarbene Festkörper Brom, z.T. tritt Zersetzung unter Br₂- und N₂-Abspaltung ein, es bildet sich das Dithiadiazolyl-Radikal CF₃CN₂S₂¹⁰⁾.

Schema 1



B. Strukturuntersuchungen an 1,3-Difluor-1,3,2,4,6-Dithiatriazin (2)

Mit Hilfe der Elektronenbeugung wurde für **2** eine Strukturuntersuchung in der Gasphase durchgeführt. Die Analyse der experimentellen Radialverteilungsfunktion (Abb. 1) ergibt ein vorläufiges Strukturmodell mit leicht von der Planarität abweichendem Sechsring in Sesselkonformation und mit axial stehenden Fluor-Atomen in *cis*-Positionen. Modellrechnungen zeigen, daß ein Anteil einer *trans*-Struktur von $\geq 5\%$ ausgeschlossen werden kann. In der anschließenden Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde eine diagonale Gewichtsmatrix auf die

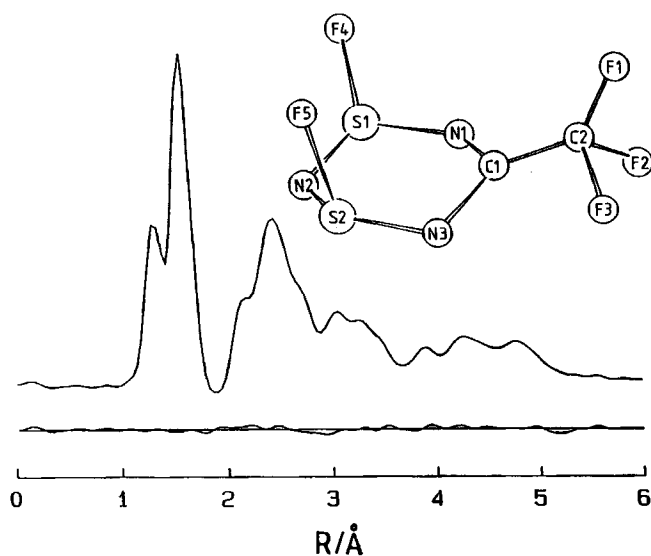


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion von CF₃CN₃S₂F₂ (**2**) und Differenzkurve

molekularen Intensitäten angewandt und Streuamplituden und Streuphasen von Haase¹¹⁾ verwendet.

Für die CF₃-Gruppe wurde lokale C_{3v}-Symmetrie und für das Molekül C_s-Symmetrie mit äquivalenten S–N-Abständen (S¹–N¹ = S¹–N²) und N–S–F-Winkeln (N¹–S¹–F⁴ = N²–S¹–F⁴) angenommen. Testrechnungen mit verdrehter CF₃-Gruppe (Molekülsymmetrie C₁) ergeben eine Verschlechterung der Anpassung. Aufgrund hoher Korrelation zwischen C–N- und C–F-Abständen wurde die C–F-Bindungslänge bei der Strukturanalyse dem für die analoge Verbindung **4**-(Trifluormethyl)-1,2,3,5-dithiadiazol bestimmten Wert [1.333(4) Å] gleichgesetzt¹⁰⁾. Zur Abschätzung der dadurch verursachten systematischen Fehler für die übrigen geometrischen Parameter wurde diese Bindungslänge um ± 0.010 Å variiert. Die Schwingungsamplituden wurden entsprechend den Abständen in Gruppen zusammengefaßt. Weitere Annahmen sind aus Tab. 1 ersichtlich, in der auch die endgültigen Ergebnisse angegeben sind. Ein Maß für die Abweichung des Ringes von der Planarität sind die Diederwinkel. Ein Vergleich dieser Winkel in (NSF)₃ [$\delta(\text{S–N–S–N}) = 24(5)^\circ$]⁶⁾ und in **2** (Diederwinkel zwischen 9 und 18°) zeigt, daß die Substitution einer SF-Gruppe im Ring durch die CCF₃-Gruppe eine geringere Abweichung des Sechsrings von der Planarität bewirkt.

