

Received: May 13, 1987; accepted: July 7, 1987

REAKTION VON CYANFORMAMIDINEN MIT 2,2,4,4-TETRAKIS(TRIFLUOR-  
METHYL)-1,3-DITHIETAN

H. GRÜTZMACHER, N. KEWELOH, H.W. ROESKY, M. NOLTEMEYER und  
G.M. SHELDRIK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

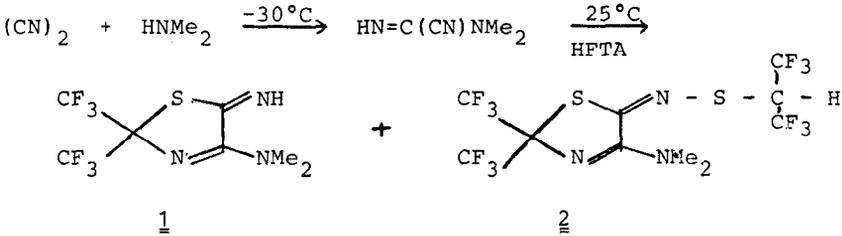
SUMMARY

The reaction of cyanogen with secondary amines at low temperatures leads to N,N-dialkylformamidines, which react further with 2,2,4,4-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-dithiane to yield substituted 2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluoromethyl)-thiazole derivatives 1 and 2. The products are obtained in a 1:3 molar ratio. This reaction is not influenced by stoichiometry or temperature. The crystal structure of 1 is reported.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Über die Darstellung von 2,5-Dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluoromethyl)-oxazolen aus Cyanformamidinen und Hexafluoraceton (HFA) wurde berichtet [1,2]. Wir haben jetzt die Reaktion von Hexafluor-thioaceton (HFTA) mit Cyanformamidinen untersucht. Da nach unseren Erfahrungen monomeres HFTA in Gegenwart von Basen häufig schneller dimerisiert als zum gewünschten Produkt abreagiert, haben wir 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan als Synthone für HFTA gewählt [3].

Cyanformamide sind nur in reinem Zustand längere Zeit haltbar [4]. Sie werden daher aus Dicyan und sekundärem Amin bei tiefer Temperatur erzeugt und ohne Isolierung mit HFTA umgesetzt.



Die 2,5-Dihydro-5-imino-2,2-bis(trifluormethyl)-thiazole 1 und 2 entstehen im Molverhältnis 1:3. Das Gemisch kann durch Destillation und anschließende Säulenchromatographie aufgetrennt werden. 1 fällt in Form blaßgelber blättriger Kristalle, 2 als leuchtend oranges Öl an.

Die Charakterisierung der Substanzen gelingt durch  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektroskopie. (Tabelle 1) Das Produktverhältnis kann durch Änderung der Stöchiometrie und der Temperatur nicht beeinflußt werden. Die Reaktion verläuft zudem erheblich langsamer als die Umsetzung von Cyanformamidin mit HFA. Dies legt die Vermutung nahe, daß im ersten Reaktionsschritt durch Angriff der Nitrilgruppe des Cyanformamidins auf den Schwefel des 1,3-Dithietans (oder des im Gleichgewicht in geringer Konzentration vorliegenden HFTAs) die Stickstoff-Schwefel-Bindung geknüpft wird.

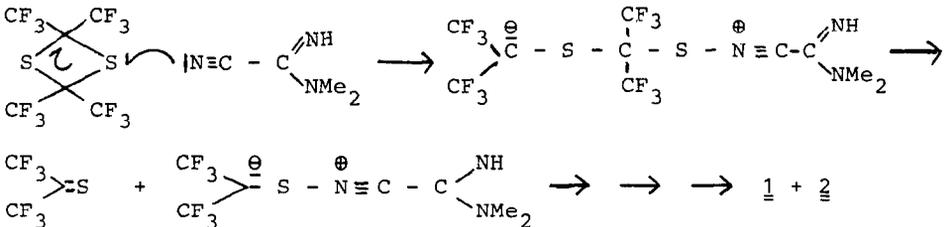


TABELLE 1

$^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten von 1 und 2;  $\delta$  in ppm, J in Hz;  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel

