

# [4 + 2]-Cycloadditionen von Halogenthiazylen an 2-Chlorpentafluor-1,3-butadien<sup>☆</sup>

Roland Boese<sup>b</sup>, Alois Haas<sup>\*a</sup> und Thomas Heß<sup>a</sup>

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum<sup>a</sup>,  
D-44780 Bochum

Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 3–5, D-45117 Essen

Eingegangen am 21. Januar 1993

**Key Words:** [4 + 2] Cycloadditions / Thiazyl compounds / 1λ<sup>4</sup>,2-Thiazines

## [4 + 2] Cycloadditions of Halogeno Thiazyls with 2-Chloropentafluoro-1,3-butadiene<sup>\*</sup>

Reactions of (XSN)<sub>n</sub> (n = 3, 1; X = Cl, F) with 2-chloropentafluoro-1,3-butadiene provide the 1λ<sup>4</sup>,2-thiazines **1a** and **1b**. Fluorination with KF converts **1a** in 88% yield to **1b**. CH<sub>3</sub>OH

reacts with **1b** to form the 1-methoxy derivative **1c**. The structure of **1c** was determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. With water **1a** forms the 1,2-thiazin-3-one 1-oxide **2**.

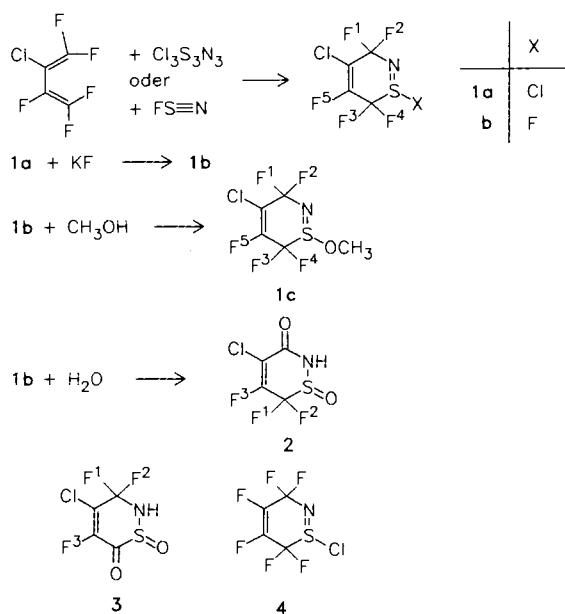
Mit Hexafluorbutadien reagiert (XSN)<sub>n</sub> (n = 3, 1; X = Cl, F) in einer [4 + 2]-Cycloaddition zu 1-Halogen-3,3,4,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1λ<sup>4</sup>,2-thiazin<sup>[1,2]</sup>. Im Gegensatz hierzu reagiert X'SN (X' = CF<sub>3</sub>, F, Cl) als Nitren mit Hexachlorcyclopentadien vermutlich zunächst zu einem [2 + 1]-Cycloaddukt, das sich, ohne daß es isoliert oder nachgewiesen werden konnte, zu den entsprechenden Hexachlor-3-cyclopentenylidenaminosulfanyl-Derivaten umlagert<sup>[3]</sup>. Ziel der vorliegenden Arbeit war, 2-Chlorpentafluor-1,3-butadien mit XSN umzusetzen und herauszufinden, ob XSN als Nitren oder als Thiazyl reagiert.

Das in flüssigem SO<sub>2</sub> gelöste 2-Chlorpentafluor-1,3-butadien (C<sub>4</sub>ClF<sub>5</sub>) setzt sich mit Cl<sub>3</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub><sup>[4]</sup> bei Raumtemperatur innerhalb von 8 Tagen in guter Ausbeute zu 1,4-Dichlor-3,3,5,6,6-pentafluor-3,6-dihydro-1λ<sup>4</sup>,2-thiazin (**1a**) um. Analog erhält man aus C<sub>4</sub>ClF<sub>5</sub> und FSN<sup>[5]</sup> in fast quantitativer

Ausbeute 4-Chlor-1,3,3,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1λ<sup>4</sup>,2-thiazin (**1b**). Durch Metathese mit KF wird **1a** bei 0°C (8 h) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu 88% in **1b** umgewandelt. In Gegenwart von KF kondensiert **1b** mit Methanol zu 4-Chlor-3,3,5,6,6-pentafluor-3,6-dihydro-1-methoxy-1λ<sup>4</sup>,2-thiazin (**1c**). Die S–F-Bindung in **1b** ist auch gegenüber Wasser instabil und hydrolysiert innerhalb von 4 Tagen zu 4-Chlor-5,6,6-trifluor-2H-1,2-thiazin-3(6H)-on-1-oxid (**2**).

