

## Synthese von Heterocyclen durch Verwendung von Bis(trifluormethyl)sulfin-imiden\*

Herbert W. Roesky<sup>†</sup>, Andrew May und Mathias Noltemeyer

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 5. Mai 1992; akzeptiert den 28. Juli 1992)

### Abstract

From the reaction of  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SCl}$  (**3**) with  $\text{Me}_3\text{SiNHBU}^t$  the amine  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SNHBU}^t$  (**5**) is obtained. 1,3-Dehydrohalogenation of  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SNHBU}^t$  (**5**) with  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  yields the sulfin-imide  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NBU}^t$  (**6**).  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SCl}$  (**3**) reacts with  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  to form the *N,N*-bis(trimethylsilyl)-2-(perfluoropropenyl)sulfenamide (**7**). The sulfin-imides  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1-adamantyl (**2**) and  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NBU}^t$  (**6**) react with norbornene to produce the isothiazolidine derivatives  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NS}$  (**9**) and  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{NS}$  (**10**). From the reaction of  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1-adamantyl (**2**) and styrene, the 2-vinylpyridine compounds  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{NS}$  (**11**) and  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$  (**12**), respectively, are obtained. Acrylic acid derivatives react with  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1-adamantyl (**2**) or  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NBU}^t$  (**6**), respectively, to yield the isothiazolidine derivatives  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**13**),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**14**),  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**15**) and  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**16**). *t*-Butylphospha-alkyne forms the substituted 1,2,4-thiazaphosphole  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NPS}$  (**17**) with  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1,1,3,3-tetramethylbutyl (**1**). The structures of **9**, **10**, **11**, **12**, **13** and **15** have been confirmed by X-ray analyses.

### Zusammenfassung

Die Reaktion des Sulfenylchlorids  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SCl}$  (**3**) mit  $\text{Me}_3\text{SiNHBU}^t$  führt zu  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SNHBU}^t$  (**5**). Die 1,3-Dehydrohalogenierung von  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SNHBU}^t$  (**5**) mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  ergibt das Sulfinimid  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NBU}^t$  (**6**).  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SCl}$  reagiert mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  zum *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-2-(perfluorpropenyl)sulfenamid (**7**). Die Sulfinimide  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1-adamantyl (**2**) und  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NBU}^t$  (**6**) reagieren mit Norbornen zu den Isothiazolidinen  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NS}$  (**9**) und  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{NS}$  (**10**). Aus der Reaktion von  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1-adamantyl (**2**) mit Styrol und 2-Vinylpyridin erhält man die Verbindungen  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{NS}$  (**11**) und  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$  (**12**). Die Reaktion von Acrylsäurederivaten mit  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1-adamantyl (**2**) und  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NBU}^t$  (**6**) führt zu den Isothiazolidinen  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**13**),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**14**),  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**15**) und  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (**16**). *t*-Butylphosphaalkin bildet mit  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{N}$ -1,1,3,3-tetramethylbutyl (**1**) das substituierte 1,2,4-Thiazaphosphol  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NPS}$  (**17**). Die Verbindungen **9**, **10**, **11**, **12**, **13** und **15** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

### Einführung

In einer früheren Arbeit haben wir über die Synthese von Bis-(trifluormethyl)sulfin-imiden der Zusammensetzung  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{S}=\text{NR}$  (**1**: R =

\*Professor Nobuatsu Watanabe zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>†</sup>Autor für Korrespondenz.

1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2: R = 1-Adamantyl) berichtet [1]. Die Verbindungen **1** und **2** entstehen in einer zweistufigen Reaktion aus dem Sulfenylchlorid (**3**) mit silylierten Aminen und einer nachfolgenden baseninduzierten 1,3-Dehydrohalogenierung mit Natrium-hexamethyldisilazanid (**4**).

## Experimenteller Teil

Lösungsmittel und Glasgeräte wurden sorgfältig getrocknet und die Reaktionen unter trockenem Stickstoff durchgeführt. IR: Spektrophotometer Perkin-Elmer 735B und Bio-Rad FTS7, Nujol-Verreibung, KBr-Pressling oder kapillarer Film. Es werden nur die stärksten Banden mitgeteilt. UV: Perkin-Elmer 320. NMR: Bruker WP 80 SY, AM 250, Referenz für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR TMS, für  $^{19}\text{F}$ -NMR  $\text{CFCl}_3$ , für  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). Dabei bedeutet ein negatives (positives) Zeichen eine Verschiebung nach höheren (niederen) Feldstärken. MS: Finnigan MAT 8230 und Varian MAT CH 5. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

### *N*-(*t*-Butyl)-1-chlor-1,1-bis(trifluormethyl)methansulfenamid (**5**)

Man tropft 73.6 g (0.51 mol) *N*-Trimethylsilyl-*t*-butylamin zu 124.0 g (0.49 mol) 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-sulfenylchlorid. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird zur Vervollständigung der Umsetzung noch 1 h unter Rückfluss gehalten. Anschliessend wird das entstandene Chlortrimethylsilan bei vermindertem Druck entfernt. Fraktionierte Destillation des verbleibenden Öls liefert 132 g (93%) einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit mit Sdp. 85 °C/75 mbar. IR (Film)  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3320 (m); 2910 (s); 1360 (s); 1250–1200 (sst, br); 1150 (s); 920 (s).  $^1\text{H}$ -NMR (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.5 (s, br, NH); 1.19 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -70.60 (s) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 122.6 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 280$  Hz); 74.8 (sep,  $^2J_{\text{CF}} = 29$  Hz); 55.2 (s, N-C); 29.8 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ppm. MS (EI)  $m/z$ : 289 (10%, M); 274 (10%, M -  $\text{CH}_3$ ); 233 (20%, M -  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 104 (10%, M -  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2$ ); 69 (15%,  $\text{CF}_3$ ); 57 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClF}_6\text{NS}$  (289.7): Ber.: C, 29.0; H, 3.5; N, 4.8%. Gef.: C, 28.9; H, 3.4; N, 5.3%.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Bis(trifluormethyl)sulfin-imide (AAV) **1** [1], **2** [1], **6**

Zu einer auf -5 °C gekühlten Lösung des entsprechenden 1-Chlor-1,1-bis(trifluormethyl)methansulfenamids in Diethylether wird eine Lösung von Lithium-hexamethyldisilazanid (maximal 5% Überschuss) in *n*-Hexan getropft. Nach beendetem Zutropfen rührt man noch 3 h bei Raumtemp. und filtriert anschliessend das entstandene LiCl ab.

### *N*-(*t*-Butyl)bis(trifluormethyl)sulfinimid (**6**)

Die auf die oben angegebene Weise erhaltene Lösung wird für Folgereaktionen ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt.  $^{19}\text{F}$ -NMR (60 MHz,  $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-Hexan}$ )  $\delta$ : -55.8 (q,  $^4J_{\text{FF}} = 5$  Hz); -60.0 (q,  $^4J_{\text{FF}} = 5$  Hz) ppm.

*N,N-Bis(trimethylsilyl)-2-perfluorpropensulfenamid (7)*

Zu einer auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 8.7 g (34 mmol) 2-Chlor-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-sulfonylchlorid in 80 ml Diethylether wird langsam eine Lösung von 5.7 g (34 mmol) Lithium-hexamethyldisilazanid in 60 ml n-Hexan getropft. Die Lösung entfärbt sich dabei und es bildet sich ein farbloser Niederschlag von Lithiumchlorid. Man lässt auf Raumtemp. kommen und rührt noch weitere 12 h. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei  $10^{-2}$  mbar entfernt. Von diesen wird das Solvens bei 100 mbar abgezogen. Fraktionierte Destillation des verbleibenden Öls liefert 3.6 g (32%) einer farblosen Flüssigkeit mit einem Sdp. von  $80\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ mbar}$ . IR (Film)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2960 (sst); 2900 (st); 1980 (st); 1690 (sst); 1320 (sst); 1260 (sst); 1140 (sst); 1020 (sst); 900–810 (sst, br); 760 (sst); 730 (sst).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.17 (s, br) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $-57.8$  (dd,  $^4J_{\text{FF}(\text{trans})}=22\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{FF}(\text{cis})}=10\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ );  $-65.8$  (q,  $^4J_{\text{FF}(\text{trans})}=22\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ );  $-67.4$  (q,  $^4J_{\text{FF}(\text{cis})}=10\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 157.3 (qdd,  $^1J_{\text{CF}}=290\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CF}}=3.7\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_2$ ); 124.7 (ddq,  $^1J_{\text{CF}}=270\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CF}}=9\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{CF}}=5\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ); 91.9 (dq,  $^2J_{\text{CF}}=35\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{CF}}=25\text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{CF}}=5\text{ Hz}$ ,  $\text{C-CF}_3$ ); 2.0 (dq,  $J_{\text{CF}}=0.5\text{ Hz}$ , Si-C) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 323 (30%, M); 119 (35%,  $\text{SNSiCH}_3$ ); 73 (100%,  $\text{SiCH}_3$ ); 69 (35%,  $\text{CF}_3$ ).  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}_5\text{NSSi}_2$  (323.5): Ber.: C, 33.4; H, 5.6; N, 4.3%. Gef.: C, 33.4; H, 5.4; N, 4.4%.

*3-(t-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4-thia-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (9)*

Zu einer nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellten Lösung gibt man einen dreimolaren Überschuss an Norbornen und rührt bei Raumtemp. Nach 72 h ist die Umsetzung vollständig ( $^{19}\text{F-NMR}$ -Kontrolle). Das Lösungsmittel wird nun i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der farblose Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert.