$\delta$	$^1\text{H}$ : <sup>a</sup>	$^{19}\text{F}$ : <sup>a</sup>	$^{13}\text{C}$ : $\text{CH}_3$ <sup>b</sup>	$\text{C}(\text{CF}_3)_2$ <sup>c</sup>	$\text{CF}_3$ <sup>c</sup>	C = N	C = N
<u>1</u>	3.3 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ), 10.5 (s, 1H, NH)	-74 (s, 6F)	40.8 <sup>c</sup>	81.2 (sept, <sup>2</sup> J=30.2)	122.4 (q, <sup>1</sup> J=284)	163.0	169.4
<u>2</u>	3.3 (s, 6H, $\text{CH}_3$ ) 4.3 (quint, 1H, <sup>3</sup> J=7.7)	-74.0 (s, 6F), -65.9 (d, 6F, <sup>3</sup> J=7.7)	39.9 <sup>c</sup> 42.5 <sup>c</sup>	58.1 (sept, <sup>2</sup> J=31.3), 84.9 (sept, <sup>3</sup> J=30.5)	122.1 (q, <sup>1</sup> J=284.8), 122.3 (q, <sup>1</sup> J=281.6)	158.1	161.6

<sup>a</sup> Meßtemperatur : 305 K ; <sup>b</sup> Meßtemperatur : 297 K ; <sup>c</sup> Die Signale sind infolge behinderter Rotation um die C4-N Bindung sehr breit.

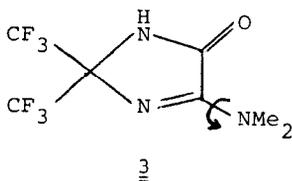
Dipolare Zwischenstufen werden ebenfalls für die Reaktion von Phosphiten mit HFTA formuliert. Der nucleophile Angriff auf den Schwefel des HFTA ist durch die grundlegenden Arbeiten von Sharkey und Middleton belegt [5].

#### EINKRISTALL-RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Von 1 konnte die Konstitution durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt werden.

Abbildung 1 gibt eine perspektivische Darstellung von 1 wieder.

Der planare Thiazolring bildet eine Ebene mit dem Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe, so daß die Elektronenverteilung am Stickstoff näherungsweise als  $sp^2$ -Hybrid beschrieben werden kann. Durch Resonanz mit der benachbarten C2-N1-Doppelbindung kommt es zu einem hohen Mehrfachbindungsanteil in der C2-N2-Bindung (Tabelle 2). Entsprechendes gilt für die C3-S-Bindung, die mit 174,8 pm in den Bereich der Schwefel-Kohlenstoffbindungsängen fällt, der für konjugierte Schwefelheterocyclen typisch ist [6]. Ein Vergleich mit der bereits bekannten Struktur des 1,2-Dihydro-2,2-bis(trifluormethyl)-5H-imidazol-5-ons 3 [7] zeigt eine geringfügige Verlängerung der C2-N1- und C2-N2-Bindung. Dieses kommt im IR-Spektrum durch eine Verschiebung der C=N-Valenzschwingung von 1640 für 3 zu 1610  $cm^{-1}$  für 1 zum Ausdruck. Gleichfalls wird die Rotationsbarriere [8] der gehinderten Rotation um die C2-N2-Bindung von  $\Delta G^\ddagger = 70$  KJ/mol für 3 auf  $\Delta G^\ddagger = 57$  KJ/mol für 1 erniedrigt.



