

Fluorthiatriazine

Eberhard Fischer^a, Eveline Jaudas-Prezel^b, Roberto Maggiulli^c, Rüdiger Mews^{*c}, Heinz Oberhammer^b, Rainer Paape^d und Wolf-Dieter Stohrer^{*d}

Fachbereich Chemie der Universität Rostock^a,
Buchbinderstraße 9, O-2500 Rostock

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

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen^c,
Leobenerstraße, W-2800 Bremen 33

Institut für Organische Chemie der Universität Bremen^d,
Leobenerstraße, W-2800 Bremen 33

Eingegangen am 3. Dezember 1990

Key Words: 1 λ^4 ,2,4,6-Thiatriazines, preparation, structures / 1 λ^4 ,2,4,6-Thiatriazinium cations / Calculations, MNDO

Fluorthiatriazines

From the reaction of (ClCN)₂(ClSN) (**1**) with AgAsF₆ in liquid SO₂ (ClCN)₂(SN)[⊕]AsF₆[⊖] (**2**) is obtained in quantitative yield. With CsF **2** gives (ClCN)₂(FSN) (**3**), which slowly dismutates at room temperature to form (ClCN)(FCN)(FSN) (**4**) and **1**. Fluorination of **1** with SbF₃ yields (FCN)₂(FSN) (**5**). With AsF₅ **5** forms the salt (FCN)₂(SN)[⊕]AsF₆[⊖] (**6**). The cation of **6** is trans-

formed by NOCl or CsBr into the corresponding neutral derivatives (FCN)₂(ClSN) (**7**) and (FCN)₂(BrSN) (**8**), respectively. The gas-phase structure of **5** was determined by electron diffraction. The influence of the different exocyclic substituents on the bond properties in this ring system is explained by means of MNDO calculations.

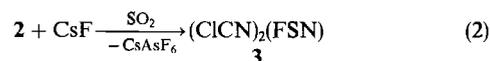
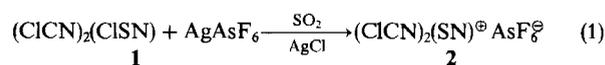
Substituierte 1,3,5-Triazine (RCN)₃ und auch 1 λ^4 ,2,4,6-Thiatriazine (RCN)₂(R'SN) besitzen eine gewisse Bedeutung in der Wirkstoffchemie^{1,2}; über die erst in letzter Zeit etwas eingehender untersuchten Dithiatriazine (RCN)(R'SN)₂ ist relativ wenig bekannt³⁻⁶. Die Zahl der bisher isolierten stabilen Trithiatriazine (RSN)₃ [R = Cl⁷, F⁸, ON(CF₃)₂⁹] ist sehr klein. Ihrer interessanten Struktur- und Bindungsverhältnisse wegen haben sie eine gewisse Beachtung gefunden: als Ausgangsverbindung für die Synthesen acyclischer und cyclischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen¹⁰⁻¹²; zur Einführung von Thiazyl-Liganden in die Übergangsmetallchemie ist besonders das (NSCl)₃ eingesetzt worden^{13,14}. Voraussetzung für die Eignung als Synthesereagens in der hier beschriebenen Art ist die relativ leichte Spaltbarkeit des Trithiatriazin-Gerüsts. Der graduelle Ersatz von Schwefel-Atomen durch Kohlenstoff-Atome in diesen Heterocyclen führt zu einer Erhöhung der Stabilität: während bereits bei Raumtemperatur geringe Mengen NSCl im Gleichgewicht mit (NSCl)₃ vorliegen¹⁵, zerfällt (ClCN)₃ nennenswert erst weit über seinen Siedepunkt (194 °C)¹⁶. Ziel unserer Arbeiten ist es zu untersuchen, welchen Einfluß der Ersatz von Schwefel durch Kohlenstoff auf Struktur- und Bindungsverhältnisse, auf Stabilität und Reaktivität der Triazin-Systeme hat. Besonders attraktiv erschienen uns die einfachsten Vertreter dieser Verbindungsklassen, die Trihalogen-Derivate. In der Reihe der Trichlor-Derivate sind das 1,3,5-Trichlor-2,4,6-triazin¹⁷, das 1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazin¹⁸ und das 1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,5 λ^4 ,2,4,6-trithiatriazin⁷ seit längerer Zeit bekannt. Vor kurzem konnte das fehlende Glied in dieser Reihe, das 1,3,5-Trichlor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6-dithiatriazin, durch Umsetzung von (NSCl)₃ mit ClCN bei Raumtemperatur erhalten werden¹⁹. Von den entsprechenden Fluor-Derivaten sind bisher nur (NSF)₃⁸ und (NCF)₃²⁰ sowie die gemischten Fluor-halogen-1,3,5-triazine isoliert worden²⁰. Gleichfalls bekannt sind 2,4,6-Tribrom²¹ und 2,4,6-Triiod-1,3,5-triazin²².

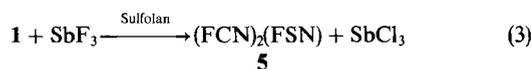
In den vorliegenden Arbeiten berichten wir über die Synthesen von Fluor-, Chlorfluor- und Bromfluorthiatriazinen, über die Strukturbestimmung von (FCN)₂(FSN) sowie über die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen an (FCN)₂(XSN) (X = F, Cl, Br) und (FCN)(SN)[⊕].

