

## Addition von Alkenen an 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin

Roberto Maggiulli<sup>a</sup>, Rüdiger Mews<sup>\*a</sup>, Mathias Noltemeyer<sup>b</sup>, Werner Offermann<sup>c</sup>, Rainer Paape<sup>c</sup> und Wolf-Dieter Stohrer<sup>c</sup>

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen<sup>a</sup>,  
Leobenerstraße, NW 2, D-2800 Bremen 33

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

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen<sup>c</sup>,  
Leobenerstraße, NW 2, D-2800 Bremen 33

Eingegangen am 18. Mai 1990

**Key Words:** 1,3,2,4,6-Dithiatriazines / CNS Polycycles, structure determination / Calculations, MNDO

### Addition of Alkenes to 5-(Trifluoromethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazines

Dechlorination of 1,3-dichloro-5-(trifluoromethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazine (**1**) with  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  gives  $(\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2)_n$  (**2**) in quantitative yield. By 1,3-addition of alkenes (dicyclopentadiene, cyclopentene, *cis*- and *trans*-2-butene, propene, and ethene) to **2** the corresponding penta- (**4a**), tri- (**5a**), and bicyclic ring systems **6a**, **6b**, **7**, **8a**, **8b**, and **9** are prepared in 65–85% yields. The molecular structures of **6a** and **7** were determined by single-crystal X-ray analysis; the other structures were derived

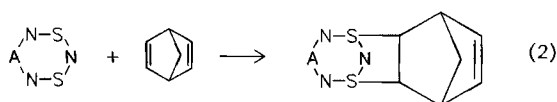
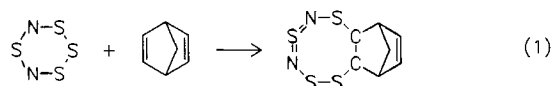
from NMR data. The NMR analyses are in accordance with MNDO calculations. For **4a** and **5a** only the thermodynamically favoured *anti*-isomers are found, as expected from these calculations; for **6** and **8** they show satisfactory agreement for *anti*/*syn*-proportions as determined by NMR spectroscopy. The product distribution corresponds to a symmetry-allowed alkene addition to a singlet dithiatriazine.

Cycloadditionen von Alkenen an SN-Heterocyclen sind seit längerer Zeit bekannt: das erste Beispiel dieser Art war die Addition von zwei Molekülen Norbornadien an  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>1)</sup>. Strukturuntersuchungen haben gezeigt<sup>2)</sup>, daß die Additionen an benachbarte Schwefelatome erfolgt. Die Regioselektivität der Addition läßt sich aus der Symmetrie der Grenzorbitale verstehen<sup>3)</sup>, die Reaktion ist auf elektronenreiche cyclische Alkene beschränkt<sup>4)</sup>.

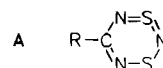
In jüngerer Zeit sind ähnliche Umsetzungen mit  $\text{S}_4\text{N}_2$ <sup>5)</sup>,  $\text{Ph}_3\text{PNS}_3\text{N}_3$ <sup>6)</sup> und Dithiatriazinen  $\text{AN}_3\text{S}_2$  ( $\text{A} = \text{R}_2\text{P}^{7-9)$ ,  $\text{RC}^{10, 11)$  durchgeführt worden. Während es bei der Reaktion von  $\text{S}_4\text{N}_2$  mit Norbornadien zur Spaltung einer SS-Bindung und Ausbildung eines achtgliedrigen  $\text{C}_2\text{S}_4\text{N}_2$ -Heterocyclus kommt, bleibt bei der Addition an Dithiatriazine das Ringgerüst erhalten.

und die Addition des Norbornadiens symmetrieerlaubt nach einem konzertierten Mechanismus abläuft.

Bei Dithiatriazinen ( $\text{RCN}_3\text{S}_2$ ) liegen eingehendere Untersuchungen bisher nur für das Phenylderivat vor<sup>10)</sup>; nach Strukturuntersuchungen bildet es im Festkörper Dimere. MNDO-Rechnungen ergeben für die Monomeren einen Triplett-Grundzustand, unabhängig von dem Rest R ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sup>10)</sup>. Ab-initio-Rechnungen nach besitzt die stabilste Form  $\text{C}_s$ -Symmetrie (A), auch hier ist die Triplett- $\text{C}_{2v}$ -Struktur gegenüber der Singulett- $\text{C}_{2v}$ -Struktur in  $\text{HCN}_3\text{S}_2$  um  $7.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  begünstigt<sup>12)</sup>. Die bisher an das  $\text{RCN}_3\text{S}_2$ -System vorgenommenen Additionen beschränken sich auf die Umsetzungen mit Norbornadien, die Grenzen dieser Reaktion und der Mechanismus sind nicht bekannt.



$\text{A} = \text{Ph}_2\text{P}$ ,  $\text{Me}_2\text{P}$ ,  $(\text{PhO})_2\text{P}^{7)}$ ,  $\text{F}_2\text{P}^{8)}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{P}^{9)}$ ;  
 $\text{A} = \text{PhC}^{10)}$ ;  $\text{R}_2\text{N}^{11)}$



Im folgenden wird über die Umsetzung von  $(\text{CF}_3\text{CN}_3\text{S}_2)_n$  mit cyclischen und acyclischen Alkenen berichtet, die Struktur der Reaktionsprodukte wird durch NMR-Untersuchungen und Röntgenbeugung bestimmt, MNDO-Rechnungen bestätigen die beobachtete Produktpalette.

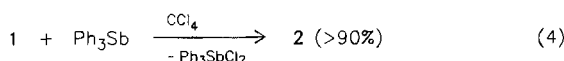
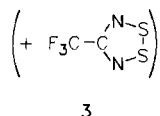
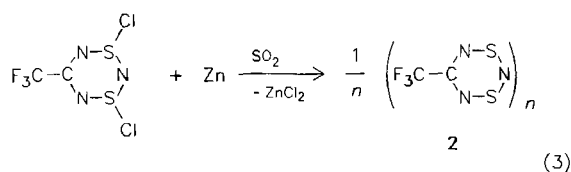
### Ergebnisse und Diskussion

#### A) Präparative Untersuchungen

##### a) Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin

Vor einiger Zeit gelang uns die Synthese von 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-dithiatriazin (**2**) durch Reduktion der ent-

sprechenden Dichlorverbindung mit Zn in flüssigem  $\text{SO}_2$ <sup>13)</sup> gemäß (3).