## Diskussion der NMR-Spektren

In den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von **1a** und **1c** werden je fünf und in dem von **1b** sechs nichtäquivalente Fluorkerne gefunden. Dies spricht eher für eine Sechsringbildung nach einem [4 + 2]-Cycloadditionsmechanismus. Für die Entstehung eines Fünfrings – entweder nach einer [2 + 1]-Cycloaddition mit anschließender Umlagerung<sup>[3]</sup> oder [4 + 1]-Cycloaddition – muß dieser bei schneller Inversion am Stickstoff mit Rotation um die S–N-Bindung drei (**1a** und **1c**) bzw. vier (**1b**) nichtäquivalente Fluorgruppen aufweisen. Zusätzlich würde für **1b** in einer Fünfringkonstitution mit einer Fluorsulfonylgruppe δ(SF) bei sehr viel höherem Feld erwartet werden, und das Molekül sollte thermisch instabil sein. Die Zuordnungen der <sup>19</sup>F- und <sup>13</sup>C-Kerne ergeben sich aus den für **1a** und **1b** exemplarisch durchgeführten selektiven <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}-NMR-Entkopplungsexperimenten. Die daraus abgeleitete Konstitution mit Chlor in 4- und nicht in 5-Position am Ringgerüst sowie die Sechsringstruktur werden durch die Ergebnisse der Einkristallröntgenstrukturanalyse für **1c** bestätigt. Im Gegensatz zu der angegebenen Konstitution von **3**, wo die CF<sup>1</sup>F<sup>2</sup>-Gruppe dem Stickstoff benachbart ist und der Ring vermutlich ein –C(=O)–S(=O)–Fragment aufweist<sup>[2]</sup>, muß für **2** eine andere Position für die CF<sup>1</sup>F<sup>2</sup>-Gruppe, nämlich mit –C(=O)–N(H)-Einheit, angenommen werden. Diese unterschiedliche Zuordnung beruht darauf, daß in **2** δ(<sup>13</sup>C=O) keine <sup>2</sup>J(C=O, F<sup>3</sup>)-Kopplung aufweist. Bei einer –C(=O)–S(=O)-Anordnung gemäß **3** muß



jedoch  $^2J(\text{C}=\text{O}, \text{F}^3)$  beobachtbar sein. Eine  $^2J(\text{C}, \text{F})$ -Kopplung tritt im Bereich von 25–40 Hz auf; dagegen liegt  $^3J(\text{C}, \text{F})$  etwa bei 5–10 Hz<sup>[6]</sup>. Diese Differenz ist signifikant und erlaubt eine Unterscheidung der beiden genannten Anordnungsmöglichkeiten<sup>[6]</sup>, zumal  $\delta(\text{C}=\text{O})$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** lediglich als verbreitertes Signal ohne Anzeichen einer Aufspaltung auftritt (s. exp. Teil). Die hier erzielten Ergebnisse legen die Vermutung nahe, daß die angegebene Konstitution von **3**<sup>[2]</sup> einer entsprechenden Korrektur bedarf. Einen endgültigen Beweis kann aber nur eine Einkristallröntgenstrukturanalyse von **3** erbringen.