Ergebnisse und Diskussion

A. Synthesewege zu Fluorthiatriazinen

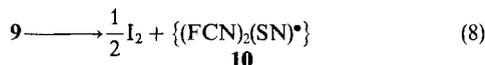
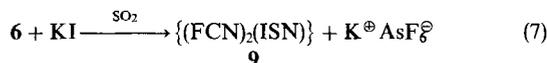
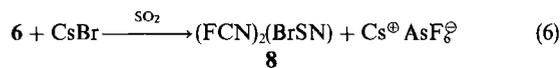
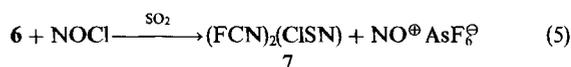
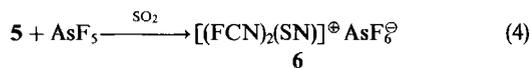
Durch nucleophilen Ersatz der ringgebundenen Chlor-Substituenten in (ClCN)₂(ClSN) (**1**) mit Hilfe geeigneter Fluorierungs-Agentien sollten Fluor-Derivate dieses Ringsystems zugänglich sein. Für die Metathese kommen vor allem Alkalifluoride, Silberfluoride, SbF₃ etc. in Frage. Die Substitution selbst ist nach einem S_N1- oder S_N2-Mechanismus denkbar. Der gezielte Austausch eines einzelnen Chlor-Substituenten wird bei einer durch Lewis-Säuren unterstützten S_N1-Führung erwartet. Wie z.B. am (PhCN)₂(SN)[⊕]PF₆[⊖] gezeigt²³, ist das für einen S_N1-Ablauf als Primärprodukt geforderte Kation – zumindest bei Phenyl-Substituenten – stabil. Wir wählten für die Erzeugung des Dichlorthiatriazinium-hexafluoroarsenats die „Silber-Salz-Methode“, die Halogenid-Abstraktion mit Hilfe von AgAsF₆; in einem zweiten Schritt sollte F[⊖] an das kationische Schwefel-Zentrum addiert werden:





Die Addition von F^\ominus an das Kation von **2** führt primär zu dem gewünschten Monofluor-Derivat **3**, das jedoch nicht stabil ist. Beim Stehenlassen tritt z. T. Dismutierung zur Difluor-Verbindung **4** und **1** ein; der Mechanismus dieser Reaktion ist ungeklärt. Stabil ist eine reine Fluor-Verbindung **5**, die aus der Umsetzung von **1** mit SbF_3 in Sulfolan bei 80°C in etwa 50proz. Ausbeute erhalten wird. **5** ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. $77-78^\circ\text{C}$ (extrapol.), die sich unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemperatur unzersetzt aufbewahren läßt.

Auch das Perfluor-Derivat agiert als Halogenid-Ionen-Donor gegenüber Lewis-Säuren. Mit AsF_5 wird in quantitativer Ausbeute das Hexafluoroarsenat **6** gebildet. Das ^{19}F -NMR-Spektrum liefert den eindeutigen Beweis dafür, daß die Schwefel-Fluor-Bindung gespalten wird.



Mit NOCl bzw. CsBr läßt sich das Salz **6** in die stabilen Neutralverbindungen **7** und **8** mit Schwefel-gebundenem Chlor bzw. Brom überführen. **7** und **8** zeigen keine Neigung zum intra- oder intermolekularen Halogen-Austausch. $\text{S}^{\text{IV}}\text{Br}$ -Derivate sind im allgemeinen außerordentlich instabil, die Ausbildung einer relativ stabilen S-Br-Bindung in diesem Ringsystem ist bemerkenswert. (Bei Raumtemperatur zersetzt sich **8** langsam.) Aus der Literatur ist mit dem $(\text{PhCN})_2(\text{ISN})$ sogar ein SI-Derivat bekannt, dessen Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde²⁴. **9** ist jedoch nicht stabil und zerfällt unter Bildung von I_2 ; das daneben erwartete **10** konnte jedoch nicht isoliert werden, es geht Folgereaktionen ein.

B. Spektroskopische Untersuchungen an Fluorthiatriazinen

Zweifelsfrei charakterisieren lassen sich die Fluorthiatriazine durch ^{19}F -NMR-, IR- und Massenspektren.

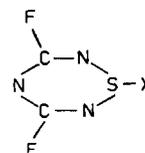
In den ^{19}F -NMR-Spektren (s. Tab. 1) zeigen die chemischen Verschiebungen sowohl der CF- als auch der SF-Gruppen eine eindeutige Abhängigkeit von den Kosubstituenten. Während in allen Fällen die CF-Signale als breite

Singulets ohne Feinstruktur auftreten, sind die SF-Signale in **5** zum Triplet ($^3J = 25.45 \text{ Hz}$) und in **4** zum Dublett ($^3J = 25.83 \text{ Hz}$) aufgespalten. Die IR-Spektren der Verbindungen **5**, **7** und **8** sind in Tab. 2 aufgeführt. Sie sind einander sehr ähnlich; zuordnen lassen sich die Banden bei $\tilde{\nu} = 687 \text{ cm}^{-1}$ in **5** und 463 cm^{-1} in **7** der S-F- bzw. S-Cl-Valenzschwingung. Die S-Br-Bande **8** liegt bei $\tilde{\nu} = 370 \text{ cm}^{-1}$. **3** und **4** konnten nicht in reiner Form isoliert werden; die IR-Spektren der Gemische zeigen große Ähnlichkeit mit den in Tab. 2 aufgeführten, die charakteristische S-F-Bande wird bei $\tilde{\nu} = 670 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Bemerkenswerte Unterschiede zeigen die Massenspektren der SF-Thiatriazine im Vergleich zu den SCl- und SBr-Derivaten. Während bei den ersteren in allen Fällen das Molekül-Ion mit relativ hoher Intensität auftritt (verglichen mit $[\text{M}^+ - \text{F}]$), wird bei den letzteren als Bruchstück höchster Masse lediglich $[\text{M}^+ - \text{X}]$ beobachtet.