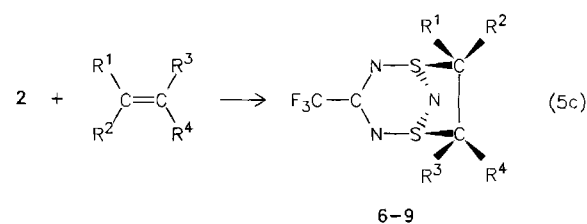
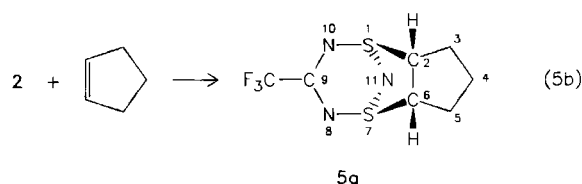
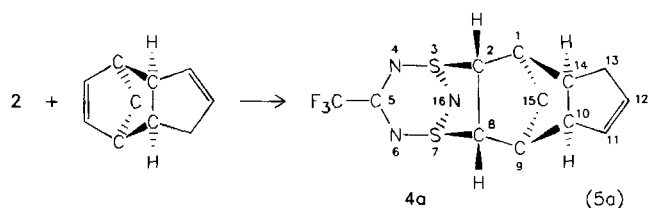
**2** wird bei 0°C in langsamer Reaktion gebildet, bei höheren Temperaturen tritt verstärkt Zersetzung z.T. unter Bildung des Radikals **3**<sup>14)</sup> ein. Inzwischen ist auch von anderen Arbeitsgruppen über die Reduktion von Dichlordithiazinen berichtet worden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Dechlorierung mit Triphenylantimon erwiesen. Das relativ stabile Phenylderivat  $(\text{PhCN}_2\text{S}_2)_2$  konnte isoliert und durch Strukturuntersuchungen eindeutig als Dimeres charakterisiert werden<sup>10)</sup>. Die entsprechenden 5-Dialkylamino-Verbindungen – auf diesem Wege in situ erzeugt – wurden als Norbornadien-Addukt abgefangen und durch Strukturuntersuchungen an diesem Addukt nachgewiesen<sup>11)</sup>.

Die Reduktion von **1** gemäß Gl. (4) führt zu dem Dithiazin **2** in Ausbeuten > 90%. **2** ist ein roter Feststoff, der bei Raumtemperatur nur begrenzt haltbar ist. Auch unter trockenem Stickstoff zersetzt sich **2** innerhalb von 10–14 Tagen zu einer zähen öligen Masse. **2** ist nicht unzersetzt sublimierbar, in organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Einkristalle für eine Strukturbestimmung konnten nicht erhalten werden. Aufgrund der geringen Flüchtigkeit und der Löslichkeitseigenschaften ist anzunehmen, daß **2** ähnlich wie  $(\text{PhCN}_2\text{S}_2)_2$  als Dimeres oder auch als Polymeres vorliegt. Massenspektrometrisch (EI, FI) läßt sich für **2** nur das Monomere nachweisen. ESR-spektroskopisch erhält man keinen Hinweis auf Radikale – entweder tritt keine Dissoziation in nachweisbaren Mengen in Monomere ein oder diese Monomere liegen im Singulettzustand vor.

Hinweise für die Erhaltung des Ringsystems in dem dechlorierten Produkt gibt die Reoxidation mit  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  unter Bildung von  $\text{F}_3\text{C}-\text{CN}_2\text{S}_2\text{R}_2$  [ $\text{R} = \text{F}, \text{Br}, (\text{CF}_3)_2\text{NO}$ ]<sup>15)</sup>. Als Beweis sind die Produkte der Alkenaddition anzusehen.

### β) Alken-Addition an 5-(Trifluormethyl)-1,3,2,4,6-diazatriazin (**2**)

Grenzoritalbetrachtungen (wie auch Orbitalkorrelationsdiagramme) lassen erwarten, daß die Addition von Alkenen an Singulett-Dithiazine symmetrieehrend ist<sup>16)</sup>. Nicht nur elektronenreiche Cycloalkene, auch acyclische Alkene liefern die Cycloaddukte in Ausbeuten von 65–75%, wobei die Konfiguration bezüglich der Doppelbindung erhalten bleibt, was einen konzertierten Mechanismus stützt.



|    | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>  |    | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> |
|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 6a | H               | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | 8a | H               | CH <sub>3</sub> | H              | H              |
| b  | CH <sub>3</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | H               | b  | CH <sub>3</sub> | H               | H              | H              |
| 7  | CH <sub>3</sub> | H               | H               | CH <sub>3</sub> | 9  | H               | H               | H              | H              |

Elektronenarme Alkene, wie z.B.  $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$ , werden nicht addiert. Während die Umsetzung mit Dicyclopentadien bereits nach 15 Minuten abgeschlossen ist, dauert die Bildung des Ethenaddukts ca. 20 Stunden. Die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen werden lediglich durch die vorher erwähnte Zersetzung von **2** unter den Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur) begrenzt: reagiert **2** mit Alkenen, so werden die entsprechenden Produkte gebildet. NMR-spektroskopisch läßt sich bei **7** und **9** jeweils nur ein Isomeres beobachten. Bei **4** und **5** zeigt die NMR-Analyse nur das sterisch begünstigte *anti*-Isomere. Bei **6** und **8** entsteht jeweils das *anti*-Isomere bevorzugt (Verhältnis zu dem jeweiligen *syn*-Isomeren im Rohprodukt 80:20 bzw. 65:35). Aus dem Isomerenmisch **6a** und **6b** läßt sich das schwer lösliche **6a** in reiner Form durch Waschen mit  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  als Rückstand erhalten und auch aus diesem Lösungsmittelgemisch umkristallisieren.

MNDO-Rechnungen stehen in Übereinstimmung mit diesen experimentellen Ergebnissen. Von den beiden möglichen Isomeren **4**, die durch Addition an die Doppelbindung im 6-Ring des Dicyclopentadiens möglich sind, ist laut Rechnung das experimentell gefundene *anti*-Isomer um ca. 30 kcal/mol stabiler als das *syn*-Isomer; bei **5** betragen diese Unterschiede zwischen den beiden denkbaren Isomeren ca. 2.5 kcal/mol, bei **6** und **8**, bei denen beide Isomere NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden, lediglich 1.5 bzw. 0.7 kcal/mol. Diese berechneten Energien korrespondieren –

jeweils gleiche Entropie je zweier Isomere vorausgesetzt – mit folgenden Isomerenverhältnissen: **5a:5b** = 99:1, **6a:6b** = 93:7 und **8a:8b** = 76:24.

### B. Strukturbestimmungen an den Verbindungen **6a** und **7**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **6a**, Abb. 2 die von **7** im Kristall. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung erhalten die Tabellen 1–5<sup>17)</sup>. Ein Vergleich der Daten zeigt, daß die Anordnung der Methylgruppen in der Brücke über dem Dithiatriazinring keinen großen Einfluß auf die Geometrie des CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Gerüsts ausübt. Wie die entsprechenden Winkel und Bindungslängen in **7** zeigen, geht von der Methylgruppe in der *syn*-Position keine merkliche sterische Wechselwirkung aus; der Dithiatriazinring ist nur wenig verzerrt. Auch die MNDO-Rechnungen belegen nur einen geringen Energieunterschied zwischen den Isomeren **6a** und **6b** (**6a** ist 1.5 kcal stabiler).

