

Received: November 12, 1990; accepted: January 15, 1991

DIE REAKTION VON DITHIOOXAMID MIT DIMEREM HEXAFLUORTHIOACETON

**GERD RABE, HERBERT W. ROESKY*, RAKESH BOHRA, HANS-GEORG SCHMIDT
und MATHIAS NOLTEMEYER**

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

Prof. N. Watanabe zum 70. Geburtstag gewidmet

SUMMARY

Dimeric hexafluorothioacetone (HFTA) (1) reacts with dithio-oxamide (2) to give two isomeric products 3a and 3b. The equilibrium of the two isomers has been studied by ^1H - and ^{19}F -nmr spectroscopy. The structure of 3a has been determined by X-ray crystallography.

ZUSAMMENFASSUNG

Dimeres Hexafluorthioacetone (HFTA) (1) reagiert mit Dithio-oxamid (2) zu den zwei Isomeren 3a und 3b. Das Gleichgewicht der beiden Isomeren wurde mit Hilfe von ^1H - und ^{19}F -NMR Spektroskopie untersucht. Die Struktur von 3a wurde durch eine Einkristall-röntgenstrukturanalyse bestimmt.

EINLEITUNG

Die Chemie des Hexafluoracetons (HFA) ist eingehend untersucht worden [1]. Das homologe Hexafluorthioacetone (HFTA) (1), welches dimer vorliegt, ist vermehrt in den Blickpunkt des Interesses [2] gerückt, seitdem es gut zugänglich ist [3].

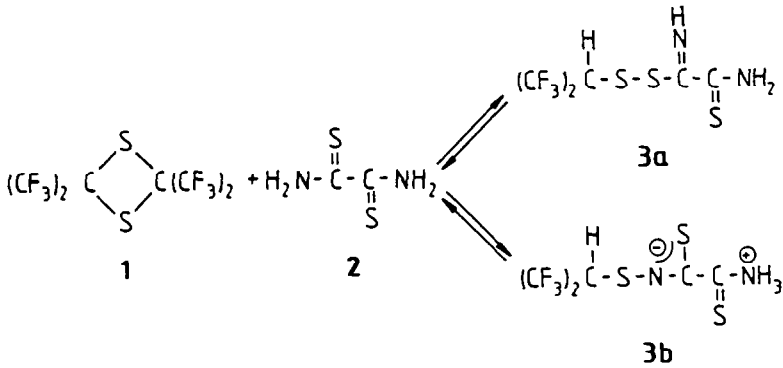
Kürzlich berichteten wir über Reaktionen des HFTA (1) mit Thioharnstoff und Phenylthioharnstoff [4]. Wir konnten zeigen, daß die jeweiligen Reaktionen unter Oxidation der Thiocarboxamidkomponente verlaufen. Die Rolle des Oxidationsmittels übernimmt in diesem Fall ein weiteres Äquivalent HFTA (1). Hierbei wird es zum Hexafluor-2-propanthiol reduziert. Durch nachfolgende inverse Addition dieses Thiols an HFTA (1) bildet sich als endgültiges Reduktionsprodukt das Bis(hexafluorisopropyl)disulfid.

Wir waren nun an dem Reaktionsverhalten eines bifunktionellen Thiocarboxamides interessiert. Als einfachster Vertreter bietet sich hier das Dithiooxamid (2) an.

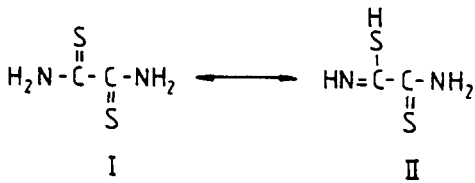
Dithiooxamid reagiert mit HFA ganz ungewöhnlich unter Wanderung eines Sauerstoffatoms vom HFA und Verdrängung eines Schwefelatoms in 2 [5].

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Reaktion von zwei Äquivalenten 1 mit 2 nimmt überraschenderweise einen völlig anderen Verlauf als die von uns bereits beschriebenen Reaktionen des HFTA.