Tab. 1. ^{19}F -NMR-Daten der Fluorthiatriazine

	$\delta(\text{SF})$	$\delta(\text{CF})$	$J(\text{F,F}) [\text{Hz}]$
$\text{N}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{SF}$ (5)	44.25	-15.05	25.45
$\text{N}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{SCL}$ (7)	—	-11.84	—
$\text{N}_3\text{C}_2\text{F}_2\text{SBr}$ (8)	—	-11.12	—
$\text{N}_3\text{C}_2\text{FCISF}$ (4)	46.4	-16.5	25.83
$\text{N}_3\text{C}_2\text{Cl}_2\text{SF}$ (3)	47.6	—	—

Tab. 2. IR-Daten der Difluorthiatriazine [cm^{-1}]



SX = S-F (5)	S-Cl (7)	S-Br (8)	
1713 w	1682 w		} V _{Ring}
1644 m	1628 w		
1590 vs	1588 vs	1580 vs	
1555 m, sh	1555 s	1532 w	
1535 w			
1460 vs	1447 vs	1443 vs	
1416 s	1410 vs	1410 vs	
1379 m	1360 vw		
1345 m	1335 w	1333 w	
1086 s	1088 m	1086 m	
	1059 w	1055 w	
949 w			} V _{SF}
856 m	855 w	851 m	
797 m	781 m	777 m	
787 m			
687 vs			
664 s	642 m	637 m	
604 vw			
542 w	517 w	515 vw	} V _{SCL}
	463 s		
463 w		463 w	} V _{SBr}
		432 m	
		403 w	
		376 m	

C. Strukturuntersuchung an 1,3,5-Trifluor-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazin (5)

Die Gasphasenstruktur von **5** wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung ermittelt. Aus der Radialverteilungsfunktion (Abb. 1) ergibt sich für **5** ein vorläufiges Molekülmodell, in dem das S-Atom aus der Ebene der C- und N-Atome herausragt und die S–F-Bindung in axiale Richtung zeigt. Im anschließenden least-squares-Verfahren wurden die molekularen Intensitäten (s. Exp. Teil, Abb. 2) mit einer diagonalen Gewichtsmatrix modifiziert und die Streuamplituden und -phasen von Haase²⁵ verwendet. Dabei wurde C_s -Symmetrie mit planarer Anordnung der C- und N-Atome angenommen. Da die C–N- (C1–N1 und C1–N2) und C–F-Bindungslängen sehr ähnlich sind, führt der Versuch, diese getrennt zu bestimmen, wegen sehr hoher Korrelationen zwischen Abständen und Schwingungsamplituden zu Fehlergrenzen, die größer sind als die Unterschiede zwischen diesen Bindungslängen. Andererseits deutet der kleine Wert für die C–N-Schwingungsamplitude [0.030(6) Å] darauf hin, daß dieser Unterschied zwischen den beiden Bindungslängen gering sein muß. Der C–F-Abstand wurde daher auf dem für (FCN)₃ bestimmten Wert (1.311 Å) festgehalten und in verschiedenen Verfeinerungen um ± 0.005 Å verändert, um den systematischen Einfluß dieser Annahme auf den C–N-Abstand abzuschätzen. Obwohl MNDO-Rechnungen (siehe unten) unterschiedliche C–N-Bindungslängen (C1–N1 kürzer C1–N2) vorhersagen, wurden diese im abschließenden least-squares-Verfahren gleichgesetzt, da der Unterschied nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden konnte. Aus Tab. 3 sind die Annahmen für die Schwingungsamplituden ersichtlich. Im Verlauf der Strukturbestimmung ergaben sich für die N–C–F-Winkel N1–C1–F2- und N2–C1–F2 innerhalb der Standardabweichungen übereinstimmende Werte. Sie wurden daher

in der endgültigen Verfeinerung gleichgesetzt. Die Ergebnisse für 1,3,5-Trifluor-1 λ^4 ,2,4,6-thiatriazin sind in Tab. 3 angegeben.

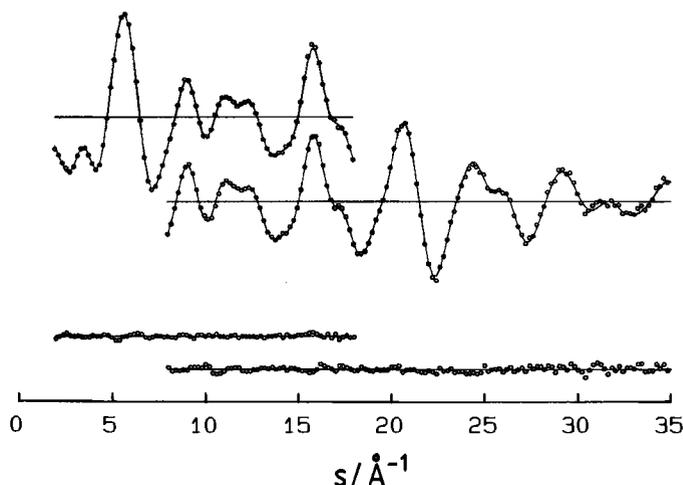


Abb. 2. Experimentelle (Punkte) und berechnete (Linie) molekulare Intensitätsfunktion für **5** und Differenzen