Das Molekül von **1c** bildet eine Briefumschlagskonformation (Abb. 1) mit den Kohlenstoffatomen C(1)–C(4) und dem Stickstoffatom in nahezu einer Ebene, wobei das Schwefelatom abgewinkelt ist und mit der Ebene aus den Atomen S, N und C(4) einen Interplanarwinkel von  $34.1^\circ$  bildet. Diese Konformation entspricht der von **4** mit einem Interplanarwinkel von  $33.5^\circ$ <sup>[2]</sup>. Auch die Ringinnenwinkel sind vergleichbar, ebenso wie die F–C–F-Winkel, die mit  $105.3(2)^\circ$  in Nachbarschaft zum Stickstoffatom an C(1) mit  $105.3(2)^\circ$  kleiner sind als zum Sauerstoffatom an C(4) mit  $107.1(2)^\circ$ , ähnlich wie in **4** mit  $105.3(2)^\circ$  und  $107.6(2)^\circ$ .

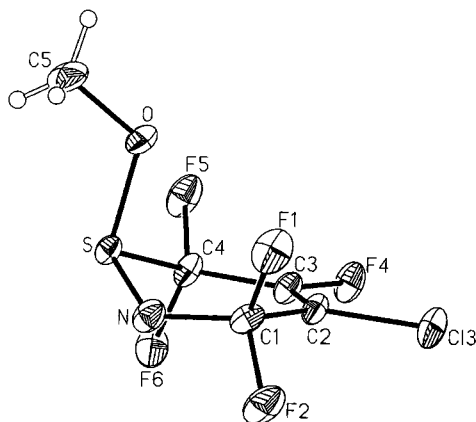


Abb. 1. Molekülstruktur von **1c** mit 50%-Ellipsoiden, weitere ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: S–O 1.620(2), S–N 1.545(3), S–C(4) 1.866(2), C(2)–Cl(3) 1.716(2), N–C(1) 1.416(3), C(1)–C(2) 1.510(3), C(2)–C(3) 1.324(4), C(3)–C(4) 1.342(2); O–S–N 113.2(1), O–S–C(4) 92.7(1), N–S–C(4) 104.0(1), S–N–C(1) 121.1(2), N–C(1)–C(2) 118.2(2), C(1)–C(2)–C(3) 123.7(2), C(2)–C(3)–C(4) 125.2(2), C(3)–C(4)–S 111.8(2)

Die Methoxygruppe befindet sich in axialer Position, wobei der S–O–C(5)-Winkel mit  $113.8^\circ$  kleiner als der Winkel gefunden wird, der sich aus dem Mittelwert der S–O–C-Winkel [ $117.0(8)^\circ$ ] aus 11 gefundenen vergleichbaren Strukturfragmenten in der CSD-Datenbank<sup>[7]</sup> ergibt. Daß die Methylgruppe von den Fluoratomen F(5) und F(6) weggedreht sind, dokumentieren die Torsionswinkel C(4)–S–O–C(5) von  $148.1^\circ$  und N–S–O–C(5) von  $-105.4^\circ$ .

Durch Umsetzung von  $\text{C}_4\text{ClF}_5$  mit  $(\text{XS}-\text{N})_n$  ( $\text{X} = \text{F}$ ,  $n = 1$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n = 3$ ) entstehen also in einer [4 + 2]-Cycloaddition Sechsringe, in denen das Cl-Atom stets in 4-Position auftritt. Eine hierzu isomere 5-Stellung bzw. Fünfringbildung kann eindeutig ausgeschlossen werden.

## Experimenteller Teil

Die Durchführung der experimentellen Arbeiten<sup>[2]</sup> und die Darstellung der Ausgangsverbindungen FSN<sup>[5]</sup> und  $\text{Cl}_3\text{S}_3\text{N}_3$ <sup>[4]</sup> entspricht Literaturangaben. 2-Chlorpentafluor-1,3-butadien wurde vom Institut für Organoelementchemie in Moskau zur Verfügung gestellt und über drei hintereinander geschalteten Fallen ( $-50$ ,  $-115$  und  $-196^\circ\text{C}$ ) i. Vak. fraktioniert. In reiner Form kondensiert es in der auf  $-115^\circ\text{C}$  gekühlten Falle [ $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 81.4$  (m, 1 C,  $\text{CCl}$ ), 119.6 (m, 1 C, CF), 153.1 (m, 1 C,  $\text{CF}_2\text{CF}$ ), 155.5 (m, 1 C,  $\text{CF}_2\text{CCl}$ )]. – IR: Bruker FT-Spektrometer IFS 85 FT. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Scheiben. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – NMR: Bruker WP 80 ( $^1\text{H}$ ), WM 250 ( $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ), AM 400 ( $^{13}\text{C}$ ), interne Locksubstanz  $\text{CDCl}_3$ . Interne Standards:  $^1\text{H}$ : TMS,  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77.0$ ),  $^{19}\text{F}$ :  $\text{CFCl}_3$ ,  $^{14}\text{N}$ :  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. – MS: Varian MAT CH 5, 70 eV, Emission 100  $\mu\text{A}$ . Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmuster wird nur der intensivste Peak aufgeführt.