Tab. 1. Ergebnisse der Strukturanalyse für CF₃CN₃S₂F₂^{a)}

Geometrische Parameter				
S–N	1.580(4)	F–C–F		107.4(4)
C–N	1.314(9)	N–S–F		98.6(21)
C–C	1.510(10)	S1–N2–S2/S1–N1–N3–S2 ^{g)}		-16.7(32)
C–F ^{e)}	1.333[10]	N1–C1–N3/S1–N1–N3–S2 ^{g)}		7.8(13)
S–F	1.630(10)	$\delta(\text{N1–C1–N3–S2})^{b,d)}$		9.0(15)
S–N–S	121.7(2)	$\delta(\text{S2–N2–S1–N1})^{b,d)}$		17.9(23)
N–C–N	131.5(16)	$\delta(\text{N2–S1–N1–C1})^{b,d)}$		12.4(16)
N–S–N ^{b)}	111.3(12)			
S–N–C ^{b)}	120.6(9)			

Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden					
C–N	1.31	0.037 ^{d)}	C1...F4	3.19	0.100 ^{d)}
C–F	1.34	0.044 ^{d)}	S1...F5	3.33	0.103(14)
C–C	1.51	0.050 ^{d)}	N1...F3	3.46	0.041(23)
S1–N1	1.58	0.047(5)	N1...F5	3.63	0.089(32)
S–F	1.63	0.050 ^{d)}	S1...C2	3.87	
F1...F2	2.15	0.055(6)	N2...C2	4.37	0.079(17)
C1...F1	2.35		S1...F2	4.13	0.140 ^{d)}
N1...C2	2.37		C2...F4	4.33	0.110 ^{d)}
N1...N3	2.40	0.081(8)	F3...F5	4.30	
N1...F4	2.44		S1...F1	4.56	0.107(25)
C1...S1	2.252		S1...F3	4.79	0.096(25)
N1...N2	2.61	0.060(14)	N2...F2	5.00	
N1...F2	2.62		F2...F5	5.01	0.166(11)
S1...S2	2.76	0.060(7)	N2...F1	5.04	
C1...N2	2.86		F1...F4	5.35	0.380 ^{d)}
S1...N3	3.02	0.117(12)			
F4...F5	3.05				
N1...F1	3.07				

^{a)} Werte in Å und °, Fehlergrenzen sind 3σ-Werte, die Atombezeichnungen sind in Abb. 1 angegeben. – ^{b)} Abhängiger Parameter. – ^{c)} Winkel zwischen der S1–N2–S2- bzw. N1–C1–N3-Ebene und der Ebene S1–N1–N3–S2. – ^{d)} Diederwinkel. – ^{e)} Nicht verfeinert, innerhalb der in eckiger Klammer angegebenen Grenzen verändert (siehe Text). – ^{f)} Nicht verfeinert.

C. Diskussion der Bindungsverhältnisse

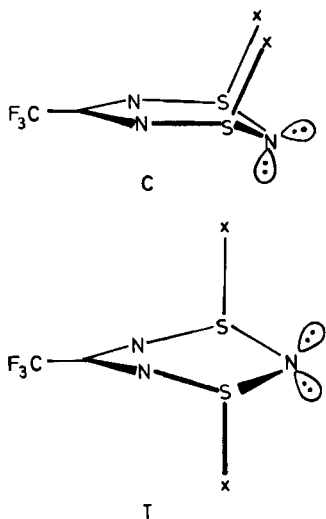
MNDO-Rechnungen stimmen mit den – soweit bekannt und thermodynamische Gründe vorausgesetzt – experi-

mentell gefundenen *cis*- bzw. *trans*-Präferenzen der S,S' -gebundenen Liganden X in den Dithiatriazinen überein und lassen somit erwarten, daß sich diese unterschiedlichen Präferenzen MO-theoretisch erklären lassen.

Für $X = F, Cl$ und Br macht die MNDO-Methode die *cis*-Struktur C um jeweils 1.8 kcal/mol, 1.5 kcal/mol und 0.8 kcal/mol stabiler als die *trans*-Struktur T, während für $X = N(CH_3)_2$ und H die *trans*-Struktur um 0.5 kcal/mol bzw. 0.4 kcal/mol stabiler ist als die *cis*-Struktur.