Tab. 3. Ergebnisse der Strukturanalyse für 1,3,5-Trifluor-thiatriazin (**5**)^{a)}

Geometrische Parameter			
(C–N) _{mittel}	1.315(6)	S–N–C ^{c)}	115.0(9)
S–N	1.592(7)	N–C–N ^{c)}	131.2(12)
C–F ^{b)}	1.311[5]	N–S–F	99.9(31)
S–F	1.633(14)	N1–S–N3/N1–C1–N2–C2 ^{d)}	16.4(9)
C–N–C	114.6(17)	δ (C1–N1–S–N3) ^{c,e)}	17.9(10)
N–S–N	109.8(17)	δ (N2–C1–N1–S) ^{c,e)}	10.3(6)

Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden					
C–F	1.31	0.045 ^{g)}	N1...C2	2.74	} 0.111(32)
C–N	1.32	0.030(6)	S...N2	2.90	
S–N	1.60	0.047(7)	C1...F1	3.11	} 0.145(45)
S–F	1.63	0.050 ^{g)}	C1...F3	3.38	
C1...C2	2.21	} 0.051(3)	N2...F1	3.48	} 0.140 ^{h)}
N1...F2	2.22		S...F2	3.65	
N1...N2	2.40	} 0.063(4)	N1...F3	4.04	} 0.116(12)
S...C1	2.46		F1...F2	4.12	
N1...F1	2.47	} 0.060 ^{h)}	F2...F3	4.39	} 0.060 ^{h)}
N1...F3	2.61				

^{a)} r_s -Werte in Å und Grad; Fehlergrenzen sind 3 σ -Werte und enthalten eventuelle systematische Fehler. Die Atombezeichnungen sind in Abb. 1 angegeben. – ^{b)} Nicht verfeinert, innerhalb der in eckiger Klammer angegebenen Grenzen verändert (siehe Text). – ^{c)} Abhängiger Parameter. ^{d)} Winkel zwischen der N1–S–N3-Ebene und der Ebene N1–C1–N2–C2. – ^{e)} Diederwinkel. – ^{f)} Nicht verfeinert.

D. Bindungsverhältnisse in 1 λ^4 ,2,4,6-Thiatriazinen

Für verschiedene S-gebundene Liganden X (X = H, F, Cl, Br) wurden MNDO-Totaloptimierungen durchgeführt. Die Ergebnisse reproduzieren durchweg die für X = F experimentell gefundene axialständige Anordnung. Die Energieunterschiede ΔE zu den teiloptimierten Strukturen mit erzwungenem äquatorialständigen Liganden zeigen eine Ab-

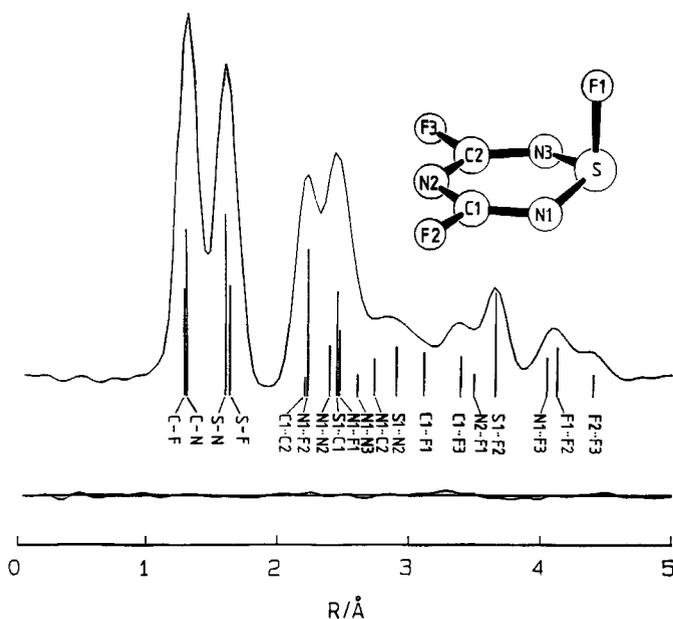
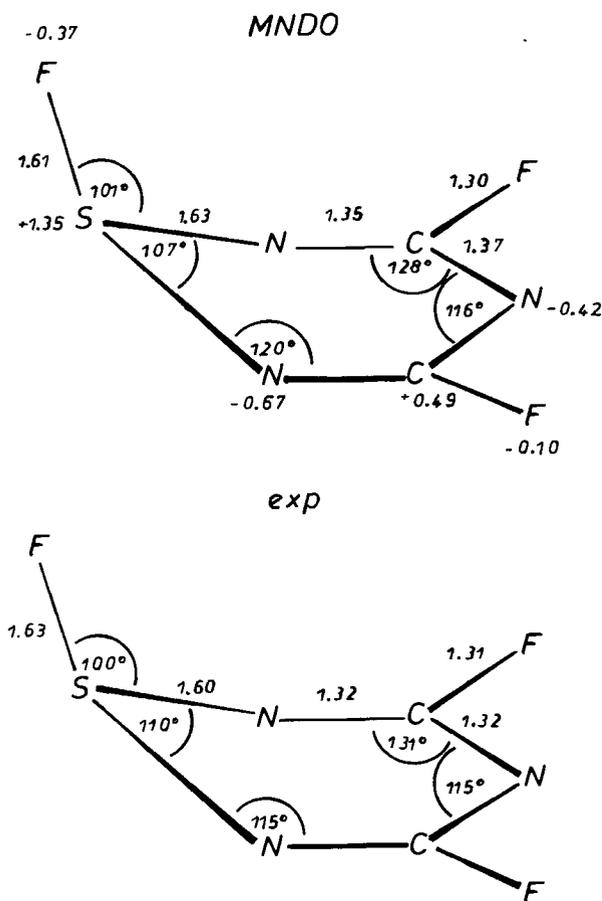