**Kristallstrukturanalyse von 1c:** Wegen des niedrigen Schmelzpunktes wurde **1c** in einer Lindemannkapillare (Durchmesser 0.3 mm) bei 259 K auf dem Diffraktometer (Siemens R3/mV, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) mit Hilfe eines rechnergesteuerten Miniatur-Zonenschmelzverfahrens mit fokussierter Infrarotstrahlung kristallisiert<sup>[8]</sup>.  $a = 7.255(2)$ ,  $b = 7.793(2)$ ,  $c = 8.220(3)$  Å,  $\alpha = 89.99(3)$ ,  $\beta = 80.96(3)$ ,  $\gamma = 69.82(2)^\circ$ ,  $V = 430.1(2)$  Å<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $\mu = 73$  mm<sup>-1</sup>. **Datensammlung:**  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , 2115 unabhängige Intensitäten, davon 1932 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ , Wyckoff-Scans) bei 130 K. Volumenkorrektur für zylindrische Kristalle und Extinktionskorrektur nach  $F^* = F_0 / [(a + 0.002 \cdot x \cdot F_0^2) \sin 2\theta]^{0.25}$ ,  $x = 0.004427$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.974$  gcm<sup>-3</sup>. – **Strukturlösung:** direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung nach  $F$ , volle Matrix (SHELXTL-Plus), 140 Parameter, anisotrope Versetzungsfaktoren für alle Atome außer den Wasserstoffatomen, die aus einer Fourier-Synthese lokalisiert wurden und mit isotropen Versetzungsfaktoren frei verfeinert wurden.  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.058$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.001 \cdot F_o^2$ , maximale Restelektronendichte 0.69 eÅ<sup>-3</sup> [0.72 Å von C(3)].