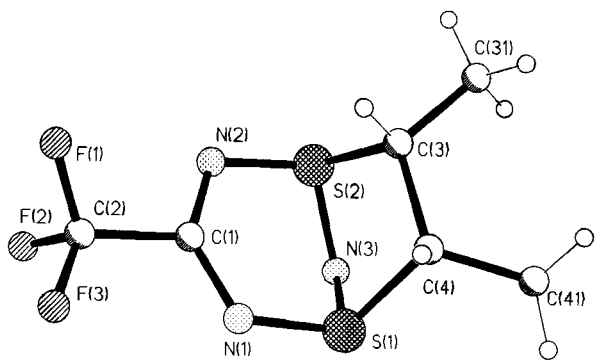


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a** im Kristall

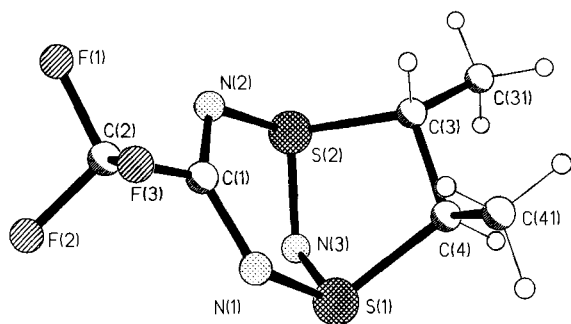


Abb. 2. Molekülstruktur von **7** im Kristall

Einen relativ großen Einfluß auf die Bindungslängen hat jedoch die kleine C–C-Brücke und die damit verbundene Verzerrung des Dithiatriazincyclus. In Schema 1 sind die experimentell gefundenen Bindungslängen von **6a** und **7** sowie den bisher experimentell untersuchten Dithiatriazinen und die MNDO-berechneten Bindungslängen (in Klammern) zusammengestellt.

Unseren früheren Untersuchungen<sup>16)</sup> nach sollten Substituenten mit geringerer Elektronegativität im Vergleich zu solchen mit höherer Elektronegativität sowohl zu einer Verlängerung der benachbarten als auch der gegenüberliegen-

den SN-Bindungen führen, wobei der Einfluß auf die gegenüberliegenden SN-Bindungen geringer sein sollte als auf die benachbarten. Bei **6a** und **7** wird jedoch eine beträchtliche Verlängerung der gegenüberliegenden SN-Bindungen beobachtet. Dieses steht nicht unbedingt im Widerspruch zu den theoretischen Untersuchungen<sup>16)</sup>, da das CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Gerüst nur den Derivaten **1**, **10** und **11** untereinander recht ähnlich ist, sich jedoch deutlich von dem in **6a** und **7** unterscheidet. Die Überbrückung des Dithiatriazinsystems durch die C<sub>2</sub>-Einheit führt zu einer starren Abwinkelung von N(3).

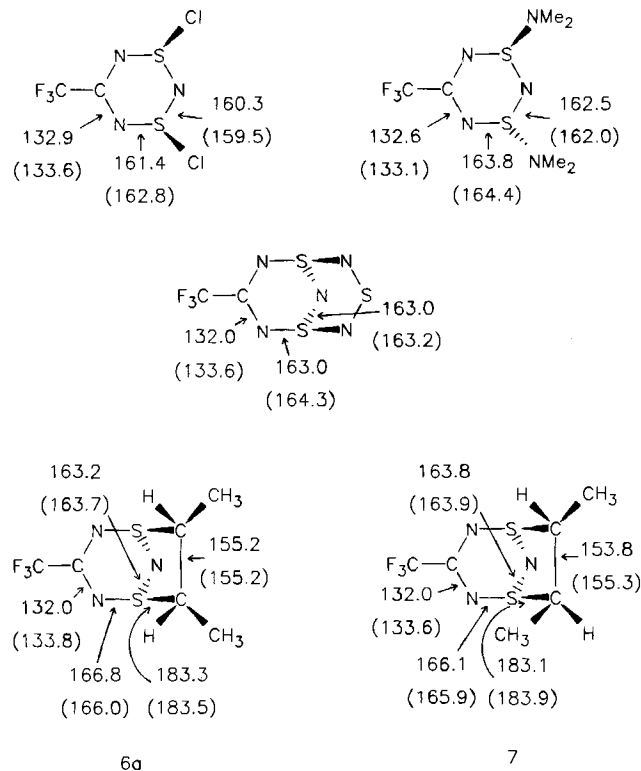
Tab. 1. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung (SHELXTL), Stoe-Vierkreisdiffraktometer Mo-K<sub>α</sub>, T = 20°C, Profiloptimierte 2θ, ω-Abtastungen

|                                                                                                                                   | cis <b>6a</b>                                                              | trans <b>7</b>     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Formel                                                                                                                            | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> |                    |
| Molmasse                                                                                                                          | 243.3                                                                      |                    |
| Kristallsystem                                                                                                                    | Orthorhombisch                                                             | Monoklin           |
| Raumgruppe                                                                                                                        | Pna2 <sub>1</sub>                                                          | P2 <sub>1</sub> /c |
| Gitterkonstanten                                                                                                                  |                                                                            |                    |
| a [pm]                                                                                                                            | 696.1(5)                                                                   | 796.7(4)           |
| b [pm]                                                                                                                            | 1836.4(15)                                                                 | 1805.9(9)          |
| c [pm]                                                                                                                            | 771.2(5)                                                                   | 685.7(3)           |
| α [°]                                                                                                                             | 90                                                                         | 90                 |
| β [°]                                                                                                                             | 90                                                                         | 93.80(3)           |
| γ [°]                                                                                                                             | 90                                                                         | 90                 |
| Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]                                                                                                    | 0.9858                                                                     | 0.9844             |
| Formeleinheiten Z                                                                                                                 | 4                                                                          | 4                  |
| Dichte ρ [Mg m <sup>-3</sup> ]                                                                                                    | 1.64                                                                       | 1.64               |
| Absorptionskoeffizient μ <sub>Mo-K<sub>α</sub></sub> [mm <sup>-1</sup> ]:                                                         | 0.53                                                                       | 0.53               |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                                                                                                  | 0.2 · 0.5 · 1.0                                                            | 0.5 · 0.5 · 0.9    |
| Bis 2θ <sub>max</sub> [°]                                                                                                         | 45                                                                         | 45                 |
| Gemessene Reflexe R                                                                                                               | 2483                                                                       | 2266               |
| Symmetrieunabhängige R                                                                                                            | 1280                                                                       | 1289               |
| R <sub>int</sub>                                                                                                                  | 0.013                                                                      | 0.009              |
| Mit  F <sub>o</sub>   > pσ( F <sub>o</sub>  ); p =                                                                                | 3                                                                          | 3                  |
| beobachtete R                                                                                                                     | 1267                                                                       | 1251               |
| Verfeinerte Parameter                                                                                                             | 128                                                                        | 127                |
| R = Σ( F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>  ) / Σ F <sub>o</sub>                                                                   | 0.035                                                                      | 0.034              |
| wR = R <sub>w</sub> = [Σw( F <sub>o</sub>   -  F <sub>c</sub>  ) <sup>2</sup> / Σw F <sub>o</sub>   <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup> | 0.049                                                                      | 0.060              |
| Wichtungsschema w <sup>-1</sup> = σ <sup>2</sup> ( F <sub>o</sub>  ) + g F <sub>o</sub>   <sup>2</sup> ; g =                      | 0.0004                                                                     | 0.0004             |
| Restelektronendichte [10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]                                                                        |                                                                            |                    |
| Maximum/Minimum                                                                                                                   | 0.3/-0.3                                                                   | 0.4/-0.3           |