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für **5** und Differenzkurve; die Lage der interatomaren Abstände ist durch Striche angezeigt

hängigkeit von der Elektronegativität ($X = \text{H}$, $\Delta E = 39.2$ kcal/mol; $X = \text{F}$, $\Delta E = 59.3$ kcal/mol; $X = \text{Cl}$, $\Delta E = 40.0$ kcal/mol; $X = \text{Br}$; $\Delta E = 39.2$ kcal/mol). Der besonders große Energieunterschied für $X = \text{F}$ ist ein Hinweis darauf, daß nicht nur die Antiaromatizität des cyclischen $8-\pi$ -Elektronensystems bei der äquatorialen Anordnung des S -gebundenen Liganden X für die geringe Stabilität dieser Anordnung verantwortlich ist, sondern daß die axiale Anordnung zumindest im Falle des elektronegativsten Liganden $X = \text{F}$ noch durch die hyperkonjugative Wechselwirkung der π -Elektronen der $\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}$ -Ebene mit dem σ^* -Orbital der $\text{S}-\text{F}$ -Bindung begünstigt wird. Im Vergleich der MNDO-berechneten Energieunterschiede ΔE ist noch zu beachten, daß im Falle der erzwungenen äquatorialen Anordnung bei den S -gebundenen Halogen-Atomen die mesomere Wechselwirkung zwischen dem $8-\pi$ -Elektronensystem und dem freien Elektronenpaar am Halogen-Atom energetisch zu Buche schlägt (zu/abnehmende mesomere Stabilisierung/Destabilisierung mit abnehmender Elektronegativität). Die Tatsache, daß die im Vergleich zur $\text{S}-\text{H}$ -Bindung für die Hyperkonjugation geeignetere $\text{S}-\text{Cl}$ - und $\text{S}-\text{Br}$ -Bindung die axiale Anordnung in der Rechnung nicht stärker stabilisieren, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß diese stärkere hyperkonjugative Stabilisierung der axialen Anordnung kompensiert wird und durch eine mesomere stabilisierende Wechselwirkung zwischen dem ein-

Schema 1

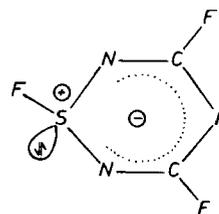


samen Elektronenpaar am Cl - bzw. Br -Atom und den unbesetzten π -Orbitalen im $8-\pi$ -Cyclus mit äquatorialen S -gebundenen Liganden, eine Stabilisierung, die für $X = \text{H}$ fehlt und für das elektronegative F -Atom sehr viel geringer ausfällt.

Zusammen mit den experimentell gefundenen Werten sind in Schema 1 die MNDO-berechneten Bindungslängen, Bindungswinkel und Ladungsverteilungen für das totaloptimierte 1,3,5-Trifluor-thiazin gezeigt.

Diese Ladungsdichten zeigen und die MNDO-berechneten Orbitale bestätigen, daß das Thiazin wie in Schema 2 gezeigt verstanden werden kann.

Schema 2



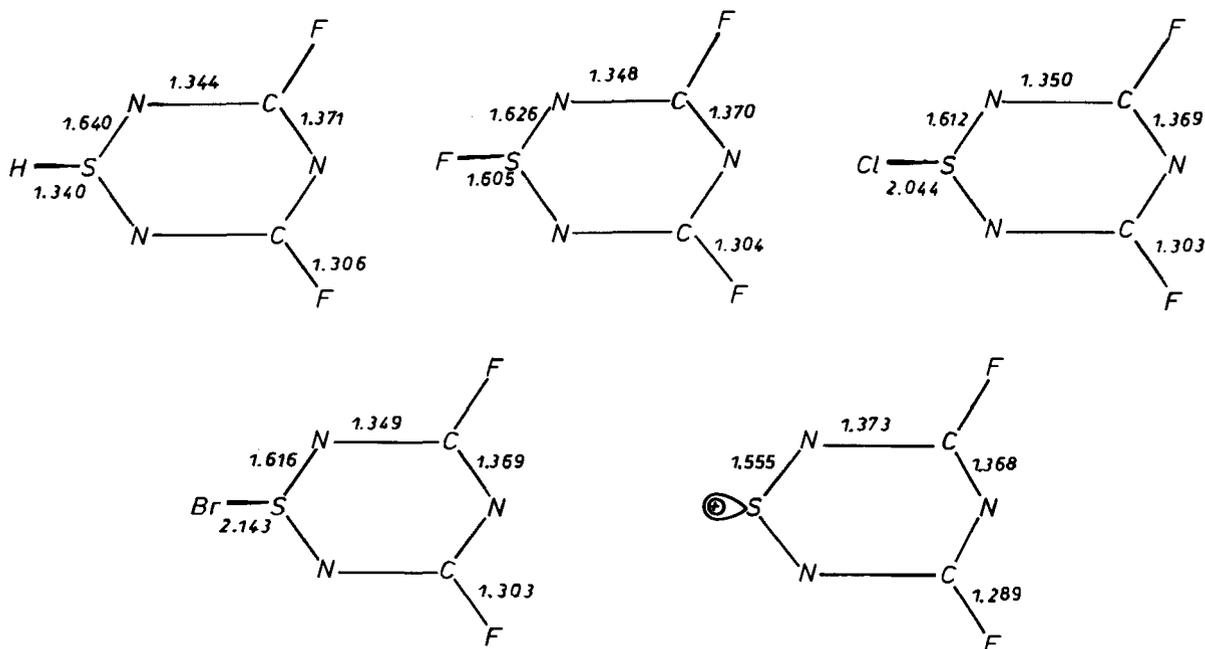
Diese Struktur fordert in Übereinstimmung mit den Rechnungen und im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen zwingend, daß die gegenüberliegenden $\text{N}-\text{C}$ -Bindungen (in deren Bereich zwei der drei besetzten π -Orbitale bindend sind) kürzer sind als die benachbarten $\text{C}-\text{N}$ -Bindungen (in deren Bereich nur eines der drei besetzten π -Orbitale bindend ist). Dieses Bild erklärt auch, warum unterschiedliche S -gebundene axialständige Liganden X auf die $\text{C}-\text{N}$ -Bindungen keinen Einfluß haben, wie die in Schema 3 aufgeführten MNDO-Bindungslängen zeigen.