Die MNDO-optimierten *cis*- und *trans*-Formen C und T unterscheiden sich charakteristisch voneinander: Die *cis*-Strukturen (mit einer Symmetrie-Ebene) liegen in einer Art „envelope“ vor, d. h., die 5 Atome C, N, N, S und S liegen fast in einer Ebene, aus der das N-Atom mehr oder weniger herausragt [für $X = F$ z. B. um 0.28 Å, experimentell 0.24(4) Å]; die *trans*-Formen (mit einer C_2 -Achse) hingegen liegen leicht vertwistet vor, d. h., die drei N-Atome und das C-Atom liegen in einer Ebene, aus der die beiden S-Atome nach „oben“ bzw. „unten“ verschoben sind (für $X = F$ z. B. um jeweils 0.13 Å) (Schema 2).

Schema 2



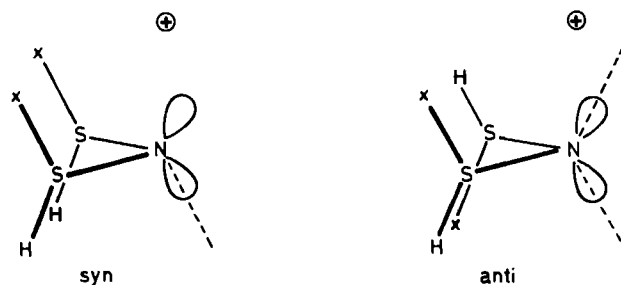
Die Tatsache, daß die MNDO-berechnete relative Stabilität der *cis*-Form C etwa mit wachsender Elektronegativität der exocyclischen Liganden X zunimmt, legt es nahe – wie auch bei anderen Stickstoff-Schwefel-Cyclen⁶⁾ –, die Ursache für die sterisch unerwartete *cis*-Stabilität in einem anomeren Effekt¹²⁾ zwischen den exocyclischen Bindungen $S-X$ und den freien Elektronenpaaren am N-Atom, das zwischen den beiden S-Atomen liegt, zu suchen.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß für $X = F$ die an diesem N-Atom – um einen anomeren Effekt zu unterdrücken – zweifach protonierte *cis*-Form laut MNDO um 2.4 kcal/mol instabiler ist als die zweifach protonierte *trans*-Form.

Beide Formen, mit *cis*- wie *trans*-ständigen exocyclischen Bindungen $S-X$, sind für einen anomeren Effekt zwischen dem σ^* -Orbital der $S-X$ -Bindungen (als Akzeptor) und den freien Elektronenpaaren am N-Atom mehr oder weniger gut geeignet. In der *trans*-Form T sind die beiden exocyclischen

Bindungen $S-X$ in einer sterisch „nur“ einigermaßen brauchbaren Anordnung, um mit dem jeweils dazu *anti*-ständigen freien Elektronenpaar am N-Atom anomer wechselwirken zu können. In der *cis*-Form C hingegen sind diese beiden exocyclischen Bindungen fast antiparallel zum axialständigen der beiden freien Elektronenpaare und damit besser für die anomere Wechselwirkung angeordnet. Mit anderen Worten: In der *trans*-ständigen Anordnung hat jede der beiden exocyclischen Bindungen jeweils ihr „eigenes“ einsames Elektronenpaar für eine – sterisch bedingt – mäßige anomere Wechselwirkung, während in der *cis*-Anordnung die beiden exocyclischen Bindungen sterisch besser, allerdings mit ein und demselben freien Elektronenpaar anomer wechselwirken können. Die Frage ist somit, ob tatsächlich im Falle der *cis*-Präferenz der $S-X$ -Bindungen die sterisch gute anomere Wechselwirkung der beiden $S-X$ -Bindungen mit einem einzigen einsamen Elektronenpaar energisch günstiger ist als der sterisch nur mäßige anomere Effekt zwischen je einer Bindung $S-X$ und je einem freien Elektronenpaar, um somit die sterisch a priori unwahrscheinlichere *cis*-Anordnung zu begründen. Um mit Hilfe der MNDO-Methode zu versuchen, diese Frage zu beantworten, wurden MNDO-Modellrechnungen für das Fragment $N(SHX)_2^{\oplus}$ mit *syn*- und *anti*-ständigen Liganden X [$X = H, F, Cl, N(CH_3)_2$] für verschiedene Diederwinkel zwischen den Bindungen $S-X$ und den jeweiligen einsamen Elektronenpaaren am N-Atom durchgeführt.