Es erscheint plausibel, daß in Lösung zwei Isomere (I und II) von 2 im Sinne einer Keto-Enol-Tautomerie vorliegen.



Es ist literaturbekannt, daß das HFTA-Dimer nucleophile Additionsreaktionen mit Aminen eingeht [6]. Mit bestimmten Thiolen findet unter S-S-Verknüpfung inverse Addition an das HFTA statt [7].

Offensichtlich reagiert das Dithiooxamid (2) hier zum einen wie ein Thiol (II) unter inverser Addition an das HFTA (1) zum Disulfid 3a. Zum anderen findet ein nucleophiler Angriff von 2 über die Aminofunktion (I) am Schwefel von 1 statt.

Das Vorliegen des so gebildeten Additionsprodukts in der dipolaren Form **3b** kann direkt aus dem ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum abgeleitet werden.

Das CH-Proton der Isomeren **3a** und **3b** tritt als Septett bei 3.62 und 3.60 ppm mit jeweils gleichen Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{H-F}} = 7.6$ Hz auf. Die Thiocarboxamid-Protonen findet man bei 7.44 und 8.78 ppm und das NH-Proton bei 11.24 ppm. Eine ähnlich hohe Tieffeldverschiebung für ein NH-Proton mit vergleichbarer chemischer Umgebung zeigt das 4-(Dimethylamino)-2,5-dihydro-5-imino-2,2-bis-(trifluormethyl)-thiazol [2] mit 10.50 ppm. Die NH_3^+ -Protonen von **3b** weisen eine chemische Verschiebung von 11.62 ppm auf.

Das Isomerenverhältnis **3a/3b** wurde den ^1H -gekoppelten ^{19}F -NMR-Spektren entnommen. Durch Aufnahme der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln konnte das Vorliegen eines Isomergleichgewichts zweifelsfrei bewiesen werden. Das Verhältnis der beiden Isomeren ändert sich mit der Polarität des Lösungsmittels (Tab. 1).

TABELLE 1

Verhältnis von **3a** und **3b** in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Isomer 3a (%)	Isomer 3b (%)
C_6D_6	100	0
CDCl_3	71	29
CD_3CN	80	20

Die chemischen Verschiebungen im ^{19}F -NMR-Spektrum von **3a** und **3b** ändern sich in den verwendeten Lösungsmitteln nur wenig. Aller-

dings liegt in CD_3CN im Gegensatz zu C_6D_6 und CDCl_3 das Hauptisomer **3a** zu höherem Feld verschoben als das Nebenisomer **3b**.

Im ^1H -NMR-Spektrum ändern sich dagegen insbesondere die chemischen Verschiebungen der Septetts der $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ -Gruppierungen von 2.28 ppm (C_6D_6) bis 4.37 ppm (CD_3CN).

Die Isomeren **3a** und **3b** können im ^{13}C -NMR-Spektrum lediglich in den Signalen des C(4)-Kohlenstoffs unterschieden werden. Eine Ausschnittvergrößerung (Abb. 1) des Signalbereichs der CF_3 -Gruppen zeigt interessanterweise eine Überlagerung mehrerer Quadrupletts mit Signalschwerpunkt bei 122.2 ppm. Vermutlich handelt es sich um eine Vielzahl von Rotationsisomeren bedingt durch gehinderte Rotation der $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$ -Gruppierung.