Tab. 2. Atomkoordinaten (·10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>) von **6a**. Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors

|       | x       | y       | z       | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| C(1)  | 3285(5) | 6435(2) | 5079(5) | 38(1) |
| N(1)  | 3622(4) | 6892(2) | 6361(5) | 51(1) |
| S(1)  | 4576(2) | 6531(1) | 8145    | 52(1) |
| N(3)  | 4030(5) | 5669(2) | 8250(5) | 47(1) |
| S(2)  | 4814(1) | 5315(1) | 6439(2) | 38(1) |
| N(2)  | 3703(4) | 5741(2) | 4811(4) | 44(1) |
| C(2)  | 2150(5) | 6765(2) | 3583(5) | 48(1) |
| F(1)  | 2906(5) | 6617(2) | 2082(4) | 99(1) |
| F(2)  | 380(4)  | 6503(2) | 3557(5) | 90(1) |
| F(3)  | 2000(4) | 7473(1) | 3676(4) | 78(1) |
| C(3)  | 7186(4) | 5765(2) | 6306(5) | 45(1) |
| C(31) | 8780(5) | 5223(2) | 6604(8) | 64(1) |
| C(4)  | 7081(6) | 6434(2) | 7529(6) | 56(1) |
| C(41) | 8260(7) | 6383(3) | 9208(8) | 86(2) |

Schema 1

Tab. 3. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **6a** (in Klammern mit MOPAC 2.0<sup>21</sup>) berechnete Werte)

|                 |          |         |                 |          |         |
|-----------------|----------|---------|-----------------|----------|---------|
| C(1)-N(1)       | 131.7(5) | (133.8) | C(1)-N(2)       | 132.3(5) | (133.9) |
| C(1)-C(2)       | 152.4(5) | (158.2) | N(1)-S(1)       | 166.6(4) | (166.0) |
| S(1)-N(3)       | 162.9(3) | (163.6) | S(1)-C(4)       | 181.6(4) | (183.5) |
| N(3)-S(2)       | 163.5(4) | (163.7) | S(2)-N(2)       | 166.9(4) | (166.0) |
| S(2)-C(3)       | 184.9(3) | (183.5) | C(2)-F(1)       | 130.0(5) | (135.3) |
| C(2)-F(2)       | 132.2(5) | (135.5) | C(2)-F(3)       | 130.7(4) | (135.3) |
| C(3)-C(31)      | 150.8(5) | (153.0) | C(3)-C(4)       | 155.2(6) | (152.2) |
| C(4)-C(41)      | 153.6(8) | (153.0) |                 |          |         |
| N(1)-C(1)-N(2)  | 133.7(3) | (129.1) | N(1)-C(1)-C(2)  | 114.0(3) | (116.0) |
| N(2)-C(1)-C(2)  | 112.2(3) | (116.0) | C(1)-N(1)-S(1)  | 115.9(2) | (119.2) |
| N(1)-S(1)-N(3)  | 109.5(2) | (105.3) | N(1)-S(1)-C(4)  | 101.9(2) | (103.5) |
| N(3)-S(1)-C(4)  | 98.2(2)  | (96.8)  | S(1)-N(3)-S(2)  | 105.4(2) | (108.6) |
| N(3)-S(2)-N(2)  | 107.6(2) | (105.3) | N(3)-S(2)-C(3)  | 99.7(2)  | (96.7)  |
| N(2)-S(2)-C(3)  | 99.4(2)  | (103.5) | C(1)-N(2)-S(2)  | 115.8(3) | (119.2) |
| C(1)-C(2)-F(1)  | 112.4(3) | (110.7) | C(1)-C(2)-F(2)  | 110.5(3) | (112.3) |
| F(1)-C(2)-F(2)  | 106.7(3) | (106.6) | C(1)-C(2)-F(3)  | 113.3(3) | (113.5) |
| F(1)-C(2)-F(3)  | 106.8(3) | (107.2) | F(2)-C(2)-F(3)  | 106.7(3) | (106.6) |
| S(2)-C(3)-C(31) | 110.7(2) | (107.6) | S(2)-C(3)-C(4)  | 106.1(2) | (107.6) |
| C(31)-C(3)-C(4) | 117.7(3) | (119.4) | S(1)-C(4)-C(3)  | 106.3(3) | (107.5) |
| S(1)-C(4)-C(41) | 107.4(3) | (107.6) | C(3)-C(4)-C(41) | 116.0(3) | (119.4) |

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) äquivalente isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **7**. Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

|       | x        | y       | z        | $U(\text{eq})$ |
|-------|----------|---------|----------|----------------|
| C(1)  | 9071(3)  | 6477(1) | 1193(3)  | 41(1)          |
| N(1)  | 9251(3)  | 5767(1) | 785(3)   | 43(1)          |
| S(1)  | 7500(1)  | 5296(1) | 199(1)   | 39(1)          |
| N(3)  | 5923(3)  | 5714(1) | 1173(3)  | 50(1)          |
| S(2)  | 5956(1)  | 6562(1) | 355(1)   | 51(1)          |
| N(2)  | 7796(3)  | 6944(1) | 1057(3)  | 52(1)          |
| C(2)  | 10694(3) | 6817(2) | 2064(4)  | 54(1)          |
| F(1)  | 10630(3) | 7537(1) | 2292(3)  | 86(1)          |
| F(2)  | 11102(3) | 6536(1) | 3807(3)  | 106(1)         |
| F(3)  | 11957(2) | 6693(1) | 958(3)   | 95(1)          |
| C(3)  | 6221(3)  | 6365(2) | -2233(4) | 47(1)          |
| C(31) | 4545(4)  | 6424(2) | -3421(5) | 73(1)          |
| C(4)  | 6996(3)  | 5586(2) | -2323(3) | 42(1)          |
| C(41) | 8451(4)  | 5533(2) | -3616(4) | 66(1)          |

Tab. 5. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **7** (in Klammern mit MOPAC 2.0<sup>21</sup>) berechnete Werte)

|                 |          |         |                 |          |         |
|-----------------|----------|---------|-----------------|----------|---------|
| C(1)-N(1)       | 132.2(3) | (133.6) | C(1)-N(2)       | 131.8(3) | (133.9) |
| C(1)-C(2)       | 151.7(4) | (158.0) | N(1)-S(1)       | 166.0(2) | (165.6) |
| S(1)-N(3)       | 164.4(2) | (163.9) | S(1)-C(4)       | 182.6(2) | (183.2) |
| N(3)-S(2)       | 163.2(3) | (163.9) | S(2)-N(2)       | 166.2(2) | (165.9) |
| S(2)-C(3)       | 183.6(3) | (183.2) | C(2)-F(1)       | 131.1(4) | (135.5) |
| C(2)-F(2)       | 131.9(3) | (135.3) | C(2)-F(3)       | 131.9(4) | (135.3) |
| C(3)-C(31)      | 152.2(4) | (153.2) | C(3)-C(4)       | 153.8(4) | (155.3) |
| C(4)-C(41)      | 150.9(4) | (153.0) |                 |          |         |
| N(1)-C(1)-N(2)  | 134.3(2) | (128.3) | N(1)-C(1)-C(2)  | 112.0(2) | (115.2) |
| N(2)-C(1)-C(2)  | 113.7(2) | (116.4) | C(1)-N(1)-S(1)  | 116.6(2) | (120.1) |
| N(1)-S(1)-N(3)  | 108.6(1) | (105.1) | N(1)-S(1)-C(4)  | 102.2(1) | (105.6) |
| N(3)-S(1)-C(4)  | 97.3(1)  | (95.2)  | S(1)-N(3)-S(2)  | 105.1(1) | (108.8) |
| N(3)-S(2)-N(2)  | 108.9(1) | (105.0) | N(3)-S(2)-C(3)  | 98.9(1)  | (96.8)  |
| N(2)-S(2)-C(3)  | 101.8(1) | (103.3) | C(1)-N(2)-S(2)  | 114.7(2) | (119.8) |
| C(1)-C(2)-F(1)  | 114.1(2) | (113.4) | C(1)-C(2)-F(2)  | 110.7(2) | (110.8) |
| F(1)-C(2)-F(2)  | 106.5(2) | (106.2) | C(1)-C(2)-F(3)  | 111.6(2) | (112.3) |
| F(1)-C(2)-F(3)  | 105.9(3) | (107.1) | F(2)-C(2)-F(3)  | 107.7(2) | (106.2) |
| S(2)-C(3)-C(31) | 110.5(2) | (108.7) | S(2)-C(3)-C(4)  | 106.8(2) | (107.6) |
| C(31)-C(3)-C(4) | 112.5(2) | (115.4) | S(1)-C(4)-C(3)  | 106.7(2) | (107.7) |
| S(1)-C(4)-C(41) | 114.1(2) | (113.7) | C(3)-C(4)-C(41) | 114.1(2) | (115.7) |