**1,4-Dichlor-3,3,5,6,6-pentafluor-3,6-dihydro-1 $\lambda^4$ ,2-thiazin (1a):** In einem 30-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.34 g (1.39 mmol)  $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  vorgelegt. Dazu kondensiert man 0.94 g (5.27 mmol)  $\text{C}_4\text{ClF}_5$  und  $\text{SO}_2$ . Unter Rühren läßt man das Reaktionsgemisch auf  $22^\circ\text{C}$  erwärmen und rührt danach noch 8 d. Anschließend fraktioniert man das Rohproduktgemisch über drei U-Rohrkühlfallen ( $-15$ ,  $-50$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). In der auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Falle wird **1a** als farblose Flüssigkeit isoliert. Ausb. 0.96 g (89%). – IR:  $\tilde{\nu} = 1696$  cm<sup>-1</sup> m, 1324 s, 1292 m, 1267 m, 1203 vs, 1117 vs, 1017 m, 998 m, 934 m, 850 m, 688 m, 465 m, 438 m. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 112.1$  (m, 1 C,  $\text{CF}_2\text{S}$ ), 113.7 (m, 1 C,  $\text{CF}_2\text{N}$ ), 118.2 (m, 1 C,  $\text{CCl}$ ), 146.2 (m, 1 C, CF). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -65.5$  (dd, F<sup>1</sup>),  $-69.0$  (dd, F<sup>2</sup>),  $-90.5$  (ddd, F<sup>3</sup>),  $-107.1$  (ddd, F<sup>4</sup>),  $-118.1$  (dddd, F<sup>5</sup>). – Kopplungskonstanten:  $^2J(\text{F}^1, \text{F}^2) = 241.9$ ,  $^4J(\text{F}^1, \text{F}^5) = 8.8$ ,  $^4J(\text{F}^2, \text{F}^5) = 12.5$ ,  $^5J(\text{F}^1, \text{F}^3) = 4.9$ ,  $^5J(\text{F}^2, \text{F}^5) = 1.5$ ,  $^2J(\text{F}^3, \text{F}^4) = 229.5$ ,  $^3J(\text{F}^3, \text{F}^5) = 27.6$ ,  $^3J(\text{F}^4, \text{F}^5) = 14.4$  Hz. –  $^{14}\text{N}$ -NMR:  $\delta = -257$  (s, 1 N,  $w_{1/2} = 340$  Hz). – MS;  $m/z$  (%): 259 (23) [ $\text{M}^+$ ], 240 (5) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 224 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 213 (11) [ $\text{M}^+ - \text{NS}$ ], 205 (41) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - \text{F}$ ], 186 (16) [ $\text{M}^+ - \text{Cl} - 2 \text{F}$ ], 178 (86) [ $\text{C}_4\text{ClF}_5^+$ ], 170 (72) [ $\text{M}^+ - 2 \text{Cl} - \text{F}$ ], 155 (23) [ $\text{C}_3\text{ClF}_2\text{NS}^+$ ], 143 (22) [ $\text{C}_4\text{F}_5^+$ ], 109 (61) [ $\text{C}_3\text{ClF}^+$ ], 93 (77) [ $\text{C}_3\text{F}_3^+$ ], 85 (10) [ $\text{CClF}_2^+$ ], 74 (24) [ $\text{C}_3\text{F}_2^+$ ], 69 (46) [ $\text{CF}_3^+$ ], 63 (19) [ $\text{CSF}^+$ ], 46 (78) [ $\text{NS}^+$ ], 31 (31) [ $\text{CF}^+$ ]. –  $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_5\text{NS}$  (260.0): ber. C 18.5, Cl 13.6, N 5.4, S 12.3; gef. C 18.5, Cl 14.0, N 5.7, S 12.4.

### 4-Chlor-1,3,3,5,6,6-hexafluor-3,6-dihydro-1 $\lambda^4$ ,2-thiazin (1b)

a) Aus FSN und  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CFCl}=\text{CF}_2$ : In einem Metallautoklaven (50 ml) aus Nickel-Monel (Haage Apparatebau, Mülheim/

Ruhr) werden 0.08 g (1.23 mmol) FSN und 2.96 g (1.66 mmol)  $C_4ClF_3$  kondensiert. Nach Erwärmen auf 22°C beläßt man 10 d bei dieser Temp. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden anschließend über drei U-Rohrkühlfallen (−20, −60, −196°C) fraktioniert, wobei **1b** als farblose Flüssigkeit in der auf −60°C gekühlten Falle isoliert wird. Ausb. 2.87 g (96%).