Einwaage: 6.18 g (21 mmol) **5** in 50 ml Diethylether, 3.57 g (21 mmol) Lithium-hexamethyldisilazanid in 40 ml n-Hexan und 5.93 g (62 mmol) Norbornen in 50 ml n-Hexan. Ausb. 6.2 g (85%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von  $78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . IR (Film)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2980 (st); 1390 (s); 1365 (m); 1260 (sst); 1180 (sst).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$  Numerierung entsprechend Abb. 1)  $\delta$ : 3.43 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.2\text{ Hz}$ , 1H, H-2); 2.65 (d,  $^3J_{\text{HH}}=7.2\text{ Hz}$ , 1H, H-3); 2.57 (s br, 1H, H-34); 2.31 (m, 1H, H-31); 2.08 (m, 1H, H-35); 1.51 (m, 1H, H-32); 1.25 (m, 1H, H-35); 1.20 (m, 1H, H-33); 1.14 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.08 (m, 1H, H-33); 1.04 (m, 1H, H-32) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $-62.2$  (q,  $^4J_{\text{FF}}=12\text{ Hz}$ );  $-69.4$  (q,  $^4J_{\text{FF}}=12\text{ Hz}$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Numerierung entsprechend Abb. 1)  $\delta$ : 125.1 (q,  $^1J_{\text{CF}}=284\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ); 123.9 (q,  $^1J_{\text{CF}}=284\text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ); 76.1 (s, C-2); 70.5 (sep,  $^2J_{\text{CF}}=26\text{ Hz}$ , C-1); 59.0 (s, C-3); 46.5 (s, C-41); 38.2 (q,  $^4J_{\text{CF}}=3\text{ Hz}$ , C-34); 34.5 (m, C-35); 30.8 (s, C-31); 30.0 (s, C-33); 27.8 (s, C-42, C-43, C-44); 23.8 (s, C-32) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 347 (20%, M); 291 (90%,  $\text{M-C}_4\text{H}_8$ ); 57 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{NS}$  (347.4): Ber.: C, 48.4; H, 5.5; N, 4.0%. Gef.: C, 48.7; H, 6.0; N, 4.0%.

*3-(1-Adamantyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4-thia-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decan (10)*

Eine Mischung aus 3.31 g (10 mmol) **2** und 0.94 g (10 mmol) Norbornen werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Nach 72 h ist die Reaktion vollständig (<sup>19</sup>F-NMR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird i. Vak. (10<sup>-2</sup> mbar) entfernt. Nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man 3.5 g (82%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von 98 °C. IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2920 (sst); 1260 (sst); 1220 (sst); 1190 (sst); 1130 (st); 1090 (st); 920 (st). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub> Numerierung entsprechend Abb. 1)  $\delta$ : 3.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H-2); 2.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 1H, H-3); 2.54 (s, br, 1H, H-34); 2.23 (m, 1H, H-31); 2.06 (s, br, 4H, Ad-H, H-35); 1.69 (s, br, 6H, Ad-H); 1.59 (s, br, 6H, Ad-H); 1.48 (m, 2H, H-33, H-32); 1.16 (m, 3H, H-32, H-33, H-35) ppm. <sup>19</sup>F-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -62.2 (q, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 11.6 Hz); -69.5 (q, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 11.6 Hz) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Numerierung entsprechend Abb. 1)  $\delta$ : 125.1 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 284 Hz); 123.9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 284 Hz); 73.7 (s, C-2); 70.0 (sep, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 26 Hz, C-1); 58.8 (s, C-41); 58.5 (s, C-3); 46.8 (s, C-31); 41.0 (m, C-34); 38.3 (m, 3C, C-43, C-45, C-47); 36.4 (s, 3C, C-42, C-48, C-49); 34.4 (m, C-35); 30.1 (s, C-33); 29.9 (s, 3C, C-44, C-46, C-50); 23.9 (s, C-32) ppm. MS (EI) *m/z*: 425 (10%, M); 135 (100%, Ad). C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>F<sub>6</sub>NS (425.5): Ber.: C, 56.5; H, 5.9; N, 3.3%. Gef.: C, 56.3; H, 5.6; N, 3.4%.

*2-(1-Adamantyl)-3-(phenyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-isothiazolidin (11)*

Zu einer Lösung von 1.19 g (3.6 mmol) **2** in 20 ml Diethylether tropft man unter Rühren 0.46 g (4.4 mmol) Styrol. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. zeigt ein <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum die vollständige Umsetzung an. Das Solvens wird bei vermindertem Druck entfernt. Umkristallisieren aus Acetonitril liefert 1.5 g (97%) eines farblosen Feststoffs mit Schmp. 84 °C. IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2920 (sst); 2850 (st); 1500 (st); 1450 (st); 1350 (st); 1300–1150 (sst); 1100 (sst); 1050 (sst); 1000 (sst); 750 (st); 700 (st). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Numerierung entsprechend Abb. 2)  $\delta$ : 7.30 (m, 5H, Ph-H); 5.15 (m, 1H, H-3); 2.77 (ddq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 0.7 Hz, 1H, H-2); 2.58 (ddq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HF</sub> = 1.3 Hz, 1H, H-2); 2.10 (s, 3H, Ad-H); 1.75 (m, 6H, Ad-H); 1.60 (m, 6H, Ad-H) ppm. <sup>19</sup>F-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : -68.2 (q, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 10 Hz); -68.9 (q, <sup>4</sup>J<sub>FF</sub> = 10 Hz) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Numerierung entsprechend Abb. 2)  $\delta$ : 142.2 (s, Ph); 128.3 (s, Ph); 126.9 (s, Ph); 126.2 (s, Ph); 125.4 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 282 Hz); 124.2 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 282 Hz); 69.1 (sep, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 28 Hz, C-1); 66.0 (s, C-3); 59.2 (s, Ad); 42.2 (s, C-2); 41.3 (m, Ad); 36.4 (s, Ad); 30.0 (s, Ad) ppm. MS (EI) *m/z*: 435 (8%, M); 135 (100%, Ad). C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>F<sub>6</sub>NS (435.5): Ber.: C, 57.9; H, 5.3; N, 3.2; S, 7.4%. Gef.: C, 57.9; H, 5.3; N, 3.2; S, 7.4%.

*2-(1-Adamantyl)-3-(2-pyridyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-isothiazolidin (12)*

Zu einer Lösung von 1.24 g (3.7 mmol) **2** in 20 ml Diethylether werden 0.50 g (4.8 mmol) 2-Vinylpyridin zugetropft. Man rührt 15 h bei Raumtemp. und entfernt anschliessend das Lösungsmittel i. Vak. (10<sup>-2</sup> mbar). Nach dem

Umkristallisieren aus n-Hexan/Diethylether (1:1) erhält man 1.5 g (94%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von 103 °C. IR (Nujol)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2960–2840 (sst, br); 1460 (st); 1260 (st); 1180 (st).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Numerierung entsprechend Abb. 2)  $\delta$ : 8.52 (m, 1H, Ar); 7.68 (m, 2H, Ar); 7.15 (m, 1H, Ar); 5.28 (d,  $^3J_{\text{HH}}=8$  Hz, 1H, H-3); 3.38 (d,  $^2J_{\text{HH}}=14$  Hz, 1H, H-2); 2.55 ( $^2J_{\text{HH}}=14$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=8$  Hz,  $^4J_{\text{HF}}=1.6$  Hz, 1H, H-2); 2.12 (s, br, 3H, Ad-H); 1.82 (m, 6H, Ad-H); 1.64 (m, 6H, Ad-H) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -67.7 (q,  $^4J_{\text{FF}}=10$  Hz); -69.2 (q,  $^4J_{\text{FF}}=10$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Numerierung entsprechend Abb. 2)  $\delta$ : 160.9 (s, Ar); 148.8 (s, Ar); 136.7 (s, Ar); 125.3 (q,  $^1J_{\text{CF}}=282$  Hz); 124.2 (q,  $^1J_{\text{CF}}=282$  Hz); 121.7 (s, Ar); 120.2 (s, Ar); 70.4 (sep,  $^2J_{\text{CF}}=27$  Hz, C-1); 68.3 (s, C-3); 59.0 (s, Ad); 41.3 (m, Ad); 39.5 (s, C-2); 36.2 (s, Ad); 29.9 (s, Ad) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 436 (8%, M); 135 (100%, Ad).  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{NS}$  (436.5): Ber.: C, 55.0; H, 5.1; N, 6.4; S, 7.3%. Gef.: C, 55.4; H, 5.2; N, 6.5; S, 7.6%.

*2-(1-Adamantyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäureamid (13)*  
*und 2-(1-Adamantyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4-isothiazolidinsäureamid (13a)*

Zu einer Lösung von 2.00 g (6.0 mmol) **2** in 20 ml Diethylether gibt man 1.28 g (18.0 mmol) Acrylsäureamid und rührt bei Raumtemp.. Bei der Reaktion fällt ein farbloser Feststoff an, der von dem nicht umgesetzten Acrylsäureamid nicht zu unterscheiden ist. Nach einer Reaktionszeit von 72 h ist die Lösung vollständig entfärbt und das eingesetzte Sulfin-imid vollständig umgesetzt ( $^{19}\text{F-NMR}$ -Kontrolle). Das Lösungsmittel wird i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und der farblose Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Anschliessend wird die Substanz bei 45 °C/ $10^{-2}$  mbar sublimiert. Man erhält 1.4 g (56%) eines farblosen Feststoffs, der sich bei 205 °C zersetzt.