## C. NMR-Spektren

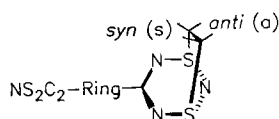
Neben der Bestimmung von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten für die Verbindungen **6**, **7** und **9** war die Erarbeitung von Strukturvorschlägen für den Pentacyclus **4**, den Tricyclus **5** und die eindeutige Zuordnung der Isomeren **8a** und **8b** von Bedeutung, da für die letzten Verbindungen keine Einkristalle erhalten wurden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** wurde durch iterative Simulation vollständig analysiert. Durch Vergleich der Verschiebungswerte  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $J$  mit den Daten der kristallographisch identifizierten *syn/anti*-Isomeren **6a** und **6b** lassen sich auch bei den anderen Verbindungen die Signale der *syn*- oder *anti*-ständigen Protonen und Methylgruppen zuordnen (Tab. 6). In die Zuordnung gehen auch Kopplungsmatrizes ein, die sich aus den iterativen Spektren-Simulationen ergaben. Auf die Berechnung des hochkomplexen Spektrums von **5** wurde verzichtet, da sich dessen Struktur bereits aus der Signallage der beiden dem Heterosystem benachbarten Protonen ergibt.

Die Verschiebungswerte lassen sich so verstehen, daß die Einführung einer Methylgruppe das Signal des geminalen Protons um mehr als 0.5 ppm nach tiefem Feld, das des räumlich benachbarten vicinalen Protons um 0.5–0.7 ppm zu hohem Feld schiebt. Ausgehend von der plausiblen Vermutung, in der Stammverbindung **9** stünden die Protonen weitestgehend gestaffelt, darf man aus dem Vergleich der vicinalen Kopplungskonstanten schließen, daß die Substituenten an der C–C-Bindung im NS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Fünfring in den Verbindungen **4**, **6**, **7** und **8** um 10–20°C weiter auseinander gedreht sind.

Die Struktur von **4** wurde nur aus den NMR-Spektren erschlossen. Ein früher von uns vorgeschlagener Algorithmus, der aus den 2-D-Korrelationssignalen automatisch die Konstitution ableitet<sup>18</sup>, versagte, da <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> und <sup>n</sup>J<sub>HH</sub> ( $n > 3$ ) in **4** nicht mehr hinreichend unterschieden werden können. Einerseits fehlen einige Kopplungen <sup>3</sup>J, da die entsprechenden Diederwinkel nahe 90° sind, andererseits erzeugt das starre Gerüst relativ große W-, Allyl- und Homoallyl-kopplungen. Daher läßt sich die Korrelationsmatrix (Tab. 7), die sich aus den Korrelationsspektren und der iterativen Simulation des Protonenspektrums ableiten läßt,

Tab. 6. <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungswerte δ und Kopplungskonstanten J [Hz] der Protonen in den Verbindungen 4–9



| Verbindung<br>(Solvens)        | δ                |                  | <sup>3</sup> J                             |                                            |                               |                               | <sup>2</sup> J                  |                                 |                               |       |
|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------|
|                                | CH <sub>3a</sub> | CH <sub>3s</sub> | H <sub>a</sub>                             | H <sub>s</sub>                             | H <sub>a</sub> H <sub>s</sub> | H <sub>a</sub> H <sub>a</sub> | H <sub>s</sub> CH <sub>3s</sub> | H <sub>s</sub> CH <sub>3a</sub> | H <sub>a</sub> H <sub>s</sub> |       |
| <b>6a</b> (CDCl <sub>3</sub> ) | 1.237            | —                | —                                          | 4.933                                      | —                             | —                             | 7.2                             | —                               | 7.7                           | —     |
| <b>6b</b> (CDCl <sub>3</sub> ) | —                | 1.672            | 3.717                                      | —                                          | —                             | 10.5                          | —                               | 7.2                             | —                             | —     |
| <b>7</b> (CDCl <sub>3</sub> )  | 1.346            | 1.833            | 3.364                                      | 4.364                                      | 5.4                           | —                             | —                               | 7.0                             | 7.3                           | —     |
| <b>8a</b> (CDCl <sub>3</sub> ) | 1.276            | —                | 2.834                                      | 4.576 <sup>a)</sup><br>5.115 <sup>b)</sup> | 3.8                           | —                             | 7.0                             | —                               | 7.4                           | -12.7 |
| <b>8b</b> (CDCl <sub>3</sub> ) | —                | 1.928            | 3.513 <sup>a)</sup><br>3.885 <sup>b)</sup> | 3.873                                      | 5.9                           | 10.3                          | —                               | 7.0                             | —                             | -12.6 |
| <b>9</b> (CD <sub>3</sub> CN)  | —                | —                | 3.335                                      | 4.556                                      | 4.3                           | 11.5                          | 7.7                             | —                               | —                             | -12.6 |
| <b>4</b> (CDCl <sub>3</sub> )  | —                | —                | —                                          | 4.670                                      | —                             | —                             | 5.8                             | —                               | —                             | —     |
| <b>5</b> (CD <sub>3</sub> CN)  | —                | —                | —                                          | 4.655                                      | —                             | —                             | ⊖                               | —                               | —                             | —     |

<sup>a)</sup> Methylen-H. — <sup>b)</sup> Methin-H. — <sup>c)</sup> Nicht bestimmt.

nicht in eine chemisch sinnvolle Struktur umsetzen. Der Vergleich mit tabellierten δ- und J-Werten sowie die Abschätzung von Diederwinkeln<sup>19)</sup> ergibt jedoch die Struktur **B**.

Die so zugeordneten Verschiebungswerte stimmen hinreichend mit den für das *endo*-Cyclopentadiendimere ermittelten<sup>20)</sup> überein. Der Fünfring ist auch deshalb als *endo*-ständig anzusehen, weil W-Kopplungen zwischen H5 und H7 und H11 fehlen und weil H5 mit H6 und H7 mit H8 Kopplungen von ca. 5 Hz haben, was mit einem am Modell abgeschätzten Diederwinkel um 30° zu vereinbaren ist. Der Heterocyclus dagegen steht *exo*, so daß H3 und H4

mit ihren Nachbarn H6 und H8 Diederwinkel von etwa 90° einschließen und daher nicht beobachtbar mit diesen koppeln. H3 und H4 zeigen außerdem je eine W-Kopplung zu H12, was unverständlich wäre, wenn sie in *exo*-Position ständen. Die Verschiebungswerte von H3 und H4 sowie die Kopplungskonstante <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> (vgl. Tab. 7) legen nahe, daß diese Protonen *syn*, das carbocyclische System demzufolge *anti* zum Heterosechtring stehen.