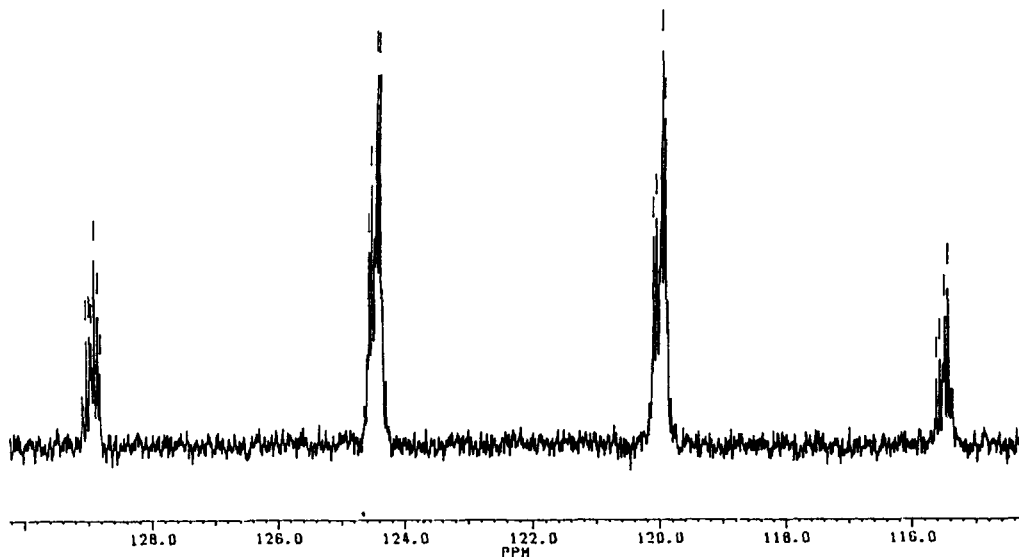


Abb. 1. Ausschnittvergrößerung des Signalbereichs der CF_3 -Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomerengemisches **3a** und **3b**.

3a und **3b** lassen sich durch gezielte Umkristallisation trennen. Während aus einer heißgesättigten Hexanlösung bevorzugt das Isomer **3a** auskristallisiert, erhält man aus verdünnten Hexanlösungen bei -20°C vorwiegend **3b**.

Im Massenspektrum von **3a** liegt der Molpeak mit 25% bei 302 Masseneinheiten vor. Daneben erscheinen noch Bruchstücke wie CSNH_2 (100%), HNCCSNH_2 (45%) und HNCSCSNH_2 (35%). Das Massenspektrum von **3b** zeigt hingegen nicht den Molpeak, sondern lediglich wenig aussagekräftige Fragmente wie $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_{12}\text{S}_3$ (Isotopenverteilung korrekt) (5%), $(\text{CF}_3)_2\text{CHSSH}$ (45%), CF_3 (25%) und S_2 (100%).

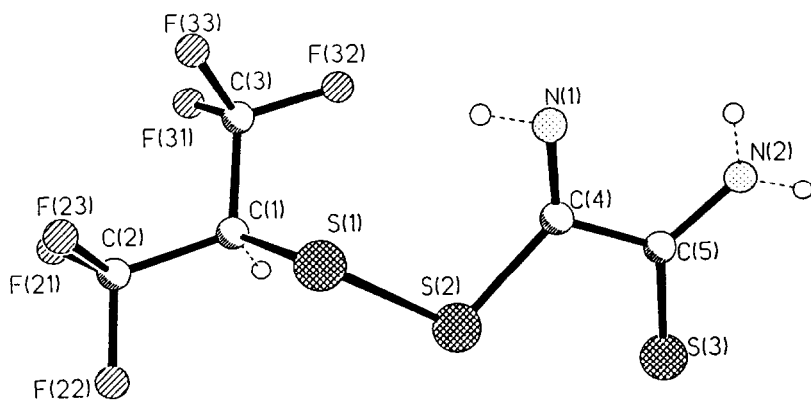


Abb. 2. Zeigt ein Molekül **3a** im Kristall.

Zum Vergleich der Bindungslängen $\text{S}(1)\text{-S}(2)$, $\text{C}(5)\text{-S}(3)$ und $\text{C}(5)\text{-N}(2)$ der untersuchten Einkristallstruktur werden das 3-(N-Phenyl)-amino-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-dithiazolin [4] und das Hexafluoraceton-thiosemicarbazon [4] herangezogen, die ähnliche

Strukturmerkmale aufweisen wie **3a**. In allen drei Fällen findet man eine sehr gute Übereinstimmung der jeweiligen Werte. Die C(4)-N(1)-Bindungslänge in **3a** ist mit 125.2(4) pm deutlich kürzer als der Abstand C(5)-N(2) (131.2(3) pm) und entspricht somit einer C-N-Doppelbindung.