In dem  $^{19}\text{F-NMR}$ -Routinespektrum treten neben den Signalen von **13** zwei weitere Quartetts bei -64.7 und -65.5 ppm auf. Diese werden der zu **13** regioisomeren Verbindung **13a** zugeordnet. IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3430 (st); 3160 (m br); 2910 (st); 1700 (sst); 1280 (sst); 1210 (sst).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $d_6$ -Aceton)  $\delta$ : 4.70 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9$  Hz, 1H, H-3); 3.25 (d,  $^2J_{\text{HH}}=14$  Hz, 1H, H-4); 2.40 (ddq,  $^2J_{\text{HH}}=14$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=9$  Hz,  $^4J_{\text{HF}}=1.7$  Hz, 1H, H-4); 2.11 (s, br, 3H, Ad-H); 1.84 (m, 6H, Ad-H); 1.65 (s, br, 6H, Ad-H) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (75 MHz,  $d_6$ -Aceton)  $\delta$ : -67.2 (q,  $^4J_{\text{FF}}=11$  Hz); 69.0 (q,  $^4J_{\text{FF}}=11$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $d_6$ -Aceton)  $\delta$ : 173.5 (s, C=O); 126.2 (q,  $^1J_{\text{CF}}=281$  Hz); 125.4 (q,  $^1J_{\text{CF}}=281$  Hz); 71.2 (sep,  $^2J_{\text{CF}}=27$  Hz, C-5); 67.9 (s, C-3); 60.2 (s, Ad); 41.2 (m, C-4); 36.7 (s, Ad); 36.5 (s, Ad); 30.7 (s, Ad) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 402 (3%, M); 358 (3%, M-CONH<sub>2</sub>); 135 (100%, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>). C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS (402.4): Ber.: C, 47.8; H, 5.0; N, 7.0%. Gef.: C, 47.8; H, 5.1; N, 6.8%.

*2-(t-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäureamid (14)*  
*und 2-(t-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäureamid (14a)*

Zu einer nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift bereiteten Lösung von **6** gibt man 50 ml Diethylether und drei Äquivalente Acrylsäureamid und rührt

72 h bei Raumtemp.. Die vollständige Entfärbung der Reaktionslösung zeigt das Ende der Reaktion an. Das Lösungsmittel wird nun i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) entfernt, der verbleibende Feststoff aus Aceton umkristallisiert und anschliessend bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mbar sublimiert.

Einwaage: 9.20 g (32 mmol) **5** in 50 ml Diethylether, 5.28 g (32 mmol) Lithium-hexamethyldisilazanid in 80 ml n-Hexan und 6.82 g (96 mmol) Acrylsäureamid. Ausb. 7.0 g (67%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Routinespektrum treten neben den Signalen von **14** zwei weitere Quartetts bei  $-65.9$  und  $-66.0$  ppm auf. Diese werden der zu **14** regioisomeren Verbindung **14a** zugeordnet. IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3450 (sst); 3200 (m); 2980 (m); 1690 (sst); 1270 (sst); 1180 (sst).  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $d_6$ -Aceton)  $\delta$ : 7.54 (s, br, 1H, NH); 6.77 (s, br, 1H, NH); 4.59 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9$  Hz, 1H, H-3); 3.23 (d,  $^2J_{\text{HH}}=15$  Hz, H-4); 2.52 (ddq,  $^2J_{\text{HH}}=15$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=9$  Hz,  $^4J_{\text{HF}}=1.6$  Hz, H-4); 1.26 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F}$ -NMR (75 MHz,  $d_6$ -Aceton)  $\delta$ :  $-66.6$  (q,  $^4J_{\text{FF}}=11$  Hz);  $-68.4$  (q,  $^4J_{\text{FF}}=11$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (62 MHz,  $d_6$ -Aceton)  $\delta$ : 173.2 (s, C=O); 126.2 (q,  $^1J_{\text{CF}}=281$  Hz); 125.4 (q,  $^1J_{\text{CF}}=281$  Hz); 71.6 (sep,  $^2J_{\text{CF}}=27$  Hz, C-5); 70.2 (s, C-3); 60.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 36.2 (s, C-4); 28.0 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 324 (5%, M); 57 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (324.3): Ber.: C, 37.0; H, 4.4; N, 8.6%. Gef.: C, 37.0; H, 4.4; N, 8.0%.

*2-(t-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäure(t-butyl)amid*  
(**15**)

Zu einer nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift dargestellten Lösung von **6** gibt man eine äquimolare Menge Acrylsäurechlorid und rührt noch 4 h bei Raumtemp.. Dann werden langsam und unter Rühren zwei Äquivalente t-Butylamin zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wird filtriert und die flüchtigsten Bestandteile des Filtrats i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) entfernt. Anschliessend wird aus n-Hexan/Diethylether (4:1) umkristallisiert.

Einwaage: 4.52 g (16 mmol) **5** in 40 ml Diethylether, 2.61 g (16 mmol) Lithium-hexamethyldisilazanid in 50 ml n-Hexan und 1.41 g (16 mmol) Acrylsäurechlorid und 2.34 g (32 mmol) t-Butylamin. Ausb. 4.7 g (77%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ . IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3360 (m); 2970 (m); 1670 (st); 1520 (st); 1395 (s); 1380 (m); 1260 (st); 1195 (sst).  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.28 (s, br, NH); 4.24 (d,  $^3J_{\text{HH}}=9$  Hz, 1H, H-3); 3.29 (d,  $^2J_{\text{HH}}=15$  Hz, 1H, H-4); 2.48 (ddq,  $^2J_{\text{HH}}=15$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=9$  Hz,  $^4J_{\text{CF}}=1.6$  Hz, 1H, H-4); 1.35 (s, 9H,  $\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ ); 1.20 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ :  $-67.9$  (q,  $^4J_{\text{FF}}=12$  Hz);  $-69.7$  (q,  $^4J_{\text{FF}}=12$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C}$ -NMR (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.7 (s, C=O); 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}}=282$  Hz); 124.2 (q,  $^1J_{\text{CF}}=282$  Hz); 70.9 (sep,  $^2J_{\text{CF}}=28$  Hz, C-5); 69.8 (s, C-3); 59.8 (s, NC); 50.8 (s, NHC); 35.8 (s, C-4); 28.1 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 380 (4%, M); 57 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (380.4): Ber.: C, 44.2; H, 5.8; N, 7.4%. Gef.: C, 44.4; H, 6.1; N, 7.3%.

*2-(1-Adamantyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäure-(t-butyl)-amid (16)*

Zu einer Lösung von 1.30 g (4.0 mmol) **2** in 40 ml n-Hexan werden bei Raumtemp. 0.36 g (4.0 mmol) Acrylsäurechlorid langsam zugetropft. Nach 4 h werden noch 0.59 g (8.0 mmol) t-Butylamin hinzugefügt und 1 h bei der gleichen Temp. gerührt. Anschliessend wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) vom Filtrat abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 1.6 g (89%) eines farblosen Feststoffs mit einem Schmp. von 127 °C. IR (KBr)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 3260 (st, br); 3070 (m); 2960 (st); 1657 (sst); 1630 (sst); 1560 (st); 1410 (st); 1260 (st); 1230 (st); 960 (st).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.40 (s, 1H, NH); 4.37 (d,  $^3J_{\text{HH}}=8$  Hz, 1H, H-3); 3.30 (d,  $^2J_{\text{HH}}=14$  Hz, H-4); 2.27 (ddq,  $^2J_{\text{HH}}=14$  Hz,  $^3J_{\text{HH}}=8$  Hz,  $^4J_{\text{HF}}=1.5$  Hz, 1H, H-4); 2.15 (s, br, 3H, Ad-H); 1.68 (m, 12H, Ad-H); 1.35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -67.9 (q,  $^4J_{\text{FF}}=12$  Hz); -69.6 (q,  $^4J_{\text{FF}}=12$  Hz) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 168.8 (s, C=O); 124.9 (q,  $^1J_{\text{CF}}=282$  Hz); 124.2 (q,  $^1J_{\text{CF}}=282$  Hz); 70.3 (sep,  $^2J_{\text{CF}}=27$  Hz, C-5); 67.3 (s, C-3); 59.4 (s, Ad); 50.6 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 41.0 (m, Ad); 35.9 (s, C-4); 35.7 (s, Ad); 29.7 (s, Ad); 28.3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 135 (100%, Ad); 57 (90%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}$  (458.5): Ber.: C, 52.4; H, 6.2; N, 6.1%. Gef.: C, 52.6; H, 6.2; N, 6.1%.

*Dihydro-2-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-3-(t-butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-thiazaphosphol (17)*

Zu einer Lösung von 2.11 g (21 mmol) t-Butylphosphaalkin in 20 ml Diethylether werden 3.00 g (10 mmol) **1** langsam zugetropft und bei Raumtemp. 24 h lang gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel i. Vak. ( $10^{-2}$  mbar) entfernt und das verbleibende Öl i. Vak. destilliert. Man erhält 1.9 g (47%) einer viskosen, gelben Flüssigkeit mit einem Sdp. von 50 °C/ $10^{-3}$  mbar. IR (Film)  $\nu(\text{cm}^{-1})$ : 2960 (st); 1385 (m); 1360 (st); 1250–1180 (sst, br); 710 (st).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.61 (s, br, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.47 (d,  $J=1.7$  Hz, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.36 (dq,  $J=2.8$  Hz,  $J=0.5$  Hz, 9H,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 1.02 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -65.3 (d,  $^3J_{\text{FP}}=2.2$  Hz) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 294.1 (s, br) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 159.6 (dm,  $^1J_{\text{CP}}=43$  Hz, C=P); 123.5 (dq,  $^1J_{\text{CF}}=286$  Hz,  $^2J_{\text{CP}}=5$  Hz,  $\text{CF}_3$ ); 79.8 (dsep,  $^2J_{\text{CF}}=29$  Hz,  $^1J_{\text{CP}}=11$  Hz,  $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ); 63.4. (m, 1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 55.9 (m, 1C,  $\text{CH}_2$ ); 37.8 (d,  $^2J_{\text{CP}}=22$  Hz,  $\text{PCC}(\text{CH}_3)_3$ ); 34.6 (m, 2C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ); 31.7 (m, 1C,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 31.5 (m,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 30.5 (d,  $^3J_{\text{CP}}=12$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. MS (EI)  $m/z$ : 409 (3%, M); 57 (100%,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{NPS}$  (409.4): Ber.: C, 46.9; H, 6.4; N, 3.4%. Gef.: C, 45.6; H, 6.3; N, 3.5%.