Schema 3



Für jeweils vorgegebene Diederwinkel zwischen den $S-X$ -Bindungen und einer dazu *anti*-ständigen Geraden durch das N-Atom, die einen Winkel von 125.25° zur Ebene $S-N-S$ bildet, wurde die gesamte restliche Struktur optimiert.

Abb. 2 zeigt die berechneten Energien für $X = F$. Der angegebene Diederwinkel ist so gewählt, daß mit zunehmendem Diederwinkel die beiden $S-H$ -Bindungen zunehmend in die Ebene $S-N-S$ einschwingen und in der *syn*- und auch *anti*-Anordnung bei einem Diederwinkel von 226° in dieser Ebene liegen.

Erwartungsgemäß ist von den beiden Konformationen, bei denen die $S-F$ -Bindungen jeweils einen optimalen Diederwinkel von ca. 180° (178.8° in der *syn*-, 177.5° in der *anti*-Anordnung) bilden, diejenige mit *anti*-ständigen $S-F$ -Bindungen deutlich stabiler als die mit *syn*-ständigen, da in der ersteren jede der beiden $S-F$ -Bindungen sterisch optimal mit je einem einsamen Elektronenpaar, in den letzteren

die beiden S–F-Bindungen sterisch zwar optimal, aber nur mit ein und demselben einsamen Elektronenpaar anomer wechselwirken.

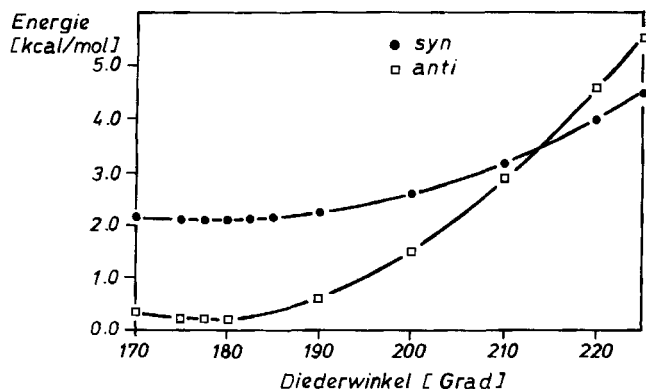


Abb. 2. MNDO-berechnete Energien des Fragments $N(SHF)_2^{\oplus}$ mit *syn*- und *anti*-ständigen Bindungen S–F für verschiedene Diederwinkel zwischen S–F-Bindungen und dazu *anti*-ständigem einsamen Elektronenpaar am N-Atom

Beim Vergrößern der Diederwinkel aus der optimalen Anordnung heraus zeigt sich nun, daß

- für Diederwinkel größer als 205° die *anti*-Konformation weniger stabil ist als die stabilste *syn*-Konformation;
- für zunehmende Diederwinkel die *anti*-Konformation stärker destabilisiert wird als die *syn*-Konformation und die Energiekurven sich bei 214° schneiden.