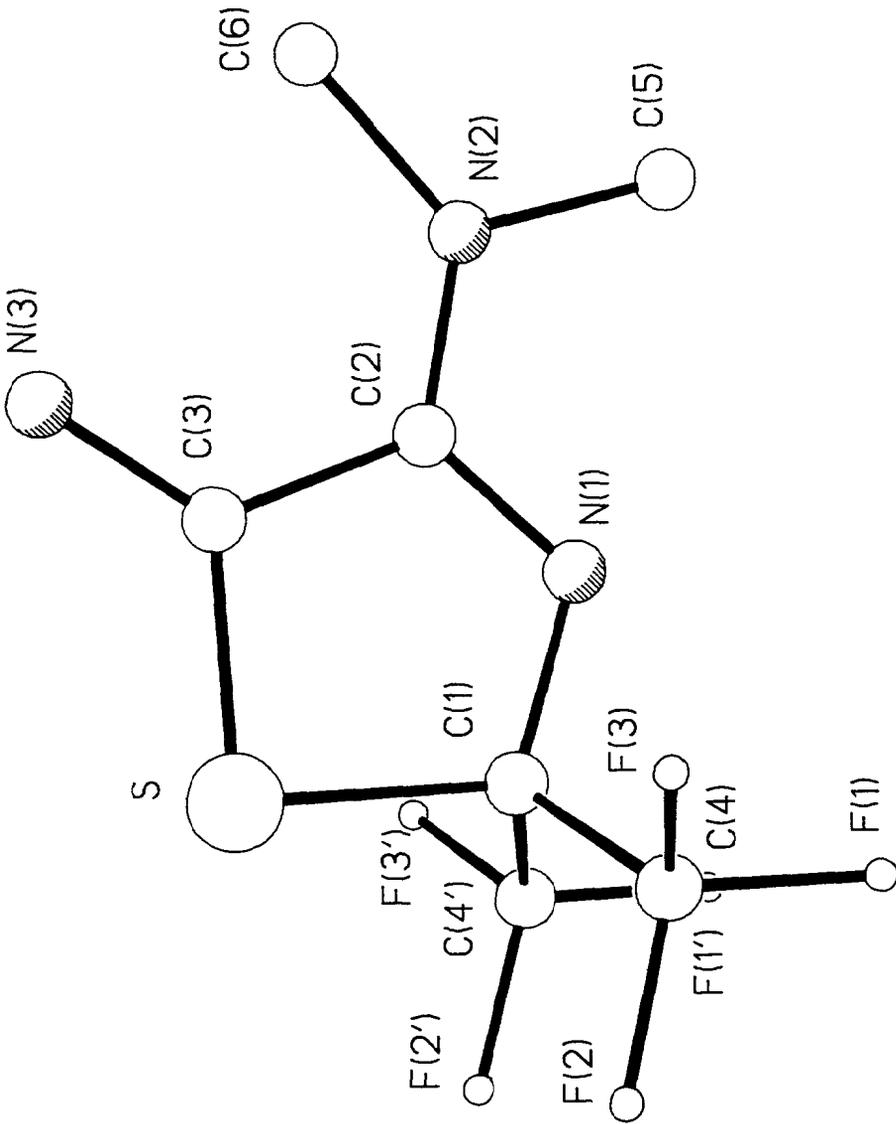


Abb. 1. Die Molekülstruktur von **1** im Kristall.

TABELLE 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope  
Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) für 1

	<u>x</u>	<u>y</u>	<u>z</u>	<u>U</u>
S	4511(2)	2500	1838(1)	61(1)*
C(1)	7210(6)	2500	2027(4)	46(1)*
N(1)	7985(5)	2500	3352(3)	49(1)*
C(2)	6631(6)	2500	4118(4)	44(1)*
C(3)	4511(6)	2500	3496(4)	52(2)*
C(4)	7914(4)	870(5)	1405(3)	64(1)*
F(1)	9881(3)	787(3)	1512(2)	88(1)*
F(2)	7258(3)	782(4)	176(2)	99(1)*
F(3)	7311(4)	-526(3)	1960(2)	95(1)*
N(2)	7127(5)	2500	5381(3)	57(1)*
C(5)	9221(7)	2500	5865(4)	77(2)*
C(6)	5797(8)	2500	6346(5)	88(2)*
N(3)	3034(6)	2500	4092(4)	90(2)*

