

Silbersalzreaktionen eines Thiatriazinrings

Silver Salt Reactions of a Thiatriazine Ring

HERBERT W. ROESKY und HAMID ZAMANKHAN

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

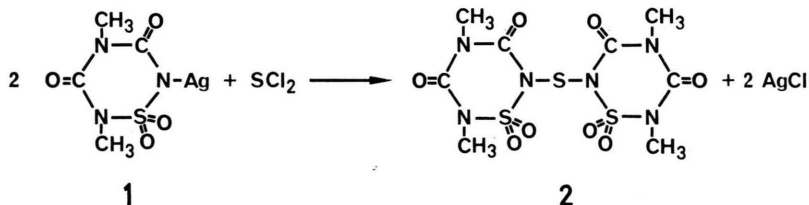
(Z. Naturforsch. **31b**, 1048-1049 [1976]; eingegangen am 6. April 1976)

Silver Salt, Cyclic Compounds, Silicon Derivatives

1 reacts with SiCl_2 to yield **2**. The methylsilane derivatives $[\text{OC-NCH}_3\text{-CO-NCH}_3\text{-SO}_2\text{-N}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{4-n}$ for $n = 2, 3$ and 4 are readily prepared from **1** and $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 and SiCl_4 . The IR and mass spectra are reported.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Verknüpfung von anorganischen Ringen zu mehrcyclischen Systemen¹ haben wir jetzt das Silbersalz eines Thiatriazinrings **1** eingesetzt², da aus zahl-

reichen Arbeiten bekannt ist, daß sich Silbersalze besonders gut für Umsetzungen mit Schwefel- und Siliciumchloriden³ eignen, z. B.



Die Reaktion der Schwefel- und Siliciumchloride erfolgt spontan und mit mäßiger Wärmetönung. In den Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 und SiCl_4 lassen sich sämtliche Chloratome durch den Thiatriazinring substituieren.

Die untersuchten Derivate sind kristallin und hydrolyseempfindlich. – Die Methylprotonen am Thiatriazinring sind naturgemäß nicht äquivalent. Das bei niederen Feldstärken auftretende Signal wird den Methylprotonen, die der SO_2 -Gruppe benachbart sind, zugeordnet. Beide Ringmethylsignale erfahren innerhalb der Meßgenauigkeit keine merkliche Änderung der chemischen Verschiebung bei den untersuchten Verbindungen. Unzersetzt flüchtig im Massenspektrometer ist lediglich die mit einem Schwefelatom verbrückte Verbindung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50.

Experimenteller Teil

Alle verwendeten Meßgeräte und die Darstellung der Ausgangsverbindungen sind in l. c.² beschrieben.

Bis-(2,4-dimethyl-2,3,5,6-tetrahydro-4H-1λ⁶-1,1,3,5-tetraoxo-1,2,4,6-thiatriazin)-sulfid (1)

Zu 0,02 mol (6,0 g) des Silbersalzes suspendiert in 100 ml Acetonitril, läßt man aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren 0,01 mol (1,03 g) SiCl_2 in 10 ml Acetonitril gelöst, zutropfen. Bei der schwach exothermen Reaktion entsteht AgCl . Das AgCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mehrmals aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 205 °C, Ausbeute: 4,0 g (100%).
 $\delta^1\text{H}$ ppm: –3,32, –3,27.

IR (in Nujol zwischen NaCl -Platten)⁴: 1773 sst, 1720 sst, 1425 sst, 1320 sst, 1250 st, 1230 st, 1200 sst, 1115 sst, 1060 st, 1005 s, 970 st, 900 sst, 835 s, 820 s, 778 sst, 760 cm^{-1} sst.

MS: $m/e = 416 \text{ M}^+$ (9%),
 301 $\text{OCNCH}_3\text{CONCH}_2\text{SO}_2\text{NSNSO}_2$ (43),
 237 $\text{OCNCH}_3\text{CONCH}_2\text{SO}_2\text{NSN}$ (6),
 193 $\text{OCNCH}_3\text{CONCH}_3\text{SO}_2\text{NH}$ (6),

- 135 OCNCH₃SO₂N (31),
 132 OCNCH₃CONHS (49),
 128 OCNCH₃CONCH₃N (7),
 114 OCNCH₃CONCH₃ (7),
 106 OCNSO₂ (14),
 103 OCNCH₃NS (17),
 88 OCNSN (9),
 75 OCNHS (20),
 64 SO₂ (10),
 58 OCNHCH₃ (46),
 57 OCNCH₃ (14),
 56 OCNCH₂ (37),
 46 NS (100),
 43 OCNH (20),
 32 S (3),
 29 NCH₃ (31).

C₈H₁₂N₆O₈S₃ (416,40)

Ber. C 23,08 H 2,88 N 20,19 S 23,08,
 Gef. C 23,0 H 3,0 N 20,1 S 22,8.

Bis-(2.4-dimethyl-2.3.5.6-tetrahydro-4H-1λ⁶-1.1.3.5-tetraoxo-1.2.4.6-thiatriazin)-dimethylsilan (2)

In einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler legt man 0,02 mol (6,0 g) des Silbersalzes in 100 ml Acetonitril vor und läßt 0,01 mol (1,29 g) (CH₃)₂SiCl₂, in 10 ml Acetonitril gelöst, zutropfen. Die Reaktion verläuft schwach exotherm und dabei fällt AgCl aus. Nach dem Entfernen von AgCl und des Lösungsmittels wird der Rückstand aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Schmp. 143 °C, Ausbeute: 4,0 g (90%).