Die MNDO-optimierten Strukturen des *S,S'*-Difluor-substituierten Dithiatiazins $CF_3CN_3S_2F_2$ in dessen *cis*- und *trans*-Konfiguration ergeben für die *cis*-Form einen Diederwinkel von ca. 210° zwischen dem axialständigen einsamen Elektronenpaar und den exocyclischen S–F-Bindungen und für die *trans*-Konfiguration einen entsprechenden Diederwinkel von ca. 223° . Genau die gleichen Diederwinkel ergeben sich laut MNDO interessanterweise auch aus dem Modellfragment $N(SHF)_2^{\oplus}$, wenn die S–F-Bindungen in genau gleichem Maße aus der Ebene S–N–S herausgenommen werden, wie dies für die analogen endocyclischen S–N-Bindungen im *S,S'*-Difluor-substituierten Dithiatiazin der Fall ist. Aus Abb. 2 folgt, daß für diese unterschiedlichen Diederwinkel in der *syn*- und *anti*-Konformation die *syn*-Konformation um ca. 2.1 kcal/mol stabiler ist als die *anti*-Konformation. Der MNDO-berechnete Energieunterschied zwischen *cis*- und *trans*-Konfiguration im *S,S'*-Difluor-substituierten Dithiatiazin beträgt 1.8 kcal/mol.

Diese numerische Übereinstimmung ist eine sehr starke Stütze dafür, daß tatsächlich der anomere Effekt für die *cis*-Präferenz des *S,S'*-gebundenen elektronegativen Liganden X in den Dithiatiazinen verantwortlich ist¹³.

Damit gilt: die kleine „Brücke“ in der *cis*-Form C ist nicht hinderlich für einen für den anomeren Effekt optimalen Diederwinkel zwischen den exocyclischen Bindungen S–X und dem axialständigen einsamen Elektronenpaar; im Falle der *trans*-Konfiguration T hingegen ist die Brücke zu klein, um diesen optimalen Diederwinkel zu ermöglichen, d. h., die *trans*-ständige kleine Brücke ebnet die *trans*-ständigen en-

docyclischen Bindungen ein, so daß die exocyclischen Bindungen aus der für die Anomerie optimalen Anordnung herausgedrängt werden.

Im Falle der *cis*-Form haben große sperrige Gruppen X einen ähnlichen Einfluß: die sterisch bedingte Vergrößerung des Abstandes zwischen den exocyclischen Gruppen X ist mit einer Einebnung des „envelope“ gekoppelt, so daß die exocyclischen Bindungen S–X aus der für die Anomerie optimalen Anordnung heraus bewegt werden.

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

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen $CF_3CN_3S_2^7$, XeF_2^{14} und $(CF_3)_2NO^{\bullet 15}$ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR: Nicolet-DX-5-FT. – ^{19}F -NMR: Bruker AC80, 10–30proz. Lösungen in $SO_2/CDCl_3$, $CFCl_3$ int. Stand. – MS: Finnigan-MAT-8230-System, EI (70 eV). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

1,3-Difluor-5-(trifluormethyl)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,5-dithiatiazin (2): In einer druckfesten Steckfalle mit Teflon-Ventil werden 0.46 g (2.46 mmol) **1** vorgelegt und 0.41 g (2.42 mmol) XeF_2 sowie ca. 10 ml SO_2 hinzukondensiert. Beim langsamen Erwärmen setzt die Reaktion ab etwa $-5^\circ C$ ein. Die durch das wenig lösliche **1** rotbraune Suspension geht in eine klare dunkle Lösung über. Durch fraktionierende Kondensation in einem Fallensystem ($-50/-196/-196^\circ C$) kann **2** als farbloser Festkörper in der $-50^\circ C$ -Falle isoliert werden; Ausb. 0.48 g (88%), Schmp. $45-46^\circ C$. – IR (Gas): $\tilde{\nu} = 1564\text{ cm}^{-1}$ w, 1555 w, 1485 s, 1453 w, 1372 w, 1360 w, 1348 w, 1308 vw, 1238 vs, 1215 vs, 1192 vs, 976 m, 855 vw, 806 w, 772 s, 740 m, 704 s, 667 m, 589 m, 541 vw, 509 m, 482 vw, 468 vw. – ^{19}F -NMR: $\delta = 27.13$ (s, SF), -76.47 (s, CF_3). – MS (EI): m/z (%) = 225 (7) [M^+], 206 (1.6) [$CF_3CN_3S_2F^+$], 188 (4) [$CF_3CN_3S_2^+$], 173 (5) [$CF_3CN_3S_2^+$], 160 (30) [$CF_3CN_2SF^+$], 156 (5) [$CN_3S_2F_2^+$], 141 (5) [$CF_3CN_2S^+$], 127 (3.5) [CF_3CNS^+], ..., 70 (67) [SF_2^+], 69 (68) [CF_3^+], 67 (3) [SOF^+], 65 (95) [NSF^+], ..., 46 (100) [NS^+].