*Röntgenstrukturanalysen von 9, 10, 11, 12, 13 und 15*

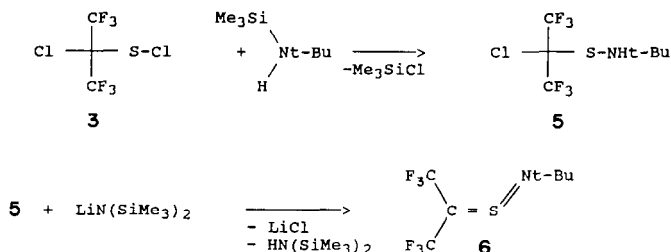
Die Daten für die Strukturuntersuchungen wurden auf einem Stoe–Siemens-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemp. mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (71.069 pm graphitmonochromatisiert) gesammelt. Alle Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS-86) gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Was-

serstoffatome wurden in einem Reitermodell mit festen thermischen Parametern in die Rechnungen miteinbezogen, nachdem sie geometrisch ideal positioniert worden waren. Die Kristalldaten, Intensitätsmessungen und Verfeinerungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In den Tabellen 2–7 sind die Atomkoordinaten der Verbindungen **9**, **10**, **11**, **12**, **13** und **15** aufgeführt.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56320, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

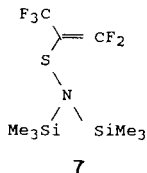
### Darstellung der Ausgangsverbindungen

Wendet man die oben beschriebene Reaktion auf  $\text{Me}_3\text{SiNHt-Bu}^t$  an, so erhält man über das Sulfenamid **5** das Sulfin-imid **6**:



Für die Darstellung von **1** und **2** hatten wir **4** in Diethylether eingesetzt. Benutzt man aber eine Lösung von Lithium-hexamethyldisilazanid in n-Hexan als Dehydrohalogenierungsreagenz und tropft man diese Lösung zu einer auf  $-50$  °C bis  $0$  °C gekühlten Lösung des entsprechenden  $\alpha$ -Chlor-bis(trifluormethyl)sulfenamids in Diethylether, so erhält man die Verbindungen **1**, **2** und **6** in bis zu 95% Ausbeute.

Verbindung **6** kann destillativ nicht vom  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  getrennt werden. Für die angegebenen Folgereaktionen ist dies ohne Bedeutung. Lässt man **3** mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  reagieren, so erhält man nicht das erwartete  $\text{ClC}(\text{CF}_3)_2\text{SN}(\text{SiMe}_3)_2$ , sondern es entsteht in 32 proz. Ausbeute *N,N*-Bis(trimethylsilyl)-2-(perfluorpropen)sulfenamid (**7**). Die vorgeschlagene Struktur **7** lässt sich anhand der  $^{19}\text{F}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren plausibel erklären.



Während im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** nur ein durch H–F-Kopplung verbreitertes Singulett bei 0.17 ppm auftritt, zeigt das  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelte



TABELLE 1

## Kristalldaten, Intensitätsmessungen und Verfeinerung

Verbindung:	9	10	11	12	13	15
Raumgruppe:	$P2_12_12_1$	$P2_1/h$	$P2_1/c$	$P2_1/h$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten (pm, °)						
a:	636.9(1)	640.4(1)	1115.8(6)	1245.9(1)	699.8(1)	914.6(2)
b:	1492.3(2)	2147.0(3)	636.6(3)	1868.4(2)	1038.2(2)	955.8(2)
c:	1630.1(2)	1423.6(1)	2821.0(1)	1730.9(3)	1370.5(3)	1174.4(2)
$\alpha$ :	90	90	90	90	68.10(1)	104.39(1)
$\beta$ :	90	97.49(1)	90.96(3)	100.35(3)	80.31(1)	94.24(1)
$\gamma$ :	90	90	90	90	83.43(1)	109.20(1)
Zellvolumen (nm <sup>3</sup> ):	1.5493(4)	1.9407(4)	2.004(2)	3.9637(9)	0.9048(3)	0.9254(5)
Formeleinheiten Z:	4	4	4	9	2	2
Dichte $\rho$ (mg m <sup>-3</sup> ):	1.49	1.46	1.44	1.46	1.48	1.37
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MöK}\alpha}$ (mm <sup>-1</sup> ):	0.256	0.218	0.213	0.217	0.235	0.225
STOE Vierkreisdiffraktometer (AED2, Rev. 6.2), MoK $\alpha$ , Temp. = 20 °C						
Profiloptimierte $2\theta$ , $\omega$ Abtastungen						
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> ):	0.4 × 0.5 × 1.0	0.4 × 1.0 × 1.0	0.3 × 0.4 × 0.7	0.5 × 0.6 × 0.7	0.5 × 0.5 × 1.0	0.3 × 0.3 × 0.6
Reflexe bis $2\theta_{\text{max}}$ (°):	45	45	45	45	45	45
Gemessen:	1197	2520	5116	5153	4720	2460
Symmetrieunabhängig:	1189	2512	2586	5149	2360	2422
Mit $ F_o  > p\sigma(F_o)$ ; $p$ :	3	3	3	3	3	3
beobachtete Reflexe $m$ :	1109	2274	2213	4215	2208	2204
Verfeinerte Parameter $n$ :	200	253	262	523	235	217
Goodness-of-fit						
$[\sum w( F_o  -  F_c )^2 / (M - n)]^{1/2}$ :	1.47	2.40	2.54	1.76	2.74	2.41
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $ :	0.031	0.038	0.056	0.040	0.043	0.036
$wR = R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / \sum w F_o ]^2$ :	0.038	0.050	0.076	0.043	0.069	0.050
Wichtungsschema						
$w^{-1} = \sigma^2( F_o  + g F_c )^2$ ; $g$ :	0.0004	0.0002	0.0004	0.0002	0.0004	0.0002
Restelektronendichte (10 <sup>6</sup> e pm <sup>-3</sup> )						
Max./Min.:	0.13/−0.16	0.22/−0.15	0.29/−0.27	0.23/−0.2	0.18/−0.23	0.17/−0.18
Programme:	SHELXS-86, SHELX76					

TABELLE 2

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung **9**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) <sup>a</sup>
S(1)	-1461(2)	-5157(1)	-6237(1)	56(1)
C(1)	-2671(5)	-4128(2)	-5871(2)	44(1)
C(2)	-4182(5)	-4411(2)	-5165(2)	40(1)
C(3)	-4706(5)	-5432(2)	-5254(2)	43(1)
N(1)	-3239(5)	-5887(2)	-5811(2)	47(1)
C(11)	-3939(7)	-3673(2)	-6550(2)	57(1)
F(11)	-4693(4)	-2874(1)	-6327(1)	74(1)
F(12)	-5606(4)	-4164(1)	-6757(1)	72(1)
F(13)	-2856(5)	-3540(2)	-7242(1)	90(1)
C(12)	-895(6)	-3493(2)	-5604(3)	60(1)
F(21)	275(4)	-3235(2)	-6241(2)	95(1)
F(22)	-1632(4)	-2743(1)	-5261(1)	76(1)
F(23)	383(3)	-3859(2)	-5058(2)	78(1)
C(31)	-4443(6)	-5771(2)	-4366(2)	55(1)
C(32)	-6179(7)	-5367(3)	-3829(2)	69(1)
C(33)	-5455(7)	-4388(3)	-3733(2)	68(1)
C(34)	-3464(6)	-4341(2)	-4256(2)	54(1)
C(35)	-2510(6)	-5267(2)	-4099(2)	62(1)
C(41)	-4136(6)	-6562(2)	-6408(2)	56(1)
C(42)	-2293(8)	-7054(2)	-6795(3)	79(2)
C(43)	-5543(8)	-6152(3)	-7072(3)	78(2)
C(44)	-5394(8)	-7242(3)	-5913(3)	84(2)

<sup>a</sup>*U*(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub> Tensors.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts (-57.8 ppm) für die CF<sub>3</sub>-Gruppe als Folge der Nichtäquivalenz der Fluoratome der CF<sub>2</sub>-Gruppe. Die Kopplungskonstanten betragen für die *trans*-Kopplung <sup>4</sup>*J*<sub>FF</sub> = 22 Hz und <sup>4</sup>*J*<sub>CF</sub> = 10 Hz für die *cis*-Kopplung. Die CF<sub>2</sub>-Gruppe erzeugt demzufolge zwei Quartetts im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum. Sie treten bei -65.8 ppm (<sup>4</sup>*J*<sub>FF(*trans*)</sub> = 22 Hz) und -67.4 ppm (<sup>4</sup>*J*<sub>FF(*cis*)</sub> = 10 Hz) auf.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **7** ist aufgrund der auftretenden C-F-Kopplungen wesentlich komplexer. Das Signal der CF<sub>2</sub>-Gruppe erscheint bei 157.3 ppm und ist zum Quartett von Dubletts von Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen jeweils 290 Hz für die <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub>-Kopplungen. Die <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub>-Kopplung beträgt nur 3.7 Hz.