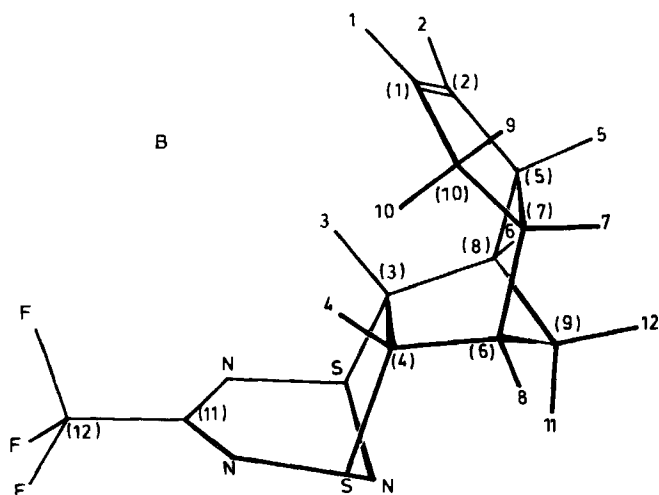
Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind in Tab. 8 zusammengestellt. Da für das Isomerengemisch **8a/8b** keine C,H-Korrelation aufgenommen wurde, sind vier Zuordnungen paarweise aus-

Tab. 7. Korrelationsmatrix. <sup>1</sup>H-Verschiebungswerte δ (unterstrichen) und H-H-Kopplungskonstanten in Hz<sup>a)</sup>

| C  |    | 1            | 2            | 3            | 4            | 5            | 6            | 7            | 8            | 9            | 10           |              |              |
|----|----|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| H  |    | 1            | 2            | 3            | 4            | 5            | 8            | 7            | 6            | 11           | 12           | 9            | 10           |
| 1  | 1  | <u>5.930</u> | 5.6          |              |              | -2.5         |              |              |              |              |              | 2.2          | 2.2          |
| 2  | 2  |              | <u>5.655</u> |              |              | 2.2          |              |              |              |              |              | -2.2         | -2.2         |
| 3  | 3  |              |              | <u>4.670</u> | 5.8          |              |              |              |              | 1.8          |              |              |              |
| 4  | 4  |              |              |              | <u>4.655</u> |              |              |              |              | 1.8          |              |              |              |
| 5  | 5  |              |              |              |              | <u>3.170</u> |              | 10.4         | 5.4          |              |              | 2.2          | 3.3          |
| 6  | 8  |              |              |              |              |              | <u>2.535</u> | 4.9          | 1.5          | 2.5          | 1.0          |              |              |
| 7  | 7  |              |              |              |              |              |              | <u>2.560</u> |              |              |              | 9.5          | 3.3          |
| 8  | 6  |              |              |              |              |              |              |              | <u>2.745</u> |              |              |              |              |
| 9  | 11 |              |              |              |              |              |              |              |              | <u>1.930</u> | -11.2        |              |              |
|    | 12 |              |              |              |              |              |              |              |              |              | <u>1.240</u> |              |              |
| 10 | 9  |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              | <u>2.440</u> | -18.4        |
|    | 10 |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              |              | <u>2.350</u> |

<sup>a)</sup> Die Korrelationsmatrix gibt an, welches Proton mit welchem Kohlenstoffatom durch <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>-Kopplungen (aus einem Heterokorrelationspektrum, ohne Angabe des Wertes von <sup>1</sup>J<sub>CH</sub>) und welche Protonen untereinander durch <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> (aus einem Homokorrelationspektrum) verknüpft sind. Die Größe von <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> wurde durch Spektrensimulation bestimmt.

tauschbar. Von **6b** konnte kein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter bestätigen die oben ausgeführten Strukturvorstellungen.



Tab. 8.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungswerte  $\delta$  (jeweils obere Zeile) und Kopplungskonstanten  $J$  in Hz (zweite und folgende Zeilen) der C-Atome in 4–9

| Verbindung<br>(Solvens) | C12                  | C11                  | C4 <sup>a)</sup>    | C3                  | CH <sub>3a</sub> | CH <sub>3s</sub> |       |      |
|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|-------|------|
| 6a (CDCl <sub>3</sub> ) | 117.23               | 152.63               | 79.88               | 79.88               | 11.68            |                  |       |      |
|                         | 280.5                | 35.9                 | 148.0               | 148.0               | 130.9            |                  |       |      |
| 7 (CDCl <sub>3</sub> )  | 117.18               | 153.87               | 81.37 <sup>b)</sup> | 85.19 <sup>c)</sup> | 11.82            | 17.60            |       |      |
|                         | 280.6                | 35.9                 | 148.2               | 142.1               | 131.3            | 130.3            |       |      |
| 8a (CDCl <sub>3</sub> ) | 117.29 <sup>d)</sup> | 153.45 <sup>e)</sup> | 78.3 <sup>d)</sup>  | 68.35 <sup>e)</sup> | 12.74            |                  |       |      |
|                         | 280.0                | 35.8                 |                     | 146.6               | 132.7            |                  |       |      |
| 8b (CDCl <sub>3</sub> ) | 117.25 <sup>d)</sup> | 154.87 <sup>e)</sup> | 79.32 <sup>d)</sup> | 70.70 <sup>e)</sup> |                  | 18.36            |       |      |
|                         | 281.3                | 35.8                 | 143.3               | 146.0               |                  | 130.0            |       |      |
| 9 (CD <sub>3</sub> CN)  | 118.75               | 154.41               | 66.15               | 66.15               |                  |                  |       |      |
|                         | 279.8                | 35.1                 | 149.5               | 149.5               |                  |                  |       |      |
| 4 (CDCl <sub>3</sub> )  | 117.5                | 153.5                | 86                  | 83.5                |                  |                  |       |      |
|                         | 279.8                | 35.6                 | 4.6                 | 4.6                 |                  |                  |       |      |
| 5 (CD <sub>3</sub> CN)  | 118.52               | 153.11               | 86.30               | 86.30               |                  |                  |       |      |
|                         | 279.8                | 35.6                 | 4.6                 | 4.6                 |                  |                  |       |      |
|                         | C1                   | C2                   | C5                  | C6                  | C7               | C8               | C9    | C10  |
| 4                       | 134                  | 130                  | 53                  | 42.5                | 42               | 41               | 36    | 31.5 |
| 5                       |                      |                      |                     | 31.33               |                  | 31.33            | 26.22 |      |

<sup>a)</sup> Die Numerierung entspricht der Signalreihenfolge im Spektrum von **4**. – <sup>b)</sup> C4 trägt CH<sub>3s</sub>. – <sup>c)</sup> C3 trägt CH<sub>3a</sub>. – <sup>d), e), f), g)</sup> Die Zuordnung kann paarweise vertauscht werden.