$C_2F_5N_3S_2$ (225.2) Ber. C 42.2 N 18.7 Gef. F 41.3 N 18.9

1,3-Dibrom-5-(trifluoromethyl)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatiazin (3) Zu einer Suspension von 1.05 g (5.63 mmol) **1** in 25 ml CCl_4 werden bei $0^\circ C$ unter Rühren 1.25 g (7.82 mmol) Br_2 in 15 ml CCl_4 getropft. Nach Entfernen des Kühlbades entsteht nach ca. 10 min eine rote Lösung. Nach 1stdg. Reaktionszeit wird diese Lösung mehrere Tage auf $-20^\circ C$ gekühlt, dabei fallen dunkelorangefarbene Plättchen aus. Durch Filtration unter N_2 können 1.24 g (63%) **3**, Schmp. $60^\circ C$, isoliert werden. Das lichtempfindliche **3** zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Br_2 -Abspaltung. – IR (KellF/Nujol): $\tilde{\nu} = 1505\text{ cm}^{-1}$ w, 1470 w, 1445 m, 1430 m, 1390 w, 1370 w, 1300 w, 1200 vs, 1185 vs, 1155 vs, 1000 s, 780 s, 745 s, 730 s, 685 s, 560 w, 540 s, 530 s, 460 s, 390 m, 370 m, 340 m. – ^{19}F -NMR ($CDCl_3/CFCl_3$): $\delta = -76.88$ (CF_3). – MS (EI): m/z (%) = 268/266 (16/15) [$CF_3CN_3S_2Br^+$], ..., 46 (100) [NS^+].

$C_2Br_2F_3N_3S_2$ (347.0) Ber. N 12.1 S 18.5 Gef. N 12.3 S 18.4

1,3-Bis[bis(trifluormethyl)aminoxy]-5-(trifluormethyl)-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatiazin (4): In eine 50-ml-Steckfalle mit Teflon-Ventil werden 0.24 g (1.28 mmol) **1** vorgelegt und bei $-196^\circ C$ 25 ml CCl_4 und 0.45 g (2.68 mmol) $(CF_3)_2NO^{\bullet}$ hinzukondensiert. Bei $-20^\circ C$ ändert sich die Farbe der Lösung innerhalb von 3 h von Violett über Rot nach Hellgelb. Die Fraktionierung im Ölpumpenvakuum ($-35/-196/-196^\circ C$) ergibt als Inhalt der $-35^\circ C$ -Falle

0.43 g (64%) **4** als hellgelbe Kristalle, die bei Raumtemp. zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. — IR (Kelf/Nujol): $\tilde{\nu} = 1470 \text{ cm}^{-1}$ s, 1390 m, 1310 vs, 1250 vs, 1200 vs, 1015 s, 965 s, 945 m, 810 m, 795 m, 750 s, 735 m, 710 s, 665 m, 625 s, 695 m, 590 w, 575 w, 555 m, 525 w, 480 m, 460 m, 425 w, 415 w, 375 m. — ^{19}F -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$): $\delta = -67.74$ (s, NCF_3), -76.92 (s, CCF_3). — MS (EI): m/z (%) = 355 (2) [$\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{ON}(\text{CF}_3)_2^+$], 187 (50) [$\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2^+$], ..., 69 (100) [CF_3^+], ..., 46 (75) [NS^+].