EXPERIMENTELLES

Lösungsmittel und Glasgeräte werden sorgfältig getrocknet und die Reaktionen unter trockenem Stickstoff durchgeführt. - IR: Bio-Rad FTS 7, Nujol-Verreibung; es werden nur die stärksten Banden mitgeteilt. - NMR: Bruker WP 80 SY, 250 M; Referenz für ^1H - und ^{13}C -NMR TMS, für ^{19}F -NMR CFCl_3 . - Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Isomerengemisch 3a und 3b

36.4g (100 mmol) **1** und 6.0g (50 mmol) Dithiooxamid werden 14h in 100 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand in n-Hexan suspendiert und heiß filtriert. Aus der Filtratlösung kristallisieren beim Abkühlen gelbe Kristalle **3a** mit Schmp. 117°C (Zers.) und farblose Kristalle **3b** mit Schmp. 95°C. Man erhält 1.8 g (12% bezogen auf Dithiooxamid) des Isomerengemisches **3a** und **3b**. -

IR (Nujol/KBr): $\tilde{\nu} = 3380 \text{ cm}^{-1}$ st, 3240 st, 3220 st, 3150 st, 1610 st, 1585 sst, 1350 sst, 1270 sst, 1230 sst, 1130 sst, 1090 sst, 895 st, 880 sst, 730 sst, 680 sst, 625 st. - ^1H -NMR (CDCl_3): 3.62 (sept, $^3J_{\text{H,F}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, CH), 7.44 u. 8.78 (br., 2H, NH_2),

11.24 (br., 1H, NH) (**3a**); 3.60 (sept, $^3J_{H,F} = 7.6$ Hz, 1H, CH),
 11.62 (br., 3H, NH₃) (**3b**). - ^{19}F -NMR (CDCl₃): -66.3 (**3a**); -66.4
 (**3b**). - ^{13}C -NMR (CDCl₃): 59.3 (sept., $^2J_{C,F} = 30.9$ Hz), 122.2 (mq,
 $J_{C,F} = 282.1$ Hz), 162.4, 162.7, 191.6. - MS (FI): m/z = 302 [M⁺].-

MS (EI): m/z (%) = 302 (25) [M⁺], 119 (35) [HNCSNSNH₂⁺], 87
 (45) [HNCCSNH₂⁺], 60 (100) [CSNH₂⁺] (**3a**). - MS (EI): m/z (%) = 398
 (5) [C₆H₂F₁₂S₃⁺], 216 (45) [(CF₃)₂CHSSH⁺], 69 (25) [CF₃⁺], 64
 (100) [S₂⁺] (**3b**).

C₅H₄F₆N₂S₃ (302.3) Ber. C 19.9 H 1.3 N 9.3

Gef. C 19.6 H 1.4 N 9.3

Röntgenstrukturanalyse von 3a

Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffrakto-
 meter mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (λ = 71.069
 pm) bei Raumtemperatur benutzt. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden
 anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch
 positioniert und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert.

3a: C₅H₄N₂F₆S₃; $M_r = 302.3$; $a = 535.4(1)$, $b = 622.3(1)$, $c =$
 $1697.6(3)$ pm; $\alpha = 98.97(2)$, $\beta = 101.54(1)$, $\gamma = 101.11(1)^\circ$; $V =$
 0.53249 nm³; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.73$ mm⁻¹; $\rho = 1.89$
 Mg m⁻³; Kristallgröße 0.2 x 0.5 x 1.0 mm; 2069 Reflexe gemessen,
 davon 1301 symmetrieunabhängige mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ für alle
 Berechnungen verwendet; $R = 0.0323$, $R_w = 0.0442$ [wobei $w =$
 $1/[\sigma^2(F_o) + 0.0002 \cdot F_o^2]$]; Restelektronendichte $\pm 0.3 \cdot 10^{-6}$ e⁻pm⁻³.