Bei 124.7 ppm erscheint das Signal der CF<sub>3</sub>-Gruppe. Dieses ist zum Dublett von Dubletts von Quartetts aufgespalten. Die <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub>-Kopplungskonstante beträgt 270 Hz. Wie im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum besitzt die *trans*-Kopplung wieder die grössere Kopplungskonstante. Sie beträgt 9 Hz gegenüber 5 Hz für die *cis*-Kopplung.

Das komplizierteste Kopplungsmuster liefert das Signal des an der C=C-Doppelbindung beteiligten CF<sub>3</sub>-substituierten Kohlenstoffatoms. Dieses Signal tritt bei 91.9 ppm auf. Das Kopplungsmuster, hervorgerufen durch die

TABELLE 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung **10**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) <sup>a</sup>
S(1)	354(1)	1993(1)	1495(1)	57(1)
C(1)	2329(3)	2414(1)	944(2)	53(1)
C(2)	3385(3)	1929(1)	349(2)	50(1)
C(3)	3006(3)	1258(1)	729(1)	44(1)
N(1)	1308(2)	1254(1)	1340(1)	41(1)
C(11)	4019(4)	2692(1)	1700(2)	71(1)
F(11)	5350(3)	3068(1)	1324(1)	108(1)
F(12)	5187(2)	2246(1)	2151(1)	72(1)
F(13)	3210(3)	3020(1)	2357(1)	112(1)
C(12)	1206(5)	2946(1)	365(2)	74(1)
F(21)	410(3)	3361(1)	923(1)	104(1)
F(22)	2481(3)	3259(1)	-142(1)	101(1)
F(23)	-402(4)	2751(1)	-249(1)	89(1)
C(31)	2382(4)	886(1)	-185(2)	59(1)
C(32)	4281(5)	853(1)	-728(2)	83(1)
C(33)	4405(5)	1513(2)	-1139(2)	89(1)
C(34)	2647(4)	1855(1)	-730(2)	67(1)
C(35)	963(4)	1352(1)	-766(2)	67(1)
C(41)	1659(3)	867(1)	2225(1)	39(1)
C(42)	3518(3)	1061(1)	2955(1)	44(1)
C(43)	3719(3)	616(1)	3805(1)	51(1)
C(44)	1721(4)	644(1)	4277(2)	60(1)
C(45)	-154(3)	440(1)	3561(2)	56(1)
C(46)	194(4)	-228(1)	3237(2)	61(1)
C(47)	2202(3)	-251(1)	2765(2)	51(1)
C(48)	1992(3)	190(1)	1911(1)	46(1)
C(49)	-354(3)	877(1)	2704(2)	50(1)
C(50)	4071(4)	-46(1)	3475(2)	56(1)

<sup>a</sup>*U*(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>ij</sub> Tensors.

Überlagerung der verschiedenen <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub>-Kopplungen, ist ein Dublett von Quartetts von Dubletts. Die Kopplungskonstante für die Kopplung mit den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppe beträgt 35 Hz. Für die Kopplungen mit den Fluoratomen der CF<sub>2</sub>-Gruppe ergeben sich Kopplungskonstanten von 25 Hz und 5 Hz.

Die Kohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen zeigen ein Pseudoquintett (bei 2.0 ppm) mit einer Kopplungskonstante von 0.5 Hz. Der Grund hierfür ist die zufällige Übereinstimmung in den Kopplungskonstanten für die Kopplung der Kohlenstoffatome mit den Fluoratomen der CF<sub>3</sub>-Gruppen und einem Fluoratom der CF<sub>2</sub>-Gruppe. Es kann angenommen werden, dass es sich dabei um Raumkopplungen handelt, da das zweite Fluoratom der CF<sub>2</sub>-Gruppe offensichtlich nicht koppelt oder der Wert der Kopplungskonstanten kleiner als die messtechnisch erreichbare Auflösung ist. Die chemische Verschiebung

TABELLE 4

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung 11

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) <sup>a</sup>
S(1)	2864(1)	128(2)	3711(1)	55(1)
C(1)	3551(3)	2026(6)	4120(1)	48(1)
C(2)	2961(3)	4142(6)	3988(1)	51(1)
C(3)	1827(3)	3717(6)	3679(1)	41(1)
N(1)	2051(3)	1866(4)	3382(1)	39(1)
C(11)	4921(4)	2139(10)	4060(2)	74(2)
F(11)	5414(3)	3650(7)	4326(1)	122(2)
F(12)	5202(2)	2554(5)	3614(1)	92(1)
F(13)	5471(3)	373(6)	4174(1)	110(1)
C(12)	3276(4)	1317(9)	4626(2)	69(2)
F(21)	3610(3)	-639(5)	4714(1)	94(1)
F(22)	3803(3)	2514(6)	4952(1)	103(1)
F(23)	2111(2)	1436(5)	4706(1)	89(1)
C(31)	667(3)	3615(7)	3959(1)	48(1)
C(32)	-58(4)	1863(8)	3963(2)	66(2)
C(33)	-1104(4)	1883(11)	4221(2)	83(2)
C(34)	-1427(5)	3659(13)	4469(2)	98(3)
C(35)	-718(5)	5393(11)	4462(2)	85(2)
C(36)	334(4)	5413(8)	4207(1)	64(2)
C(41)	2342(3)	2228(5)	2868(1)	34(1)
C(42)	3269(3)	3972(6)	2774(1)	40(1)
C(43)	3404(3)	4262(6)	2235(1)	44(1)
C(44)	3872(3)	2207(6)	2024(1)	52(1)
C(45)	2961(3)	453(6)	2110(1)	45(1)
C(46)	1763(3)	1015(7)	1878(1)	50(1)
C(47)	1305(3)	3082(6)	2088(1)	46(1)
C(48)	1147(3)	2797(6)	2625(1)	41(1)
C(49)	2795(3)	180(5)	2650(1)	41(1)
C(50)	2207(3)	4832(6)	2003(1)	49(1)

<sup>a</sup>*U*<sub>(eq)</sub> berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*<sub>*ij*</sub> Tensors.

der Signale, der Kopplungsmuster und die Kopplungskonstanten stimmen recht gut überein mit den von Burger *et al.* [2] beschriebenen *N*-[2,2-Difluor-1-(trifluormethyl)viny]benzamidin.

### Cycloadditionsreaktionen mit Norbornen

Über die Reaktion von 1 mit Norbornen zu 3-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-4-thia-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan (**8**) und dessen Strukturanalyse haben wir kürzlich berichtet [1]. Um den Einfluss der Substituenten am Stickstoff auf die Struktur, insbesondere auf die Konformation des fünfgliedrigen Cyclus des tricyclischen Systems untersuchen zu können, werden die Bis(trifluormethyl)sulfonimide **2** und **6** auch mit Norbornen umgesetzt. Sie reagieren bei Raumtemperatur innerhalb von 72 h quantitativ

TABELLE 5

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung 12

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})^a$
S(1)	-863(1)	-7241(1)	-2193(1)	48(1)
C(1)	-291(2)	-6683(1)	-2894(1)	46(1)
C(2)	84(2)	-7227(1)	-3460(1)	47(1)
C(3)	-470(2)	-7954(1)	-3384(1)	42(1)
N(1)	-599(2)	-8058(1)	-2569(1)	40(1)
C(11)	665(3)	-6230(2)	-2479(2)	61(1)
F(11)	1122(2)	-5849(1)	-2979(1)	93(1)
F(12)	1460(1)	-6633(1)	-2083(1)	76(1)
F(13)	374(2)	-5777(1)	-1965(1)	94(1)
C(12)	-1198(2)	-6193(2)	-3306(2)	58(1)
F(21)	-1648(2)	-5807(1)	-2803(1)	83(1)
F(22)	-845(2)	-5733(1)	-3791(1)	85(1)
F(23)	-1999(1)	-6562(1)	-3738(1)	76(1)
C(31)	-1534(2)	-8046(1)	-3964(2)	44(1)
C(32)	-2509(2)	-8188(1)	-3732(2)	54(1)
C(33)	-3435(2)	-8251(2)	-4307(2)	65(1)
C(34)	-3340(3)	-8186(2)	-5081(2)	67(1)
C(35)	-2332(3)	-8057(2)	-5258(2)	64(1)
N(2)	-1425(2)	-7984(1)	-4714(1)	55(1)
C(41)	161(2)	-8562(1)	-2063(1)	41(1)
C(42)	1364(2)	-8381(1)	-1966(2)	58(1)
C(43)	2044(3)	-8945(2)	-1443(2)	75(1)
C(44)	1712(3)	-8962(2)	-644(2)	86(2)
C(45)	521(3)	-9152(2)	-734(2)	66(1)
C(46)	331(3)	-9882(1)	-1106(2)	68(1)
C(47)	648(3)	-9866(1)	-1911(2)	65(1)
C(48)	-50(2)	-9310(1)	-2426(2)	55(1)
C(49)	-167(2)	-8588(1)	-1253(2)	57(1)
C(50)	1838(3)	-9676(2)	-1830(2)	80(1)
S(1')	-2111(1)	-2762(1)	-3746(1)	47(1)
C(1')	-914(2)	-3312(1)	-3830(1)	46(1)
C(2')	9(2)	-2763(1)	-3842(2)	48(1)
C(3')	-323(2)	-2038(1)	-3523(1)	45(1)
N(1')	-1501(2)	-1941(1)	-3759(1)	41(1)
C(11')	-1108(3)	-3764(2)	-4571(2)	62(1)
F(11')	-231(2)	-4128(1)	-4678(1)	104(1)
F(12')	-1385(1)	-3361(1)	-5216(1)	73(1)
F(13')	-1910(2)	-4235(1)	-4586(1)	92(1)
C(12')	-687(2)	-3799(2)	-3110(2)	56(1)
F(21')	-1558(2)	-4188(1)	-3024(1)	77(1)
F(22')	112(2)	-4263(1)	-3145(1)	84(1)
F(23')	-397(2)	-3435(1)	-2446(1)	74(1)
C(31')	43(2)	-1952(1)	-2643(2)	46(1)
C(32')	-656(2)	-1814(1)	-2134(2)	53(1)
C(33')	-244(3)	-1753(1)	-1340(2)	62(1)
C(34')	863(3)	-1817(2)	-1085(2)	65(1)
C(35')	1493(3)	-1941(2)	-1639(2)	72(1)