$\text{C}_6\text{F}_{15}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$ (523.2) Ber. C 13.8 N 13.4 Gef. C 13.9 N 13.4

CAS-Registry-Nummern

1: 95095-38-8 / 2: 128731-87-3 / 3: 128731-88-4 / 4: 128731-89-5 / XeF_2 : 13709-36-9 / $(\text{CF}_3)_2\text{NO}^+$: 2154-71-4

¹⁾ R. Maggiulli, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1881.
²⁾ H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1389.
³⁾ H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 347.
⁴⁾ T. Chivers, J. F. Richardson, N. M. R. Smith, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 47.
⁵⁾ R. T. Boéré, A. W. Cordes, R. T. Oakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 929; R. T. Boéré, 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.
⁶⁾ E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2117; voranstehend.
⁷⁾ R. Maggiulli, R. Mews, M. Noltemeyer, W. Offermann, R. Paape, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.*, im Druck ($R = \text{CF}_3$). Diese Methode wurde erstmals für $R = \text{Ph}$ beschrieben: R. T. Boéré, A. W. Cordes, R. T. Oakley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 929; R. T. Boéré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. J. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Amer. Chem. Soc.* **107** (1985) 7710.
⁸⁾ H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298** (1959) 78; O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1704.
⁹⁾ G. Wolmershäuser, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1126; G. Wolmershäuser, G. B. Street, R. D. Smith, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 383.
¹⁰⁾ H.-U. Höfs, J. W. Bats, R. Gleiter, G. Hartmann, R. Mews, M. Eckert-Maksic, H. Oberhammer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3781.
¹¹⁾ J. Haase, *Z. Naturforsch., Teil A*, **25** (1970) 936.
¹²⁾ Eine ausführliche Diskussion des anomeren Effekts findet sich bei: ^{12a)} P. Deslongchamps in *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1983. — ^{12b)} T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo in *Orbital Interaction in Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York 1985. — ^{12c)} A. E. Reed, P. v. R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3969.
¹³⁾ Die analogen MNDO-Berechnungen für das Modellfragment $\text{N}(\text{SHX})_2^{\oplus}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ und $\text{X} = \text{NMe}_2$ stützen diese Schlussfolgerung ebenfalls.
¹⁴⁾ J. L. Weeks, M. S. Matheson, *Inorg. Synth.* **13** (1966) 260.
¹⁵⁾ H. G. Ang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1320.
¹⁶⁾ H. Oberhammer in *Molecular Structures by Diffraction Methods*, Bd. 4, S. 24, The Chemical Society, London 1976.
¹⁷⁾ H. Oberhammer, H. Willner, W. Gombler, *J. Mol. Struct.* **70** (1981) 273.

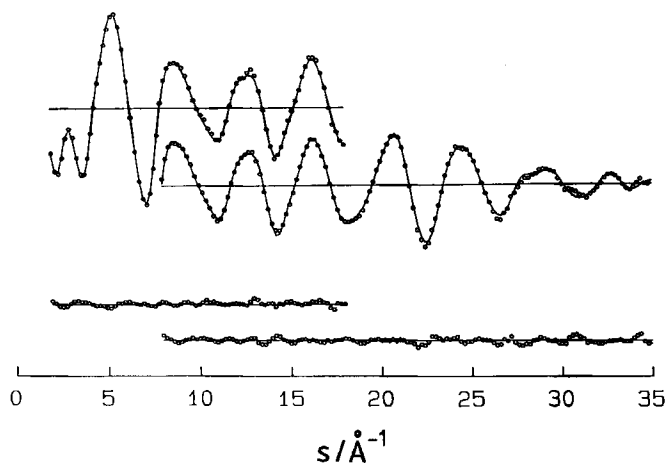


Abb. 3. Experimentelle (Punkte) und berechnete (ausgezogene Linie) molekulare Intensitäten für $\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2\text{F}_2$ und Differenzkurven

Elektronenbeugung an 2: Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit dem Gasdiffraktographen KD-G2¹⁶⁾ bei einer Beschleunigungsspannung von 60 kV und bei zwei verschiedenen Kamera-Abständen (25 und 50 cm) registriert. Die Proben temperatur betrug 15°C, die Temperatur der Düse wurde auf 25°C gehalten. Der Druck in der Beugungskammer stellte sich während des Experiments auf 5×10^{-6} mbar ein. Für jeden Kamera-Abstand wurden je zwei Aufnahmen mit den üblichen Methoden ausgewertet¹⁷⁾. Abb. 3 zeigt die gemittelten molekularen Intensitäten.

[142/90]