b) Aus **1a** und KF: In einem 20-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.28 g (4.82 mmol) KF vorgelegt. Hierzu kondensiert man 0.29 g (1.12 mmol) **1a** und 5.1 g Dichlormethan. Unter Rühren wird auf 0°C erwärmt und 8 h weitergerührt. Die gelbliche Suspension wird danach über drei U-Rohrkühlfallen (−20, −60, −196°C) fraktioniert. **1b** wird in der auf −60°C gekühlten Falle aufgefangen. Ausb. 0.24 g (88%). — IR:  $\tilde{\nu} = 1696\text{ cm}^{-1}$  m, 1324 s, 1292 s, 1262 m, 1220 vs, 1179 s, 1116 vs, 1017 s, 936 s, 853 m, 688 s, 607 m, 559 m, 475 m, 420 m. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 110.0$  (m, 1 C,  $CF_2S$ ), 112.3 (m, 1 C,  $CF_2N$ ), 119.2 (m, 1 C, CCl), 145.6 (m, 1 C, CF). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -60.7$  (ddd,  $F^1$ ),  $-71.1$  (dm,  $F^2$ ),  $-95.0$  (dddd,  $F^3$ ),  $-114.2$  (ddd,  $F^4$ ),  $-120.5$  (m,  $F^5$ ),  $-17.6$  (m,  $F^6$ ). — Kopplungskonstanten:  $^2J(F^1, F^2) = 238.8$ ,  $^2J(F^3, F^4) = 257.8$  Hz. —  $^{14}\text{N-NMR}$ :  $\delta = -255$  (s, 1 N,  $w_{1/2} = 280$  Hz). — MS,  $m/z$  (%): 243 (25) [ $M^+$ ], 224 (12) [ $M^+ - F$ ], 208 (15) [ $M^+ - Cl$ ], 197 (8) [ $M^+ - NS$ ], 178 (100) [ $C_4ClF_3^+$ ], 159 (11) [ $C_4ClF_2^+$ ], 143 (49) [ $C_4F_3^+$ ], 109 (62) [ $C_3F_2Cl^+$ ], 93 (69) [ $C_3F_3^+$ ], 85 (13) [ $CClF_2^+$ ], 69 (36) [ $CF_3^+$ ], 63 (10) [ $CSF^+$ ], 46 (49) [ $NS^+$ ], 31 (29) [ $CF^+$ ]. —  $C_4ClF_3NS$  (243.6): ber. C 19.7, Cl 14.6, N 5.8, S 13.1; gef. C 19.7, Cl 14.4, N 6.3, S 12.8.

4-Chlor-3,3,5,6,6-pentafluor-3,6-dihydro-1-methoxy-1 $\lambda^4$ ,2-thiazin (**1c**): In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 1.68 g (6.90 mmol) **1b** und 11.3 g Methanol auf 1.10 g (18.94 mmol) KF kondensiert. Man erwärmt unter Rühren auf −30°C und rührt weitere 8 h. Die klare, farblose Lösung wird über drei U-Rohrkühlfallen (+10, −25, −196°C) fraktioniert. In der auf −25°C gekühlten Falle wird **1c** als farbloser Festkörper isoliert. Ausb. 1.52 g (86%), Schmp. −16 bis −14°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 2955\text{ cm}^{-1}$  m, 1698 s, 1451 m, 1310 s, 1264 s, 1184 vs, 1118 s, 1083 s, 1047 s, 1010 vs, 965 s, 930 vs, 843 vs, 708 m, 659 m, 606 m, 480 m, 437 m, 404 m. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.9$  (s, 3H,  $OCH_3$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 56.5$  [q,  $^1J_{(C,H)} = 150.3$  Hz, 1 C,  $OCH_3$ ], 111.1 (m, 1 C,  $CF_2S$ ), 114.4 (m, 1 C,  $CF_2N$ ), 118.9 (m, 1 C, CCl), 146.3 (m, 1 C, CF). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -55.5$  (ddd,  $F^1$ ),  $-67.9$  (ddd,  $F^2$ ),  $-95.9$  (dddd,  $F^3$ ),  $-115.0$  (ddd,  $F^4$ ),  $-121.8$  (dddd,  $F^5$ ). — Kopplungskonstanten:  $^2J(F^1, F^2) = 230.3$ ,  $^4J(F^1, F^5) = 12.3$ ,  $^5J(F^1, F^3) = 1.6$ ,  $^4J(F^2, F^5) = 9.6$ ,  $^5J(F^2, F^4) = 3.8$ ,  $^2J(F^3, F^4) = 252.2$ ,  $^3J(F^3, F^5) = 27.1$ ,  $^3J(F^4, F^5) = 13.7$  Hz. —  $^{14}\text{N-NMR}$ :  $\delta = -278$  (s,