(Fortsetzung)

TABELLE 5 (Fortsetzung)

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})^a$
N(2')	1121(2)	-2018(1)	-2406(2)	63(1)
C(41')	-1921(2)	-1430(1)	-4406(1)	41(1)
C(42')	-1617(2)	-1602(2)	-5199(2)	61(1)
C(43')	-2095(3)	-1031(2)	-5802(2)	73(1)
C(44')	-3323(3)	-1014(2)	-5892(2)	78(1)
C(45')	-3638(2)	-840(1)	-5112(2)	64(1)
C(46')	-3197(3)	-110(2)	-4844(2)	73(1)
C(47')	-1969(3)	-120(2)	-4744(2)	73(1)
C(48')	-1498(1)	-686(1)	-4135(2)	62(1)
C(49')	-3166(2)	-1402(1)	-4503(2)	56(1)
C(50')	-1634(3)	-299(2)	-5524(2)	86(2)

<sup>a</sup> $U(\text{eq})$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

TABELLE 6

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung 13

	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})^a$
S(1)	984(1)	4702(1)	3362(1)	56(1)
C(1)	251(3)	3137(2)	3216(2)	57(1)
C(2)	-430(3)	3678(2)	2113(2)	53(1)
C(3)	322(3)	5132(2)	1469(2)	46(1)
N(1)	368(2)	5898(2)	2181(1)	44(1)
C(11)	-1347(4)	2437(3)	4093(2)	72(1)
F(11)	-1952(3)	1325(2)	3992(2)	112(1)
F(12)	-2916(3)	3280(2)	4104(1)	93(1)
F(13)	-814(3)	1991(2)	5056(1)	106(1)
C(12)	2051(5)	2124(3)	3264(3)	81(1)
F(21)	2812(3)	1767(2)	4157(2)	112(1)
F(22)	1660(3)	948(2)	3170(2)	127(1)
F(23)	3457(3)	2673(2)	2481(2)	97(1)
C(31)	2278(3)	5085(3)	788(2)	55(1)
O(1)	2550(2)	4291(2)	280(1)	65(1)
N(2)	3538(3)	5967(2)	746(2)	71(1)
C(41)	-1255(3)	6970(2)	2224(2)	43(1)
C(42)	-3291(3)	6436(2)	2507(2)	62(1)
C(43)	-4778(4)	7643(3)	2495(3)	80(1)
C(44)	-4431(5)	8216(3)	3325(3)	98(1)
C(45)	-2403(4)	8793(3)	3028(2)	83(1)
C(46)	-2254(5)	9927(3)	1945(3)	89(2)
C(47)	-2627(4)	9338(3)	1143(2)	75(1)
C(48)	-1095(4)	8131(3)	1131(2)	65(1)
C(49)	-891(4)	7589(3)	3022(2)	67(1)
C(50)	-4627(4)	8787(3)	1424(3)	83(1)

<sup>a</sup> $U(\text{eq})$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

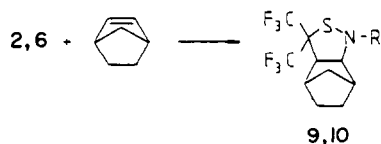
TABELLE 7

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von Verbindung **15**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq) <sup>a</sup>
S(1)	2112(1)	1116(1)	3955(1)	57(1)
C(1)	1259(2)	2430(2)	3507(2)	50(1)
C(2)	984(3)	1905(2)	2137(2)	53(1)
C(3)	1038(2)	271(2)	1698(2)	47(1)
N(1)	2151(2)	61(2)	2547(1)	47(1)
C(11)	2358(3)	4121(3)	4004(2)	69(1)
F(11)	1770(2)	5074(2)	3638(2)	105(1)
F(12)	3740(2)	4361(2)	3645(2)	92(1)
F(13)	2650(2)	4614(2)	5185(1)	96(1)
C(12)	-290(3)	2189(3)	3986(2)	67(1)
F(21)	-109(2)	2448(2)	5165(1)	92(1)
F(22)	-1000(2)	3113(2)	3734(2)	107(1)
F(23)	-1293(2)	748(2)	3518(1)	80(1)
C(31)	-598(2)	-999(2)	1404(2)	48(1)
O(1)	-1707(2)	-825(2)	870(1)	60(1)
N(2)	-652(2)	-2280(2)	1691(2)	51(1)
C(32)	-2028(2)	-3723(2)	1450(2)	53(1)
C(33)	-3260(3)	-3409(3)	2170(2)	75(1)
C(34)	-2688(3)	-4341(3)	121(2)	72(1)
C(35)	-1429(3)	-4863(3)	1848(3)	75(1)
C(41)	3736(2)	137(3)	2231(2)	61(1)
C(42)	3442(3)	-1185(3)	1107(3)	93(1)
C(43)	4633(3)	-141(4)	3246(3)	100(2)
C(44)	4681(3)	1654(3)	2010(3)	89(1)

<sup>a</sup>*U*(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

zu den entsprechenden 5,5-Bis(trifluormethyl)-4-thia-3-azatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-decanen **9** und **10**.



**9**: R = Bu<sup>t</sup>; **10**: R = 1-Adamantyl

Die so erhaltenen Cycloaddukte **9** und **10** sind farblose Feststoffe, die weder oxidations- noch feuchtigkeitsempfindlich sind und durch Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein erhalten werden.

Durch die [3+2]-Cycloaddition kommt es in den Verbindungen **8** bis **10** zur Ausbildung eines Isothiazolidinrings (Abb. 1). Dabei entstehen ausschliesslich die *exo*-Addukte. Ein solches Reaktionsverhalten ist in 1,3-dipolaren Cycloadditionen schon lange bekannt [3]. Bei den hier diskutierten Verbindungen wird dieses Verhalten sehr anschaulich, denn auf diese Weise werden sterische Wechselwirkungen minimiert, da nur ein Kohlenstoffatom

TABELLE 8

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in den Verbindungen **8** bis **10**

	<b>8</b> [1]	<b>9</b>	<b>10</b>
S(1)–N(1)	172.4(2)	171.8(3)	172.5(2)
S(1)–C(1)	181.1(2)	181.9(3)	181.4(2)
N(1)–C(3)	147.7(2)	147.0(4)	147.9(3)
C(1)–C(2)	154.6(3)	155.8(4)	155.1(3)
C(2)–C(3)	157.3(3)	156.6(4)	156.8(3)
C(1)–S(1)–N(1)	97.4(1)	97.1(1)	97.1(1)
S(1)–N(1)–C(3)	111.7(1)	112.1(2)	111.7(1)
S(1)–C(1)–C(2)	106.6(1)	106.0(2)	106.3(1)
C(1)–C(2)–C(3)	109.3(1)	109.1(2)	109.3(2)
C(2)–C(3)–N(1)	111.6(1)	111.8(1)	111.5(2)
C(3)–N(1)–C(41)	117.3(1)	117.8(3)	117.1(1)
S(1)–N(1)–C(41)	113.9(1)	114.2(2)	114.8(1)

des 'Cyclopentandiyl' Rests über den Isothiazolidinring steht. Würde eine *endo*-Struktur vorliegen, so ständen zwei Kohlenstoffatome über dem Isothiazolidinring.

Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 8) in den Isothiazolidinsystemen von **8** bis **10** zeigt, dass die unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff keinen Einfluss auf die Konformation haben. Die C–S- und N–S-Abstände mit 181.5 ( $\pm 0.4$ ) und 172.2 ( $\pm 0.4$ ) pm belegen, dass es sich um Element–Schwefel-Einfachbindungen handelt. Durch die Ausbildung des fünfgliedrigen Rings ändert sich der Winkel am Schwefel. Er wird auf 97.2 ( $\pm 0.2$ )° reduziert. Das Stickstoffatom ist von seinen Nachbarn nicht trigonal planar umgeben, sondern besitzt ausgesprochenen Lone-Pair-Charakter. Dieses wird durch die Winkelsumme am Stickstoff mit 343.5( $\pm 0.6$ )° deutlich.

In den <sup>1</sup>H-breitbandentkoppelten <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Verbindungen **8** bis **10** erscheinen die Signale der Trifluormethylgruppen durch F–F-Kopplung jeweils als Quartetts [–62.2( $\pm 0.2$ ) und –69.4( $\pm 0.2$ ) ppm]. Die Kopplungskonstanten stimmen ebenfalls gut überein. Sie betragen in den drei Verbindungen 11.6( $\pm 0.1$ ) Hz und sind damit doppelt so gross wie die F–F-Kopplungskonstanten in den Bis(trifluormethyl)sulfin-imiden **1**, **2** und **6**.

### Cycloadditionsreaktionen mit Styrol und 2-Vinylpyridin

Bei der Umsetzung des Bis(trifluormethyl)sulfin-imids (**2**) mit Styrol und 2-Vinylpyridin wurde ähnlich wie bei der Reaktion mit Norbornen **2** in Diethylether bei Raumtemperatur vorgelegt und anschliessend Styrol beziehungsweise 2-Vinylpyridin in 20 proz. Überschuss zugetropft.