δ¹H ppm: SiCH₃ — 0,82, — 3,36, — 3,28.

IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1715 sst, 1665 st, 1615 sst, 1425 m, 1350 sst, 1255 st, 1170 sst, 1080 m, 990 m, 945 s, 885 st, 840 st, 800 s, 763 m, 753 m, 695 m, 665 cm⁻¹ m.

MS: *m/e* = 250 OCNCH₃CONCH₃SO₂NSi(CH₃)₂ (89%),

- 193 OCNCH₃CONCH₃SO₂NH (44),
 136 OCNCH₃SO₂NH (100),
 128 OCNCH₃CONCH₃N (44),
 93 NCH₃SO₂ (33),
 86 NCH₃CONCH₃ (22),
 64 SO₂ (11),
 58 OCNCH₃H (67),
 57 OCNCH₃ (33),
 56 OCNCH₂ (44),
 29 NCH₃ (22).

C₁₀H₁₈N₆O₈S₂Si (442,50)

Ber. C 27,15 H 4,07 N 19,00 S 14,48.
 Gef. C 27,1 H 4,1 N 18,9 S 14,5.

Tris-(2.4-dimethyl-2.3.5.6-tetrahydro-4H-1λ⁶-1.1.3.5-tetraoxo-1.2.4.6-thiatriazin)-monomethylsilan (3)

Zu 0,03 mol (9,0 g) des Silbersalzes suspendiert in 100 ml Acetonitril in einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler läßt man aus einem Tropftrichter unter starkem Rühren 0,01 mol (1,49 g) CH₃SiCl₃, in 15 ml Acetonitril gelöst, lang-

sam zutropfen. Aufgearbeitet wird wie unter (2) beschrieben. Der Rückstand wird aus heißem Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 130 °C, Ausbeute: 4,9 g (85%).

δ¹H ppm: — 1,12, — 3,33, — 3,26.

IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1717 sst, 1635 sst, 1620 sst, 1425 st, 1340 sst, 1275 st, 1250 sst, 1200 st, 1170 sst, 1084 m, 998 m, 950 s, 940 s, 913 st, 895 sst, 848 st, 838 sst, 808 s, 790 m, 755 sst, 725 m, 660 cm⁻¹ st.

MS: *m/e* = 427 (OCNCH₃CONCH₃SO₂N)₂SiCH₃ (19%),

- 313 OCNCH₃CONCH₃SO₂NSO₂NSiCH₃ (11),
 277 OCNCH₃CONCH₃SO₂NSiCH₃NCO (17),
 207 OCNCH₃CONCH₃SO₂NCH₃ (33),
 193 OCNCH₃OCNCH₃SO₂NH (50),
 136 OCNCH₃SO₂NH (11),
 128 OCNCH₃CONCH₃CON (33),
 106 OCSO₂N (6),
 93 SO₂NCH₃ (28),
 64 SO₂ (28),
 58 OCNCH₃H (100),
 57 OCNCH₃ (33),
 56 OCNCH₂ (50),
 44 N(CH₃)₂ (94),
 43 OCNH (22),
 42 OCN (28),
 29 NCH₃ (33).

C₁₃H₂₁N₉O₁₂S₃Si (619,64)

Ber. C 25,20 H 3,39 N 20,36 S 15,51,
 Gef. C 25,1 H 3,5 N 20,3 S 15,4.

Tetra-(2.4-dimethyl-2.3.5.6-tetrahydro-4H-1λ⁶-1.1.3.5-tetraoxo-1.2.4.6-thiatriazin)-silan (4)

Zu 0,04 mol (12,0 g) des Silbersalzes in 150 ml Acetonitril läßt man 0,01 mol (1,7 g) SiCl₄, in 20 ml Acetonitril gelöst, zutropfen und verfährt wie unter (2) beschrieben. Schmp. 210 °C, Ausbeute: 6 g (75%).

δ¹H ppm: — 3,33, — 3,19.

IR (in Nujol zwischen NaCl-Platten): 1720 sst, 1650 sst, 1585 sst, 1420 st, 1330 sst, 1238 st, 1200 m, 1164 sst, 1075 m, 990 m, 940 s, 915 m, 877 st, 813 s, 760 st, 750 st, 730 m, 660 cm⁻¹ m.

C₁₆H₂₄N₁₂O₁₆S₄Si (796,78)

Ber. C 24,12 H 3,02 N 21,11 S 16,08,
 Gef. C 24,3 H 3,0 N 20,6 S 15,5.

Für die Förderung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

- ¹ H. W. ROESKY u. B. KUHTZ, Chem. Ber., im Druck.
² H. W. ROESKY u. H. ZAMANKHAN, Chem. Ber. **109**, 2107 [1976].
³ I. HAIDUC, The chemistry of inorganic ring systems, Wiley, New York 1970.
⁴ Die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen fallen mit den Absorptionen des Nujols zusammen und werden nicht angegeben.