\*  $\bar{U}$  äquivalente isotrope  $\bar{U}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $\bar{U}_{ij}$  Tensors

TABELLE 3

Bindungslängen (pm) für 1

S-C(1)	182.6(4)	S-C(3)	174.6(4)
C(1)-N(1)	143.1(5)	C(1)-C(4)	153.4(4)
C(1)-C(4a)	153.4(4)	N(1)-C(2)	129.9(5)
C(2)-C(3)	151.2(5)	C(2)-N(2)	133.2(5)
C(3)-N(3)	125.1(6)	C(4)-F(1)	133.4(4)
C(4)-F(2)	132.0(4)	C(4)-F(3)	132.4(4)
N(2)-C(5)	145.6(6)	N(2)-C(6)	144.3(7)
N(3)-H(3)	92.0(30)		

TABELLE 4

Bindungswinkel ( $^\circ$ ) für 1

C(1)-S-C(3)	90.9(2)	S-C(1)-N(1)	110.7(3)
S-C(1)-C(4)	108.5(2)	N(1)-C(1)-C(4)	108.6(2)
S-C(1)-C(4a)	108.5(2)	N(1)-C(1)-C(4a)	108.6(2)
C(4)-C(1)-C(4a)	111.9(4)	C(1)-N(1)-C(2)	113.7(3)
N(1)-C(2)-C(3)	116.4(3)	N(1)-C(2)-N(2)	120.6(3)
C(3)-C(2)-N(2)	123.0(4)	S-C(3)-C(2)	108.4(3)
S-C(3)-N(3)	127.0(3)	C(2)-C(3)-N(3)	124.6(4)
C(1)-C(4)-F(1)	111.6(3)	C(1)-C(4)-F(2)	112.1(3)
F(1)-C(4)-F(2)	107.2(3)	C(1)-C(4)-F(3)	111.2(3)
F(1)-C(4)-F(3)	106.7(3)	F(2)-C(4)-F(3)	107.8(3)
C(2)-N(2)-C(5)	117.9(4)	C(2)-N(2)-C(6)	126.9(4)
C(5)-N(2)-C(6)	115.2(3)	C(3)-N(3)-H(3)	121.3(32)

## EXPERIMENTELLES

$^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Bruker WP80SY ( $^1\text{H}$ : 80.13 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 75.39 MHz), TMS und  $\text{CFCl}_3$  als interner Standard.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 250 (250.133 MHz), TMS als interner Standard. IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrograph 735 B, Verreibungen in Nujol. Massenspektren: Finnigan MAT 8230. Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium des Anorg. Chem. Instituts Göttingen.

Darstellung der 4-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis (trifluormethyl)-thiazole 1 und 2 : 2,13 g (41 mmol)  $(\text{CN})_2$  werden bei  $-30^\circ\text{C}$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und 1,84 g (41 mmol)  $\text{Me}_2\text{NH}$  in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und gibt 15 g (41 mmol) 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan zu der dunkel gefärbten Reaktionslösung. Nach 48 h Rühren werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum abgezogen, der Rückstand in 50 ml n-Hexan aufgenommen und zweimal mit je 20 ml 0.5 N HCl ausgeschüttelt. Die org. Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und über eine 20 cm Kieselgelsäule filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein orange gefärbtes Öl, das bei 1 Torr fraktioniert destilliert wird. Die erhaltenen Fraktionen werden getrennt an Silicagel in n-Hexan /  $\text{Et}_2\text{O}$  (2:1) chromatographiert. 1 wird vor 2 eluiert.