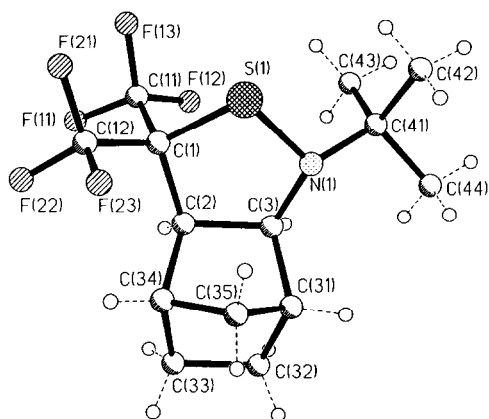
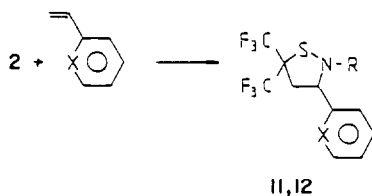


Abb. 1. Die Molekülstruktur von Verbindung **9** im Kristall.



**11:** X=CH, R=1-Adamantyl

**12:** X=N, R=1-Adamantyl

Nach 18 h Rühren ist die Reaktionslösung nur noch schwach gefärbt, und eine  $^{19}\text{F}$ -NMR-Kontrolle zeigt an, dass die Umsetzung vollständig ist. Nach Umkristallisieren erhielt man die Reaktionsprodukte als farblose Feststoffe in guten Ausbeute (**11**, 97%, **12**, 94%).

Die Einkristallröntgenstrukturanalysen von **11** (Abb. 2) und **12** zeigen, dass es sich dabei um die in 3-Position substituierten Isothiazolidine handelt.

Diese Regioselektivität ist nicht ungewöhnlich bei der Reaktion von Sulfinimiden [4, 5]. Allerdings kann an dieser Stelle kein Vergleich mit Styrol-Addukten von bekannten Sulfinimiden durchgeführt werden, da die bisher bekannten Sulfinimid-Systeme nicht mit Styrol reagieren [5].

Unerwartet war aber das Ergebnis der Einkristallröntgenstrukturanalyse. Da sich beide Verbindungen in dem Substituenten an der 3-Position des Isothiazolidinrings unterscheiden und der Unterschied nur darin besteht, dass ein CH-Fragment in einem aromatischen System gegen ein isolobales Stickstoffatom ausgetauscht worden ist, sollten **11** und **12** auf ähnliche Art und Weise kristallisieren.

Beide Verbindungen kristallisieren zwar in einer monoklinen Raumgruppe, doch während **11** als Monomer in der Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, erhält man von **12** Kristalle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Beim Vergleich der Bindungslängen und -winkel (Tabelle 9) erkennt man ausser der erwarteten guten Übereinstimmung der Werte, dass der Isothia-

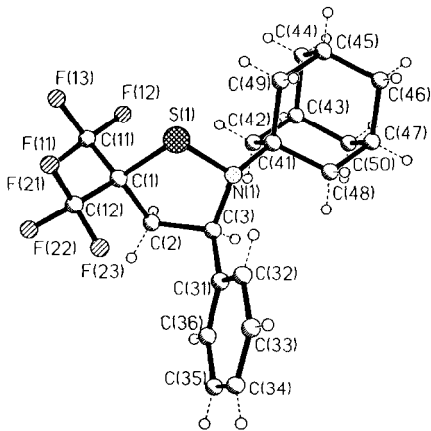


Abb. 2. Die Molekülstruktur von Verbindung **11** im Kristall.

TABELLE 9

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Verbindungen **11**, **12** und **12a**

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>12a</b>
S(1)–C(1)	183.0(4)	183.9(3)	183.9(3)
C(1)–C(2)	154.2(6)	154.1(4)	154.4(4)
C(2)–C(3)	154.9(5)	154.0(3)	154.5(4)
C(3)–N(1)	146.8(5)	146.2(3)	146.1(3)
N(1)–S(1)	169.7(3)	171.4(2)	171.3(2)
C(1)–S(1)–N(1)	97.4(2)	97.5(1)	97.5(1)
S(1)–C(1)–C(2)	104.6(2)	104.0(2)	104.2(2)
C(1)–C(2)–C(3)	109.0(3)	109.7(2)	109.3(2)
C(2)–C(3)–N(1)	108.4(3)	109.1(2)	109.2(2)
C(3)–N(1)–S(1)	107.9(2)	108.0(1)	108.1(1)
S(1)–C(1)–C(11)	111.5(3)	111.4(2)	111.7(2)
S(1)–C(1)–C(12)	107.7(3)	107.8(2)	107.6(2)
C(2)–C(1)–C(11)	110.6(4)	111.3(2)	111.3(2)
C(2)–C(1)–C(12)	113.0(3)	112.5(2)	112.3(2)
C(11)–C(1)–C(12)	109.3(3)	109.6(2)	109.6(2)
C(2)–C(3)–C(31)	114.0(3)	113.2(2)	113.6(2)
N(1)–C(3)–C(31)	114.5(3)	112.8(2)	111.9(2)
C(3)–N(1)–C(41)	117.8(3)	118.6(2)	119.3(2)
S(1)–N(1)–C(41)	120.2(2)	118.8(1)	119.1(12)

zolidinring keine Ringspannungen aufweist. Die Winkel an C(1) bis C(3), sowie an N(1) weichen nur in wenigen Fällen und dann auch nur unwesentlich vom idealen Tetraederwinkel von  $109.5^\circ$  ab. Diese Atome haben somit Elektronenverteilungen, die ausnahmslos als  $sp^3$  beschrieben werden können.

In Tabelle 9 ist auch die Verbindung **12a** mit aufgeführt. Es handelt sich dabei um das von **12** symmetrieunabhängige zweite Molekül in der asymmetrischen Einheit.

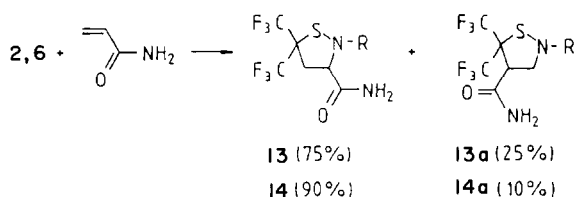
## Umsetzungen mit Acrylsäurederivaten

Nachdem die Umsetzungen mit Styrol und 2-Vinylpyridin gezeigt haben, dass die erhaltenen Reaktionsprodukte regioselektiv gebildet werden, interessierte uns, ob auch elektronenarme Olefine wie Acrylsäurederivate auf ähnliche Art reagieren. Dies was deswegen von besonderem Interesse, weil die bekannten Sulfin-imide nicht in der Lage sind, mit Acrylsäurederivaten zu reagieren [6]. Ausserdem sollte dabei geklärt werden, ob die Reaktionen mit ähnlich hoher Regioselektivität ablaufen und mit welcher Orientierung die [3 + 2]-Cycloaddition abläuft.

Bei der Umsetzung werden zu einer Lösung von **2** in Diethylether drei Äquivalente Acrylsäureamid gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Routinespektrum zeigt, genau wie die Entfärbung der Reaktionslösung, nach drei Tagen die vollständige Umsetzung an. In dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erkennt man, dass zwei Produkte im Molverhältnis von ungefähr 75:25 bei der Umsetzung gebildet werden.

Die relativ lange Reaktionszeit ist auf die schlechte Löslichkeit des Acrylsäureamids in Diethylether zurückzuführen. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Reaktionszeit nur unwesentlich verkürzt werden.

Die Aufarbeitung erfolgt nach Entfernen des Lösungsmittels durch Umkristallisieren Aus Aceton und anschliessender Sublimation bei  $45\text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}\text{ mbar}$ . Dabei wird das 2-(1-Adamantyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäureamid (**13**) rein erhalten. Die regioisomere Verbindung **13a** konnte nicht isoliert werden.



**13, 13a:** R = 1-Adamantyl

**14, 14a:** R = Bu<sup>t</sup>

Folgerichtig stellt sich jetzt die Frage, welche Faktoren die Regioselektivität beeinflussen. Hier gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen können die elektronischen Verhältnisse in den Edukten die Orientierung steuern, zum anderen können sterische Faktoren auch eine bestimmte Additionsrichtung erzwingen. Da der *t*-Butylrest im Vergleich zum 1-Adamantylrest sterisch nicht ganz so anspruchsvoll ist, sollte die Umsetzung von Acrylsäureamid mit dem Bis(trifluormethyl)sulfin-imid (**6**) zur Klärung dieser Fragestellung beitragen können.

Bei der Umsetzung wird **6** *in situ* erzeugt und dann, wie bei der vorangehenden Umsetzung, das Acrylsäureamid in dreimolarem Überschuss hinzugefügt. Nach drei Tagen Reaktionszeit zeigte das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Routinespektrum die vollständige Umsetzung an.

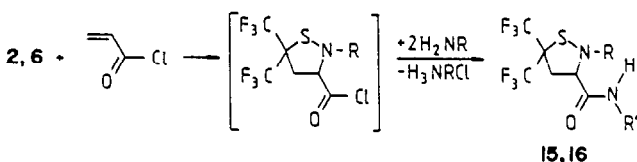
Auch bei dieser Umsetzung ist ein zweites Isomer nachzuweisen. Im Unterschied zu der vorherigen Umsetzung wird das zweite Regioisomer aber zu weniger als 10% gebildet. Somit kann man es als naheliegend ansehen, dass von den elektronischen Voraussetzungen in den Edukten eine Orientierung begünstigt ist, die bevorzugt zu einem in 3-Position substituierten Isothiazolidinsystem führt. Der Unterschied in dem Anteil der Regioisomeren ist nur durch den stärkeren sterischen Druck des 1-Adamantylrests gegenüber dem *t*-Butylrest zu erklären.