Die hyperkonjugative Wechselwirkung des Orbitals σ^* der axialen Bindung $\text{S}-\text{X}$ findet hauptsächlich mit dem höchsten besetzten π -Orbital (HOMO) des Triazapentadienyl-Anions statt, einem nichtbindenden Orbital mit hohen Koeffizientendichten an den N -Atomen und sehr geringen Koeffizientendichten an den C -Atomen (Schema 4).

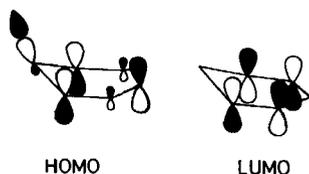
Selbst die erwartungsgemäß vergleichsweise starken Bindungsänderungen bei der Abspaltung von X^- lassen sich auf der Basis der Wechselwirkung dieses HOMO mit dem unbesetzten p -Orbital (anstelle der unbesetzten σ^* -Orbitale der Bindungen $\text{S}-\text{X}$) verstehen. Unklar allerdings ist, warum im Falle des S -gebundenen F -Atoms, dem stärksten hyperkonjugativ wirkenden σ^* , die $\text{S}-\text{N}$ -Bindung länger ist als im Falle von $X = \text{Br}$ und $X = \text{Cl}$, wiewohl diese Unterschiede nur sehr klein ausfallen.

Auf der Grundlage des Grenzorbitalmodells ist zu erwarten, daß π -Akzeptoren an den beiden C -Atomen (mit sehr kleiner Koeffizientendichte im HOMO) nur einen geringen Einfluß auf Energie und Struktur der Thiazine zeigen sollten im Gegensatz zu π -Donoren, die mit dem LUMO (mit hoher Koeffizientendichte an den beiden C -Atomen) stabilisierend wechselwirken sollten. π -Donoren sollten die beiden gegenüberliegenden $\text{C}-\text{N}$ -Bindungen dehnen, auf die benachbarten $\text{C}-\text{N}$ -Bindungen hingegen keinen merklichen Einfluß ausüben.

Schema 3



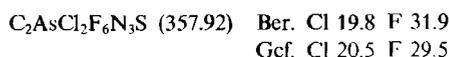
Schema 4



Experimenteller Teil

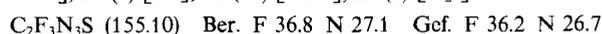
Die Ausgangsverbindungen (ClCN)₂(ClSN)¹⁸, AgAsF₆²⁶, AsF₅²⁷ und NOCl²⁸ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle Operationen erfolgten unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. – IR: Nicolet 50 DX FT-IR, als Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten (Salze) bzw. als Gase in einer 10-cm-Küvette (Neutralverbindungen). – ¹⁹F-NMR: Bruker AW 80, 10–30 proz. Lösungen in SO₂ (Salze) (CFCl₃ ext. Stand.) bzw. 10–30 proz. Lösungen in CFCl₃ (Neutralverbindungen). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

3,5-Dichlor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazinium-hexafluoroarsenat (2): In jeweils einen Schenkel einer druckfesten, zwischenschließbaren Steckfalle mit Teflon-Ventil werden 3.14 g (15.36 mmol) **1** sowie 4.56 g (15.36 mmol) AgAsF₆ gefüllt, ca. 20 ml SO₂ hinzukondensiert und von –70°C unter Rühren auf Raumtemp. erwärmt. Innerhalb von 16 h bei Raumtemp. wechselt die Farbe der Lösung von Gelb nach Orange. Das entstehende AgCl fällt als weißer Festkörper aus. Von diesem Festkörper dekantiert man vorsichtig in den zweiten Schenkel ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt das Produkt **2** als gelber Festkörper zurück; Ausb. 5.45 g (quantitativ), Schmp. 141–142°C. – IR: $\tilde{\nu}$ = 1449 cm⁻¹ m, 1418 s, 1398 vs, 1373 vs, 1302 m, 1269 m, 1258 m, 1237 m, 1138 s, 1009 w, 976 vw, 951 w, 876 vw, 866 vw, 810 s, 747 m, sh, 716 vs, 694 vs, 681 vs, 577 w, 550 s, 397 vs. – ¹⁹F-NMR: δ = –60.0 (br. s, AsF₆⁻).

