

**Ein neues Schwefel-Stickstoff-Ringsystem:
3,5-Difluoro-1.1.3.5-tetraoxo-2-N-alkyl-
1.3.5.2.4.6-trithiatriazin (1.3.5-S^{VI})**

A New Sulfur-Nitrogen-Ringsystem:
3,5-Difluoro-1.1.3.5-tetraoxo-2-N-alkyl-1,3,5,2,4,6-
trithiatriazine (1,3,5-S^{VI})

DIEC-LANG WAGNER, HARTMUT WAGNER und
OSKAR GLEMSER

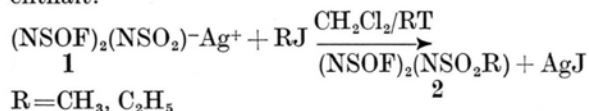
Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **30b**, 279 [1975]; eingegangen am 2. Dezember 1974)

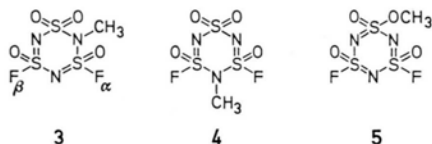
NS-ring-system, ¹⁹F NMR, ¹H NMR

By reaction of silver-3,5-difluoro-1,1,3,5-tetraoxo-1,3,5,2,4,6-trithiatriazine (1,3,5-S^{VI}) with alkyljodids a new inorganic ring-system is formed, containing two sulfanic-fluoride-groups and one alkylsulphimide-group. The structures are proofed by NMR and other structure-isomeres can be excluded.

Durch Umsetzung von Silber-3,5-difluoro-1.1.3.5-tetraoxo-1.3.5.2.4.6-tri-thiatriazinat (1)¹ mit Alkyljodiden gelang uns die Darstellung eines neuartigen anorganischen Ringsystems, das zwei Sulfanurfluoridgruppen neben einer Alkylsulfimidgruppe enthält.



Von 2 sind die drei Strukturisomere 3–5 denkbar, von denen 4 und 5 aufgrund des Kernresonanzspektrums ausgeschlossen werden können.



Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der Methylverbindung zeigt ein Dublett bei –64,2 ppm und ein Dublett des Quartetts bei –62,7 ppm (30-proz. Lösung in CH₂Cl₂; CFCl₃ int. Standard). Das Protonenspektrum liefert ein Dublett bei –3,67 ppm (30-proz. Lösung in CH₂Cl₂; TMS int. Standard). (*J*_{FF} = 3,75 Hz; *J*_{HF} = 2,6 Hz). Bei Struktur 4 ist eine H-F-Kopplung mit beiden Fluoratomen zu erwarten, eine Raumkopplung bei 5 ist unwahrscheinlich, da sie bisher bei keinem (NSOF)₂(NSOR)-Derivat beobachtet wurde. Struktur 3 erklärt befriedigend die Nichtäquivalenz der beiden Fluoratome. Das

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-3400 Göttingen, Tammannstraße 4.

Dublett gehört zu F_β, während das Dublett von F_α von den Methylprotonen in Quartetts aufgespalten wird.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 0,01 mol 1 in 100 ml trockenem Methylenchlorid wird langsam eine Lösung von 0,01 mol Methyljodid in 10 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur zugetropft. Diese Mischung verbleibt 7 Tage unter Lichtausschluss und Rühren, bis das entstandene Silberjodid unter Stickstoff abfiltriert wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein weißer Feststoff, der bei 30 °C im Vakuum sublimiert werden kann, (Ausbeute 94%), Schmp.: 78 °C. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse und Massenspektrum identifiziert.

Analyse: CH₃F₂N₃O₄S₃ (255)

Ber. C 4,72 H 1,18 F 14,9 N 16,48 S 37,62,
Gef. C 4,9 H 1,23 F 14,6 N 16,6 S 37,6.

Massenspektrum: *m/e* 255 Molekül-Ion (82%), 254 (NSOF)₂(SO₂NCH₂)⁺ (100), 207 SO₂NSOFNSO⁺ (24), 67 SOF⁺ (61), 64 SO₂⁺ (17), 48 SO⁺ (27), 46 NS⁺ (34), 29 NCH₃⁺ (17).

IR-Spektrum: (K₂F) 3060 m, 1455 sh, 1430 sh, 1385 cm⁻¹ sst. (Nujol) 1200 st, 1175 st, 1115 st, 1065 st, 875 st, 835 st, 775 st, 740 st, 615 st, 550 st, 520 st, 490 m, 385 cm⁻¹ m.

Die entsprechende Äthylverbindung wurde wie oben, jedoch mit Diäthyläther als Lösungsmittel, dargestellt. Es entsteht eine bei 58 °C/0,01 Torr siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch Elementaranalyse und Massenspektrum gesichert ist (Ausbeute 85%).

Analyse: C₂H₅F₂N₃O₄S₃ (269)

Ber. C 8,95 H 1,86 F 14,15 N 15,11 S 35,75,
Gef. C 8,9 H 1,87 F 14,2 N 15,2 S 35,3.

Massenspektrum: *m/e* 269 Molekül-Ion (6,9%), 254 (NSOF)₂(SO₂NCH₂)⁺ (100), 207 (NSOF)SO₂(NSO)⁺ (13,7), 67 SOF⁺ (35,8), 64 SO₂⁺ (20,5), 48 SO⁺ (20,8), 46 NS⁺ (28,8), 42 NC₂H₅⁺ (27,6), 32 S⁺ (6,9), 29 C₂H₅⁺ (24,7).

IR-Spektrum: (fl. zwischen KBr-Platten) 2990 m, 2940 schw, 2880 schw, 1545 m, 1445 sh, 1385 st, 1305 m, 1200 st, 1180 st, 1110 st, 1040 st, 960 m, 875 st, 840 st, 800 st, 765 st, 740 st, 615 st, 555 st, 530 st, 515 cm⁻¹ sh.

Das NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei –64,1 ppm und ein Dublett des Triplets bei –68,8 ppm (fl.; CFCl₃ ext. Standard). Das Protonenspektrum weist für die CH₂-Gruppe ein Dublett des Quartetts bei –4,56 ppm auf und zeigt ein Triplett bei –1,69 ppm (fl.; C₆H₆ ext. Standard). (*J*_{FF} = 4 Hz, *J*_{HF} = 3,5 Hz, *J*_{HH} = 7,5 Hz).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

¹ DIEC-LANG WAGNER, HARTMUT WAGNER und OSKAR GLEMSER, in Vorbereitung.