Ungeklärt bleibt allerdings, weshalb bei den Umsetzungen von *N*-(1-Adamantyl)-bis(trifluormethyl)sulfonimid (**2**) mit Styrol und 2-Vinylpyridin keine ähnlichen Beobachtungen gemacht worden sind.

Weil die Bis(trifluormethyl)sulfonimide im Gegensatz zu bis jetzt bekannten Sulfinimiden mit Acrylsäureamid im Sinne einer [3 + 2]-Cycloaddition reagieren, wollten wir überprüfen, ob auch Umsetzungen mit Acrylsäurechlorid durchführbar sind. Die bis heute durchgeführten Umsetzungen mit Säurechloriden führten zu einem säurechloridkatalysierten Abbau des Heteroculensystems [7].

Eine weitere interessante Möglichkeit ist, dass die sehr reaktive Säurechloridfunktion mit geeigneten Substraten in einer Eintopfreaktion derivatisiert werden kann.

Ausgehend vom *N*-(*t*-Butyl)-1-chlor-1,1-bis(trifluormethyl)methansulfenamid (**6**) konnten wir in einer dreistufigen Eintopfreaktion das 2-(*t*-Butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-3-isothiazolidinsäure-(*t*-butyl)amid (**15**) in 77% Ausbeute darstellen.



**15:** R = R' = Bu<sup>t</sup>

**16:** R = 1-Adamantyl, R' = Bu<sup>t</sup>

Verbindung **15** ist ein farbloser Feststoff, der durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan rein gewonnen werden kann.

Ausgehend von **2** lässt sich die in 2-Position 1-adamantylsubstituierte Verbindung **16** in 89% Ausbeute darstellen. Bei den Umsetzungen zu den Isothiazolidinsäureamiden **15** und **16** entsteht jeweils nur ein Regioisomer. Es kann deswegen angenommen werden, dass die elektronischen Gegebenheiten, die im Acrylsäurechlorid sicherlich anders sind als im Acrylamid, den entscheidenden Beitrag bezüglich der Regioselektivität leisten.

Eine eindeutige Klärung der Konfiguration von **13** und **15** erfolgte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse. Das Ergebnis ist in der Abb. 3 und Tabelle 10 zusammengefasst. Die Bindungsverhältnisse in **13** und **15** sind ähnlich wie in den Cycloaddukten **8** bis **12**.

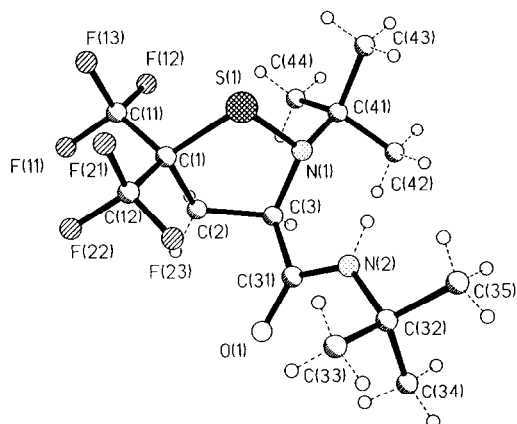


Abb. 3. Molekülstruktur von Verbindung **15** im Kristall.

TABELLE 10

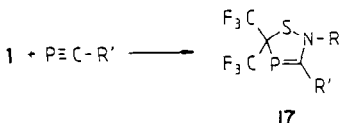
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Verbindungen **13** und **15**

	<b>13</b>	<b>15</b>
S(1)–C(1)	184.0(3)	183.7(3)
C(1)–C(2)	154.1(3)	153.7(3)
C(2)–C(3)	153.3(3)	153.7(3)
C(3)–N(1)	147.3(3)	146.8(3)
N(1)–S(1)	171.9(2)	171.9(2)
C(1)–S(1)–N(1)	97.4(1)	97.4(1)
S(1)–C(1)–C(2)	104.6(1)	104.8(2)
C(1)–C(2)–C(3)	109.3(2)	109.4(2)
C(2)–C(3)–N(1)	109.8(2)	110.0(1)
C(3)–N(1)–S(1)	107.5(1)	108.0(1)

### Reaktion mit *t*-Butylphosphaalkin

Nachdem Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen erfolgreich mit den Bis(trifluormethyl)sulfin-imiden **1**, **2** und **6** umgesetzt werden konnten, waren wir daran interessiert zu untersuchen, ob ungesättigte Verbindungen mit Element-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen mit diesen Verbindungen Cycloadditionen eingehen. Das *t*-Butylphosphaalkin [8, 9] erschien uns hierfür geeignet, es ist bereits oft für Cycloadditionsreaktionen eingesetzt worden [10, 11].

Die Reaktion von **1** mit *t*-Butylphosphaalkin führt zum Dihydro-2-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-3-(*t*-butyl)-5,5-bis(trifluormethyl)-1,2,4-thiazaphosphol (**17**). Es ist ein gelbes oxidationsempfindliches Öl, das nach Entfernen des Lösungsmittels durch Destillation im Vakuum (50 °C/10<sup>-3</sup> mbar) in 47 proz. Ausbeute erhalten wird.



R = 1,1,3,3-Tetramethylbutyl

R' = Bu<sup>t</sup>

Mit **2** und *t*-Butylphosphaalkin konnte keine Reaktion beobachtet werden. Der sterische Einfluss scheint hier entscheidend zu sein. Komplexverbindungen von **17** mit (THF)<sub>3</sub>M(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, Mo, W) sowie mit (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildeten sich nicht.

In dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** erscheint bei 1.61 ppm das Signal der Methylenprotonen des Tetramethylbutylrests als breites Singulett. Die beiden Methylgruppen, die an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom gebunden sind, liefern ein zum Dublett aufgespaltenes Signal (1.47 ppm) mit einer Kopplungskonstante von 1.7 Hz, und die endständigen Methylgruppen des Substituenten am Stickstoff erzeugen ein Singulett (1.02 ppm).

Die *t*-Butyl-Gruppe an der Doppelbindung erzeugt ein Dublett von einem Septett (1.36 ppm). Die <sup>6</sup>J<sub>HP</sub>-Kopplungskonstante beträgt 0.5 und die <sup>4</sup>J<sub>HP</sub>-Kopplungskonstante 2.8 Hz. Die Aufspaltung zu einem Dublett von einem Septett gibt den ersten Hinweis auf ein ebenes oder fast ebenes Ringsystem, da die Trifluormethylgruppen offensichtlich äquivalent sind.

Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **17** bestätigt diese Annahme. Bei -65.3 ppm erscheint ein durch F-P-Kopplung zu einem Dublett aufgespaltenes Signal. Die <sup>3</sup>J<sub>FP</sub>-Kopplungskonstante beträgt 2.2 Hz. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **17** erscheint ein breites Singulett (294.1 ppm). Diese nicht unerhebliche Tieffeldverschiebung ist auf den Elektronenzug der Trifluormethylgruppen zurückzuführen.

Beim Vergleich von **17** mit ähnlichen Verbindungen, die von Regitz und Schmidpeter dargestellt wurden [12, 13], fällt auf, dass die Tieffeldverschiebung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals von **17** mit solchen von Thiazaphospholen mit stark elektronenziehenden Substituenten übereinstimmt.

Den letzten Beweis für das Vorliegen eines Thiazaphosphol-Systems liefert das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Bei 159.6 ppm erscheint das Signal des Kohlenstoffatoms, das über eine Doppelbindung mit dem Phosphor verknüpft ist. Dieses Signal ist zu einem Dublett von einem Multiplett aufgespalten, wobei die Feinaufspaltung des Multipletts nicht mehr aufgelöst wird. Die <sup>1</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplungskonstante beträgt 43 Hz.

Die Kohlenstoffatome der Trifluormethylgruppen erzeugen durch <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>- und <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung ein Dublett von einem Quartett (123.5 ppm). Die Kopplungskonstanten betragen dabei 281 Hz für die <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung und 5 Hz für die <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung. Das trifluormethylsubstituierte Kohlenstoffatom liefert erwartungsgemäss ein Dublett von einem Septett (79.8 ppm). Die Kopplungskonstanten liegen mit 29 Hz für die <sup>2</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung und 11 Hz für die <sup>1</sup>J<sub>CF</sub>-Kopplung ebenfalls in den erwarteten Grössenordnungen.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG gefördert.

## Literatur

- 1 A. May, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1475.
- 2 K. Burger, K. Geith und N. Seewald, *J. Fluorine Chem.*, **46** (1990) 105.
- 3 R. Huisgen, R. Grashey und J. Sauer, in S. Patai (ed.), *The Chemistry of Alkenes*, Interscience, London, 1964, S. 806.
- 4 E. M. Burgess und H. R. Penton, *J. Org. Chem.*, **39** (1974) 2885.
- 5 T. Saito und S. Motoki, *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 2493.
- 6 S. Motoki und T. Saito, *Sulfur Rep.*, **4** (1984) 33.
- 7 S. Tamagaki, K. Sakaki und S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48** (1975) 2983.
- 8 G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **430** (1977) 66.
- 9 G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 16.
- 10 M. Regitz, W. Rösch, T. Allspach, U. Annen, K. Blatter, J. Fink, M. Hermesdorf, H. Heydt, U. Vogelbacher und O. Wagner, *Phosphorus Sulfur*, **30** (1987) 479.
- 11 W. Rösch und M. Regitz, *Angew. Chem.*, **96** (1984) 898; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 900.
- 12 W. Rösch und M. Regitz, *Synthesis*, **8** (1987) 689.
- 13 A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve und D. Schomburg, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 125; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 123.