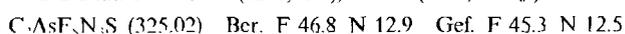


3,5-Dichlor-1-fluor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazin (3) und 5-Chlor-1,3-difluor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazin (4): In jeweils einen Schenkel einer druckfesten, zwischenschließbaren Steckfalle mit Teflon-Ventil werden 3.78 g (10.56 mmol) **2** sowie 1.60 g (10.53 mmol) CsF gefüllt und ca. 20 ml SO₂ hinzukondensiert. Nach schnellem Auftauen und Vereinigen der Edukte läßt man 4 d bei Raumtemp. rühren. Anschließend fraktioniert man über ein 0/–70/–196/–196°C-Fallsystem. In der –70°C-Falle kann so **3** als leicht gelbe Flüssigkeit isoliert werden. **3** ist bei Raumtemp. jedoch nicht stabil, sondern reagiert unter intermolekularem Chlor/Fluor-Austausch zumindest teilweise zu den Folgeprodukten **4** und der Ausgangsverbindung **1** weiter, wie aus Massenspektrum und ¹⁹F-NMR-Spektrum (s. Tab. 1) ersichtlich; Ausb. 1.00 g (Gemisch). – MS (EI): *m/z* (%; da die Zuführung über Gaseinlaß erfolgte, treten die Zerfallsmuster des flüchtigen **4** stärker auf) = 187 (10) [M⁺(**3**)], 171 (54) [M⁺(**4**)], 168 (6) [C₂Cl₂N₃S⁺], 152 (41) [C₂ClFN₃S⁺], ..., 46 (100) [NS⁺].

1,3,5-Trifluor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazin (5): In einem 100-ml-Kolben werden 2.65 g (12.96 mmol) **1** sowie 2.51 g (14.04 mmol) SbF₃ vorgelegt und 30 ml Sulfolan mit einer Spritze warm unter Inertgas zugegeben. Nach 16stdg. Rühren bei +80°C wird über ein 0/–80/–196/–196°C-Fallsystem fraktioniert. Das Produkt **5** findet sich als blaßgelbe Flüssigkeit in der –80°C-Falle; Ausb. 1.00 g (50%), Sdp. 77–78°C (extrapoliert). – MS (EI): *m/z* (%) = 155 (53) [M⁺], 136 (100) [C₂F₂N₃S⁺], 110 (3) [CF₂N₂S⁺], 91 (38) [CFN₂S⁺], 90 (23) [C₂F₂N₂⁺], 71 (10) [C₂FN₂⁺], 65 (10) [NSF⁺], 64 (6) [S₂⁺], 51 (6) [SF⁺], 48 (6) [SO⁺], 46 (84) [NS⁺], 45 (18) [CFN⁺], 32 (5) [S⁺], 31 (11) [CF⁺], 28 (6) [N₂⁺].



3,5-Difluor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazinium-hexafluoroarsenat (6): In eine druckfeste Steckfalle mit Teflon-Ventil werden 0.91 g (5.87 mmol) **5**, 1.15 g (6.77 mmol) AsF₅ sowie ca. 25 ml SO₂ kondensiert; dann läßt man in einem –40°C-Bad unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Nach 1.5stdg. Rühren und anschließendem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. bleibt das Produkt **6** als leicht gelber Festkörper zurück; Ausb. 1.88 g (quantitativ), Schmp. 142–144°C. – ¹⁹F-NMR: δ = +4.6 (br. s, CF), –57.9 (br. s, AsF₆⁻).



1-Chlor-3,5-difluor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazin (7): In eine druckfeste Steckfalle mit Teflon-Ventil werden zu den vorgelegten 1.36 g (4.18 mmol) **6** 0.33 g (5.04 mmol) NOCl sowie ca. 15 ml SO₂ kondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemp. unter Rühren in einem -55°C-Bad entsteht eine gelbe, trübe Lösung, die über ein -80/-196/-196°C-Fallensystem fraktioniert wird. Das Produkt **7** kann als klare, farblose Flüssigkeit in der -80°C-Falle isoliert werden; Ausb. 0.66 g (92%) **7**, Sdp. 121°C (extrapoliert). — MS (EI): *m/z* (%) = 136 (100) [C₂F₂N₃S⁺], 91 (83) [CFN₂S⁺], 90 (8) [C₂F₂N₂⁺], 77 (13) [CFNS⁺], 71 (6) [C₂FN₂⁺], 64 (17) [S₂⁺, SO₂⁺], 46 (77) [NS⁺].

C₂ClF₂N₃S (171.56) Ber. Cl 20.7 N 24.5 Gef. Cl 20.9 N 24.6

1-Brom-3,5-difluor-1λ⁴,2,4,6-thiatriazin (8): In eine druckfeste Steckfalle mit Teflon-Ventil werden 0.46 g (1.42 mmol) **6** sowie 0.45 g (2.11 mmol) C₅Br vorgelegt, ca. 15 ml SO₂ zukondensiert und unter Rühren von -70°C auf Raumtemp. erwärmt. Die leicht gelbe, trübe Lösung wird ca. 16 h weitergerührt und anschließend über ein -80/-196/-196°C-Fallensystem fraktioniert. In der -80°C-Falle kann das Produkt **8** als orange Flüssigkeit isoliert werden; Ausb. 0.24 g (78%) **8**, Sdp. 146.5°C (extrapoliert). — MS (EI): *m/z* (%) = 136 (87) [C₂F₂N₃S⁺], 117 (2) [C₂FN₃S⁺], 91 (73) [CFN₂S⁺], 90 (7) [C₂F₂N₂⁺], 86 (9) [CN₃S⁺], 71 (6) [C₂FN₂⁺], 67 (11), 64 (98) [S₂⁺, SO₂⁺], 48 (50) [SO⁺], 46 (100) [NS⁺].