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

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen Ethen, Propen, *cis*- und *trans*-2-Buten, Cyclopenten, Dicyclopentadien sowie Ph<sub>3</sub>Sb sind käuflich, CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde nach Literaturvorschrift<sup>13,16)</sup> dargestellt. Alle

Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer 180 bzw. 325, Nicolet-DX-5-FT, Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten. – <sup>1</sup>H; <sup>19</sup>F; <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP80 SY, Bruker AC80, Bruker AM250, Bruker WH360, 10–30proz. Lösungen in CDCl<sub>3</sub> oder CD<sub>3</sub>CN, TMS bzw. CFCl<sub>3</sub> int. Stand. – MS: Varian MAT CH-5 bzw. MAT CH-7A und Finnigan MAT 8230 System, EI (70 eV) und FI. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

**5-(Trifluormethyl)-1λ<sup>2</sup>,3λ<sup>4</sup>,2,4,6-dithiatriazin (2):** Zu einer Lösung von 1–2.5 g (3.9–9.7 mmol) CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in ca. 25 ml CCl<sub>4</sub> wurde nach Abkühlen auf 0°C unter Rühren schnell die äquimolare Menge Ph<sub>3</sub>Sb in ca. 15 ml CCl<sub>4</sub> gegeben, wobei sofort ein rotbraunes Pulver ausfiel. Dieses konnte durch sofortiges Abfiltrieren unter N<sub>2</sub> und Trocknen i. Vak. isoliert werden. Die Ausbeuten lagen jeweils zwischen 85 und 95% **2**, Schmp. 93°C (Zers.). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1670 cm<sup>-1</sup> w, 1575 w, 1505 w, 1450 s, 1385 m, 1375 m, 1305 w, 1220 vw, 1200 vs, 1140 vs, 1020 w, 1000 w, 950 m, 910 s, 785 s, 775 s, 750 vw, 735 m, 725 s, 675 s, 565 m, 540 m, 500 m, 445 s, 405 s, 355 m. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub>  $\delta$  = -74.76 (s). – MS (EI):  $m/z$  (%) = 187 (21) [M<sup>+</sup>], 173 (4) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 127 (3) [CF<sub>3</sub>CNS<sup>+</sup>], 92 (21) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 78 (11) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 76 (12) [CF<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>], 69 (30) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 46 (100) [NS<sup>+</sup>], 32 (11) [S<sup>+</sup>]. – MS (FI):  $m/z$  (%) = 187 (100) [M<sup>+</sup>], 173 (51) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 133 (3), 127 (2) [CF<sub>3</sub>CNS<sup>+</sup>], 76 (2) [CF<sub>2</sub>CN<sup>+</sup>], 69 (3) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>]. C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (187.2) Ber. C 12.8 N 22.5 Gef. C 12.9 N 22.3

**Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4 und 5:** Zu 300–400 mg (1.6–2.1 mmol) **2** in 20 ml CCl<sub>4</sub> wurden unter Rühren äquimolare Mengen Cyclopenten bzw. Dicyclopentadien in 10 ml CCl<sub>4</sub> getropft. Nach kurzer Zeit war das wenig lösliche **2** vollständig umgesetzt und eine klare hellgelbe bzw. hellrote Lösung wurde erhalten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. blieb das Produkt zurück, das mit wenig CCl<sub>4</sub> bei -15°C gewaschen wurde.

**5-(Trifluormethyl)-3λ<sup>4</sup>,7λ<sup>4</sup>-dithia-4,6,16-triazapentacyclo[7.5.1.1.3<sup>7</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>10,14</sup>]hexadeca-3(16),4,6,11-tetraen (4a):** Ausb. 73.5%, Schmp. 169°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2920 cm<sup>-1</sup> w, 2880 vw, 2840 vw, 1530 vw, 1455 s, 1370 w, 1320 w, 1305 w, 1290 w, 1270 m, 1235 w, 1175 vs, 1130 vs, 1070 w, 940 w, 910 vw, 870 vw, 795 m, 770 s, 760 m, 745 s, 720 s, 700 w, 690 vw, 560 w, 550 m, 510 m, 480 vw, 450 vw, 400 w, 390 m, 365 m. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub>  $\delta$  = -76.24 (s). – MS (EI):  $m/z$  (%) 319 (1) [M<sup>+</sup>], 273 (0.6) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>SC<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>], 98 (8) [SC<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 92 (20) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 78 (17) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 69 (15) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 67 (35) [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 66 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 65 (29) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 64 (8) [C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>], 51 (11) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>], 46 (63) [NS<sup>+</sup>], 39 (42) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>]. – MS (FI):  $m/z$  (%) = 319 (100) [M<sup>+</sup>], 187 (49) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 173 (8) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 132 (46) [C<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (319.4) Ber. C 45.1 H 3.8 N 13.2 Gef. C 45.1 H 3.8 N 13.2

**9-(Trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,7λ<sup>4</sup>-dithia-8,10,11-triazatricyclo[5.3.1.0]-deca-1(11),7,9-trien (5a):** Ausb. 42.5%, Schmp. 143°C (Zers.). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1435 cm<sup>-1</sup> m, 1375 w, 1305 w, 1270 vw, 1180 vs, 1125 vs, 935 vw, 875 vw, 845 vw, 755 m, 770 s, 745 s, 655 vw, 615 w, 565 w, 550 m, 510 m, 495 w, 405. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub>  $\delta$  = -76.45 (s). – MS (EI):  $m/z$  (%) = 255 (2) [M<sup>+</sup>], 251 (1) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>], 187 (100) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 173 (5) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 92 (38) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 78 (11) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 69 (28) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 68 (34) [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 57 (8) [CFCN<sup>+</sup>], 53 (15) [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 46 (88) [NS<sup>+</sup>], 39 (31) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>]. – MS (FI):  $m/z$  (%) = 255 (100) [M<sup>+</sup>], 187 (30) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 68 (5) [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (255.3) Ber. C 32.9 H 3.2 N 16.5 Gef. C 33.0 H 3.3 N 16.5

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen **6**, **7**, **8** und **9**: In einer zwischenklügeligen Steckfalle mit Teflonventil wurden jeweils 400–1000 mg (2.15–5.34 mmol) **2** vorgelegt und ein geringer Überschuß des entsprechenden Alkens sowie ca. 10–15 ml SO<sub>2</sub> hinzukondensiert. Nach schnellem Erwärmen auf Raumtemp. und mindestens 24stdg. Rühren war das wenig lösliche CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub> praktisch völlig umgesetzt und eine klare, rotbraune Lösung entstanden. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. verblieb ein von bräunlichen Zersetzungsprodukten verschmutzter Feststoff. Waschen mit wenig Diethylether bei –15°C ergab jeweils ein nahezu weißes Pulver.