1 N,  $w_{1/2} = 480$  Hz). — MS,  $m/z$  (%): 255 (18) [ $M^+$ ], 240 (100) [ $M^+ - CH_3$ ], 224 (14) [ $M^+ - OCH_3$ ], 178 (92) [ $C_4ClF_3^+$ ], 154 (35) [ $C_2ClF_2^+$ ], 143 (37) [ $C_4F_3^+$ ], 109 (58) [ $C_3ClF_2^+$ ], 93 (63) [ $C_3F_3^+$ ], 69 (28) [ $CF_3^+$ ], 67 (31) [ $ClS^+$ ], 63 (45) [ $SCF^+$ ], 47 (36) [ $CCl^+$ ], 46 (62) [ $NS^+$ ], 31 (25) [ $OCH_3^+$ ], 30 (15) [ $OCH_2^+$ ], 29 (28) [ $OCH^+$ ]. —  $C_5H_3ClF_5NOS$  (255.6): ber. C 23.5, H 1.2, Cl 13.9, N 5.5, S 12.5; gef. C 23.5, H 1.1, Cl 13.4, N 5.8, S 12.4.

4-Chlor-5,6,6-trifluor-2H-1,2-thiazin-3(6H)-on-1-oxid (**2**): In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 2.20 g (10.0 mmol) **1b** und 0.52 g (28.9 mmol)  $H_2O$  kondensiert. Man erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 22°C und rührt anschließend noch weitere 4 d. Die flüchtigen Reaktionsprodukte werden i. Vak. ( $10^{-3}$  Torr) entfernt. Danach wird der hellbraune Rückstand sublimiert ( $85^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr). Man isoliert **2** als farblose Kristalle. Ausb. 0.95 g (48%), Schmp. 105°C. — IR:  $\tilde{\nu} = 3244\text{ cm}^{-1}$  s, 1701 vs, 1673 s, 1317 s, 1294 s, 1169 vs, 1115 vs, 1046 vs, 870 m, 851 s, 748 s, 673 m, 638 m, 613 m, 585 m, 540 m, 473 m, 456 m, 448 m. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 116$  (m, 1 C, CCl), 116.3 [dd,  $^1J(CF^1F^2, F^1 \text{ oder } F^2) = 275.5$  bzw. 286.7 Hz, von d,  $^3J(CF^1F^2, F^3) = 19.0$  Hz, 1 C,  $CF^1F^2$ ], 154.9 [d,  $^1J(CF^3, F^3) = 304$  Hz, von dd  $^3J(CF^3, F^1 \text{ oder } F^2) = 25.9$  bzw. 23.2 Hz, 1 C,  $CF^3$ ], 157.0 (s, br., 1 C, CO). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.9$  (s, 1H, NH). —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -99.1$  (dd,  $F^1$ ),  $-121.6$  (dd,  $F^2$ ),  $-108.0$  (dd,  $F^3$ ). — Kopplungskonstanten:  $^2J(F^1, F^2) = 261.7$ ,  $^3J(F^1, F^3) = 27.6$ ,  $^3J(F^2, F^3) = 12.8$  Hz. — MS,  $m/z$  (%): 219 (26) [ $M^+$ ], 203 (16) [ $M^+ - O$ ], 173 (26) [ $M^+ - NS$ ], 156 (100) [ $M^+ - HNSO$ ], 128 (91) [ $M^+ - HNSO - CO$ ], 109 (43) [ $C_3F_2Cl^+$ ], 93 (96) [ $C_3F_3^+$ ], 48 (43) [ $SO^+$ ], 47 (36) [ $CCl^+$ ], 31 (41) [ $CF^+$ ]. —  $C_4HClF_3NO_2S$  (219.6): ber. C 21.9, H 0.5, Cl 16.2, N 6.4, S 14.6; gef. C 22.0, H 0.4, Cl 15.8, N 6.3, S 14.4.

\* Herrn Professor D. Mootz zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] W. Blutfuß, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 35–36; R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, *Eur. J. Inorg. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 949–958.

[2] R. Boese, A. Haas, T. Heß, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 581–589.

[3] A. Haas, T. Mischo, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1902–1908.

[4] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 102–111.

[5] A. Haas, M. Rieland, *Chimia* **1988**, 42, 67.

[6] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  *$^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$* , Thieme Verlag, Stuttgart, **1983**.

[7] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 146–153.

[8] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Oßwald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 316–319.

[21/93]