In Tab. 2 und 3 sind die Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungs-
 längen und -winkel von **3a** angegeben.

TABELLE 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope
thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von 3a

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3980(5)	7293(4)	1706(2)	44(1)
C(2)	1744(5)	5255(5)	1387(2)	50(1)
F(21)	1834(4)	4107(3)	677(1)	80(1)
F(22)	1775(4)	3876(3)	1914(1)	72(1)
F(23)	-583(3)	5760(3)	1287(1)	74(1)
C(3)	4302(7)	8750(5)	1084(2)	66(1)
F(31)	4870(5)	7683(4)	426(1)	97(1)
F(32)	6229(5)	10546(4)	1398(1)	114(1)
F(33)	2163(5)	9448(4)	821(1)	92(1)
S(1)	3488(1)	8838(1)	2655(1)	44(1)
S(2)	7140(1)	9496(1)	3425(1)	42(1)
C(4)	8241(5)	12449(4)	3467(2)	39(1)
N(1)	7067(5)	13728(4)	3119(2)	63(1)
C(5)	10877(5)	13373(4)	4041(1)	39(1)
N(2)	11693(5)	15553(4)	4163(2)	61(1)
S(3)	12485(1)	11666(1)	4473(1)	49(1)

* äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel
der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors

TABELLE 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) in 3a

C(1)-C(2)	150.9 (3)	C(1)-C(3)	151.0 (5)
C(1)-S(1)	183.6 (3)	S(1)-S(2)	205.0 (1)
S(2)-C(4)	180.4 (3)	C(4)-N(1)	125.2 (4)
C(4)-C(5)	149.4 (3)	C(5)-N(2)	131.2 (3)
C(5)-S(3)	165.9 (3)		
C(2)-C(1)-C(3)	113.2(2)	C(2)-C(1)-S(1)	108.2(2)
C(3)-C(1)-S(1)	112.1(2)	C(1)-S(1)-S(2)	102.0(1)
S(1)-S(2)-C(4)	100.9(1)	S(2)-C(4)-N(1)	129.0(2)
S(2)-C(4)-C(5)	111.1(2)	N(1)-C(4)-C(5)	119.8(2)
C(4)-C(5)-N(2)	114.5(2)	C(4)-C(5)-S(3)	119.8(2)
N(2)-C(5)-S(3)	125.6(2)		

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen
können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für
wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-
Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-
der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

DANKSAGUNG

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG danken wir für großzügige Unterstützung. G. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Vergabe eines Promotionsstipendiums.

LITERATUR

- 1 M. Witt, K.S. Dhathathreyan, H.W. Roesky, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **30** (1986) 223.
- 2 H.W. Roesky, K.S. Dhathathreyan, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 1053; H.W. Roesky, K.S. Dhathathreyan, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch., **40b** (1985) 240; K. Burger, E. Huber, Chem.-Ztg., **110** (1986) 211; H. Grützmacher, N. Keweloh, H.W. Roesky, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, J. Fluorine Chem., **37** (1987) 279; K. Burger, R. Simmerl, Liebigs Ann. Chem. (1984) 982; A. Elsäßer, W. Sundermeyer, Tetrahedron Lett., **24** (1983) 2141; A. Elsäßer, W. Sundermeyer, Chem. Ber., **118** (1985) 4553.
- 3 D.C. England, J. Org. Chem., **46** (1981) 153; M. van der Puy, L.G. Agnello, J. Org. Chem., **47** (1982) 377.
- 4 G. Rabe, J. Sundermeyer, H.W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, Chem. Ber., **123** (1990) 691.
- 5 H.W. Roesky, H. Hofmann, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch., **40b** (1985) 124.
- 6 T. Kitazume, N. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., **46** (1973) 3285.
- 7 W.J. Middleton, W.H. Sharkey, J. Org. Chem., **30** (1965) 1384.