C₂BrF₂N₃S (216.01) Ber. Br 37.0 N 19.5 Gef. Br 36.3 N 19.3

Experimentelles zur Elektronenbeugung: Die Elektronenbeugungsintensitäten wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2²⁹⁾ bei zwei verschiedenen Kameraabständen (25 cm und 50 cm) aufgenommen. Die Eichung der Wellenlänge (Beschleunigungsspannung ca. 60 kV) erfolgte mittels ZnO-Pulveraufnahmen. Die Proben wurden bei 20°C thermostatisiert. Der Druck in der Beugungskammer betrug während des Experimentes 3×10^{-5} mbar. Für jeden Kameraabstand wurden je zwei Aufnahmen nach den üblichen Methoden³⁰⁾ ausgewertet. Die gemittelten molekularen Streuintensitäten in den *s*-Bereichen von 2–18 Å⁻¹ und von 8–35 Å⁻¹, in Schrittweiten von $s = 0.2$ Å⁻¹, sind in Abb. 2 gezeigt.

CAS-Registry-Nummern

1: 58589-34-7 / 2: 132157-48-3 / 3: 132157-49-4 / 4: 132157-50-7 / 5: 132157-51-8 / 6: 132157-53-0 / 7: 132157-54-1 / 8: 132157-55-2

¹⁾ R. Wegler in *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Bd. 2, S. 364–384, Springer, Heidelberg 1970.

- ²⁾ M. Haake, T. Pfeifer, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **320** (1987) 899.
- ³⁾ H. W. Roesky, P. Schäfer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 347.
- ⁴⁾ H.-U. Höfs, G. Hartmann, R. Mews; G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B* **39** (1984) 1389. — ^{4b)} R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1881.
- ⁵⁾ ^{5a)} T. Chivers, J. F. Richardson, N. M. R. Smith, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 47. — ^{5b)} A. Apblett, T. Chivers, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 96.
- ⁶⁾ E. Jaudas-Prezel, R. Maggiulli, R. Mews, H. Oberhammer, T. Paust, W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2123.
- ⁷⁾ A. Meuwens, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64** (1931) 2311; vgl. E. Demarcay, *C. R. Acad. Sci.* **91** (1880) 854, 1066.
- ⁸⁾ ^{8a)} H. Schröder, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **298** (1959) 78. — ^{8b)} O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1704.
- ⁹⁾ ^{9a)} H. J. Emeleus, R. J. Poulet, *J. Fluorine Chem.* **1** (1971/72) 13. — ^{9b)} G. Hartmann, R. Mews, G. M. Sheldrick, R. Anderskewitz, M. Niemeyer, H. J. Emeleus, *J. Fluorine Chem.* **34** (1986) 46.
- ¹⁰⁾ H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Radiochem.* **22** (1979) 239.
- ¹¹⁾ T. Chivers, *Chem. Rev.* **74** (1985) 341.
- ¹²⁾ R. T. Oakley, *Progr. Inorg. Chem.* **36** (1988) 299.
- ¹³⁾ T. Chivers, F. Edelmann, *Polyhedron* **5** (1986) 1661.
- ¹⁴⁾ K. Dehnicke, U. Müller, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 213.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} O. Glemser, H. Perl, *Naturwissenschaften* **48** (1961) 620. — ^{15b)} R. L. Patton, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1079. — ^{15c)} Vgl. J. Passmore, M. J. Schriver, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2749.
- ¹⁶⁾ *Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie*, Bd. 9, S. 651, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} A. Serullas, *Ann. Chim. Phys.* **38** (1828) 379. — ^{17b)} J. Liebig, *Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie* **15** (1828) 359.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} G. Voß, E. Fischer, G. Rembarz, W. Schramm, *Z. Chem.* **16** (1976) 358. — ^{18b)} Vgl. J. Geevers, J. T. Hackmann, W. T. Trompen, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 875.
- ¹⁹⁾ S. Chen, R. Mews, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁰⁾ D. W. Grisley, E. W. Gluesenkamp, S. A. Heininger, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1802.
- ²¹⁾ A. Perret, R. Perrot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7** (1940) 743.
- ²²⁾ Chattaway, Wadmore, *J. Chem. Soc.* **81** (1902) 200.
- ²³⁾ R. T. Boeré, A. W. Cordes, P. J. Hayes, R. T. Oakley, R. W. Reed, W. T. Pennington, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2445.
- ²⁴⁾ A. W. Cordes, S. L. Craig, M. S. Condren, R. T. Oakley, R. W. Reed, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 922.
- ²⁵⁾ J. Haase, *Z. Naturforsch., Teil A*, **25** (1970) 936.
- ²⁶⁾ A. A. Woolf, H. J. Emeleus, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2865.
- ²⁷⁾ O. Ruff, W. Menzel, H. Plant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **206** (1932) 61.
- ²⁸⁾ *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), S. 474 ff, Enke, Stuttgart 1975.
- ²⁹⁾ H. Oberhammer in *Molecular Structures by Diffraction Methods*, Bd. 4, S. 24, The Chemical Society, London 1976.
- ³⁰⁾ H. Oberhammer, H. Willner, W. Gombler, *J. Mol. Struct.* **70** (1981) 273.