Ausbeute: 2 g (17%) 1, Schmp.  $56^\circ\text{C}$ . - MS (70 e V):  $m/z \approx 279$  (M, 68%), 264 (M- $\text{CH}_3$ , 10%), 259 (M-HF, 20%), 210 (M- $\text{CF}_3$ , 44%), 205 ( $(\text{CF}_3)_2\text{CNCNMe}$ , 100%), 69 ( $\text{CF}_3$ , 54%), 44 ( $\text{NMe}_2$ , 42%), 42 ( $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , 84%) und weitere Fragmente. - FI (10kV):  $m/z \approx 279$  (M, 100%). - IR: 1640 st ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1610 st ( $\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$C_7H_7F_6N_3S$ (279,2)	Ber.	C 30,11	H 2,53	N 15,05
	Gef.	C 29,8	H 2,6	N 15,1

Für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 1 können durch Umkristallisieren aus n-Hexan erhalten werden.

$C_7H_7F_6N_3S$  1 kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/m$  mit  $a = 681,7(1)$ ,  $b = 779,5(2)$ ,  $c = 1054,1(3)$  pm,  $\beta = 97,07(2)^\circ$ ;  $z = 2$ ,  $V = 0,5559 \text{ nm}^3$ ,  $D_x = 1,668 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0,34 \text{ mm}^{-1}$ .

Von einem Kristall mit den Abmessungen  $0,3 \times 0,5 \times 0,7$  mm wurden auf einem STOE-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 1464 Reflexe bis  $2\theta = 45^\circ$  gemessen, wovon 696 symmetrieunabhängig sind. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und zu einem R-Wert von 0,045 mit allen Reflexen verfeinert (Wichtung  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0,0008 F^2$ ;  $R_w = 0,051$ ). Alle Wasserstoffatome außer H(3) wurden geometrisch positioniert. H(3) fand sich in einer Differenzfouriersynthese und wurde gemäß (den Grenzen)  $C-H = 92,0 \pm 0,1$  pm verfeinert. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ausbeute : 9,1 g (48%) 2. - MS (70 eV) :  $m/z = 461$  (M, 5%), 442 (M-F, 4%), 392 (M- $\text{CF}_3$ , 5%), 310 (M-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>CH, 10%), 278 (M-( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>HCS, 100%), 205 (( $\text{CF}_3$ )<sub>2</sub>CNCNMe, 40%), 69 ( $\text{CF}_3$ , 35%), 44 (NMe, 25%), 42 ( $\text{CH}_2\text{NCH}_2$ , 82%) und weitere Fragmente. - FI (10 V) :  $m/z = 461$  (M, 100%). - IR : 1611 st ( $\nu\text{C}=\text{N}$ ), 1571 st ( $\nu\text{C}=\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

$C_{16}H_7F_{12}N_3S_2$ (461,2)	Ber.	C 26,04	H 1,53
	Gef.	C 26,5	H 1,8

## DANKSAGUNG

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren W. Zolke und R. Schöne danken wir für die Aufnahmen der NMR-Spektren.

## LITERATUR

- 1 H. Grützmacher, H.W. Roesky, Chem. Ber. 119 (1986) 2127.
- 2 W.J. Middleton, C.G. Krespan, J. org. Chem. 33 (1968) 3625.
- 3 K.S. Dhathathreyan, H.W. Roesky, unveröffentl. Ergebnisse.
- 4 T.K. Brotherton, J.W. Lynn, Chem. Rev. 59 (1959) 841.
- 5 W.J. Middleton, W.H. Sharkey, J. org. Chem. 30 (1965) 1384.
- 6 A.F. Wells, Structural Inorg. Chem., 3. Aufl., Oxford University Press 1962, 718.
- 7 K. Keller, A. Thiel, H.W. Roesky, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 313.
- 8 Die Aktivierungsenergie der Rotationsbarriere wurde nach  $\Delta G^* = 19,13 T_{\text{koal}} (9,97 + \log \frac{T_{\text{koal}}}{\delta \nu})$  berechnet. Siehe auch : H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York 1983.