*cis*-6,7-Dimethyl-3-(trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**6**): Ausb. 67%, Schmp. 114°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2975 cm<sup>-1</sup> w, 2964 vw, 2935 m, 2871 vw, 1598 vw, 1558 w, 1496 s, 1481 s, 1467 s, 1442 m, sh, 1388 m, 1378 s, 1313 m, 1271 w, sh, 1204 vs, 1182 vs, 1140 vs, 1032 w, 1020 w, 997 m, 986 w, 934 w, 808 m, 797 m, 774 s, 754 s, 721 w, 710 m, 600 m, 581 m, 563 m, 542 w, 505 m, 494 s, 419 m, 395 m. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub> δ = –75.94 (s) (*syn*). –76.25 (s) (*anti*). – MS (EI): *m/z* (%) = 243 (4) [M<sup>+</sup>], 224 (1) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 201 (1) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 197 (3) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 187 (100) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 173 (2) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 141 (2) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sup>+</sup>], 127 (1) [CF<sub>3</sub>CNS<sup>+</sup>], 92 (50) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 88 (28) [SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 78 (6) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 70 (5) [NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 69 (5) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 56 (34) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 55 (20) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 46 (55) [NS<sup>+</sup>], 41 (25) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 39 (7) [C<sub>3</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>], 29 (6) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 28 (4) [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>], 27 (8) [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (243.3) Ber. C 29.6 H 3.31 S 26.4  
Gef. C 28.9 H 3.33 S 25.7

Einkristalle konnten durch Umkristallisieren aus Diethylether gewonnen werden.

*trans*-6,7-Dimethyl-3-(trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**7**): Ausb. 66%, Schmp. 100°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2993 cm<sup>-1</sup> w, 2982 w, 2965 vw, 2938 m, 2873 w, 1550 w, 1497 s, 1478 s, 1458 s, 1449 s, 1386 s, 1343 w, 1327 m, 1282 w, 1208 vs, 1174 vs, 1138 vs, 1086 m, 1059 w, 1035 w, 993 m, 982 w, sh, 935 w, 837 w, 801 s, 774 s, 752 s, 714 m, 679 w, 621 w, 565 m, sh, 554 m, 536 w, 498 s, 449 w, 430 m, 419 vw, 397 m. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub> δ = –76.10 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 243 (3) [M<sup>+</sup>], 224 (1) [CF<sub>2</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 201 (1) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 197 (2) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 187 (100) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 173 (8) [CF<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 138 (35) [S<sub>3</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 92 (35) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 88 (25) [SC<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 78 (8) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 69 (4) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 56 (10) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 55 (8) [C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 46 (33) [NS<sup>+</sup>], 41 (7) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (243.3) Ber. C 29.6 H 3.31 S 26.4  
Gef. C 29.5 H 3.30 S 26.6

Einkristalle konnten durch Umkristallisieren aus Diethylether gewonnen werden.

6-Methyl-3-(trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**8**): Ausb. 67%, Schmp. 104°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 3018 cm<sup>-1</sup> w, 2996 m, 2966 m, 2929 m, 1553 w, 1494 s, 1483 s, 1465 s, 1417 m, 1367 s, 1289 w, 1260 m, sh, 1206 vw, 1179 vs, 1141 vs, 1060 m, 1043 m, 999 m, 935 w, 891 m, 866 m, 845 m, 799 s, 774 s, 752 s, 721 w, 700 m, 615 m, 557 m, 545 m, 495 m, 474 m, 443 m, 407 m. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub> δ = –75.90 (s), –76.13 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 229 (6) [M<sup>+</sup>], 187 (100) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 92 (44) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 78 (6) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 74 (11) [SC<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 69 (5) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 46 (57) [NS<sup>+</sup>], 42 (5) [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 41 (10) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 39 (9) [C<sub>3</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>].

C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (229.2) Ber. C 26.2 H 2.64 S 28.0  
Gef. C 26.8 H 3.00 S 27.2

3-(Trifluormethyl)-1λ<sup>4</sup>,5λ<sup>4</sup>-dithia-2,4,8-triazabicyclo[3.2.1]octa-1(8),2,4-trien (**9**): Ausb. 76%, Schmp. 186°C (Zers.). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1550 cm<sup>-1</sup> w, 1489 s, 1472 s, 1451 s, 1424 s, 1407 s, 1376 s, 1192 vs, 1170 vs, 1148 vs, 1076 s, 937 w, sh, 927 s, 799 s, 750 vs, 721 m, sh, 704 s, 633 m, 567 s, 542 m, 484 s, 415 s, 399 s. – <sup>19</sup>F-NMR: CF<sub>3</sub> δ = –76.23 (s). – MS (EI): *m/z* (%) = 215 (6) [M<sup>+</sup>], 187 (100) [CF<sub>3</sub>CN<sub>3</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>], 106 (4) [S<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 92 (35) [S<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>], 78 (30) [S<sub>2</sub>N<sup>+</sup>], 69 (11) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 46 (58) [NS<sup>+</sup>].

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (215.2) Ber. C 22.3 H 1.87 S 29.8  
Gef. C 22.3 H 1.95 S 30.2

CAS-Registry-Nummern

**1**: 93862-14-7 / **2**: 95095-38-8 / **4a**: 129812-15-3 / **5a**: 129832-97-9 / **6a**: 129812-16-4 / **6b**: 129832-98-0 / **7**: 129893-54-5 / **8a**: 129812-17-5 / **8b**: 129812-18-6 / **9**: 129812-19-7 / *cis*-2-Buten: 590-18-1 / *trans*-2-Buten: 624-64-6 / Propen: 115-07-1 / Ethen: 74-85-1 / Dicyclopentadien: 1755-01-7 / Cyclopenten: 142-29-0

- M. Becke-Goehring, D. Schläfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356** (1968) 234.
- <sup>2a)</sup>A. M. Griffin, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 895. – <sup>2b)</sup>G. Ertl, J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420** (1976) 155.
- T. Yamabe, K. Tanaka, A. Tachibana, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 767.
- <sup>4a)</sup>M. R. Brinkman, C. W. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1550. – <sup>4b)</sup>W. L. Mock, I. Mehrotra, *J. Chem. Soc.* **1976**, 123.
- H. Koenig, R. T. Oakley, A. W. Cordes, M. C. Noble, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 1185.
- S. W. Liblong, R. T. Oakley, A. W. Cordes, M. C. Noble, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 2062.
- N. Burford, T. Chivers, A. W. Cordes, W.-G. Laidlaw, M. C. Noble, R. T. Oakley, P. N. Swepston, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1282.
- N. Burford, T. Chivers, R. T. Oakley, T. Oswald, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 712.
- H. W. Roesky, J. Lucas, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1583.
- <sup>10a)</sup>R. T. Boeré, C. L. French, R. T. Oakley, A. W. Cordes, J. A. J. Privett, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7710. – <sup>10b)</sup>A. W. Cordes, S. L. Craig, J. A. J. Privett, R. T. Oakley, R. T. Boeré, *Acta Cryst., Sect. C*, **42** (1986) 508.
- T. Chivers, F. Edelmann, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, O. Treu, jr., M. Trsic, *Inorg. Chem.* **25** (1980) 2119.
- R. E. Hoffmeyer, W.-T. Chan, J. D. Goddard, R. T. Oakley, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 2279.
- H. U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1389.
- 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.
- E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, T. Paust, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2123.
- Vgl. dazu Abb. 4 in: R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1881, es müssen lediglich die Kombinationen n<sub>+</sub> und n<sub>-</sub> durch π und π\* ersetzt werden.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54712, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- W. Offermann, W. Kuhn, J. Stelten, D. Leibfritz, G. v. Kiedrowski, L. F. Tietze, *Tetrahedron* **42** (1986) 2215.
- E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, T. Clerc, *Tabellen zur Strukturauflösung organischer Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- R. G. Foster, M. C. McIvor, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 188; K. Nagakawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 2391 (1977).
- QCPE-Programm 464.

[171/90]