

# Reaktionen von Diphenylsulfilimin $\text{Ph}_2\text{SNH}$ mit Carbonylmetallkomplexen

Reactions of Diphenylsulfilimine  $\text{Ph}_2\text{SNH}$  with Carbonyl Metal Complexes

Günter Urban und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meisterstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **37b**, 1101–1103 (1982); eingegangen am 12. März 1982

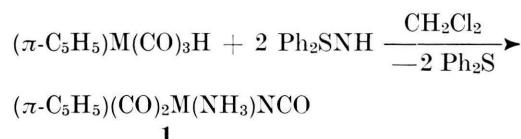
Sulfilimine, N-Carbamoylsulfilimine, Isocyanato Complexes of Molybdenum and Tungsten

The reaction of the carbonyl metal hydrides ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )) with  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$  gives the amine-isocyanato compounds ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{(CO)}_2\text{M}(\text{NH}_3)\text{NCO}$ ). N-Carbamoyl-S,S-diphenylsulfilimine  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$  has been isolated from the reaction of the hexacarbonyls  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) with  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$ . The spectroscopic data (IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, MS) are reported and the formation of the products is discussed.

Sulfilimine  $\text{R}_2\text{SNR}'$  finden in der präparativen organischen Chemie breite Anwendung [1]. Die Bindungsverhältnisse in dem Sulfilimin können durch die beiden Grenzformeln  $\text{HN}=\bar{\text{S}}\text{Ph}_2 \leftrightarrow \text{H}\overset{\ominus}{\text{N}}-\overset{\oplus}{\text{S}}\text{Ph}_2$  beschrieben werden. Einige Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit stabilen Sulfiliminen wurden beschrieben [2]. Es erschien von Interesse, Reaktionen von verschiedenen Metallkomplexen mit dem Sulfilimin  $\text{Ph}_2\text{SNH}$  [3] zu untersuchen, um auf einfache Weise – unter Abspaltung des stabilen Diphenylsulfids, das auch an das Metall gebunden werden könnte – die NH-Gruppe in den Komplex einzuführen.

## 1. Umsetzung von (Tricarbonyl)- $\pi$ -cyclopentadienylhydridomolybdän- und -wolfram mit $\text{Ph}_2\text{SNH}$

Beim Auftauen der gekühlten Lösungen von  $\text{Ph}_2\text{SNH}$  und des Hydrids fallen rote Niederschläge der Verbindungen **1** an, die nach den spektroskopischen Daten (Tabn. I und II) als Ammindicarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienylisocyanato-Komplexe zu formulieren sind:



**1a:**  $\text{M} = \text{W}$

**b:**  $\text{M} = \text{Mo}$

Im IR-Spektrum von **1** treten zwei  $\nu(\text{CO})$ -Banden (in THF) praktisch gleicher Intensität auf; daraus

Tab. I. Charakteristische IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ ) von **1** und **2**.

**1a:** 3540 (Nujol), 3335 m, 3258, 3180, 3120 w, ( $\nu\text{NH}_3$ ); 2229 s ( $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ ), 1944, 1800 s ( $\nu\text{CO}$ ), 1614 m ( $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$ ) in KBr.

**1b:** 3517 w, 3342 m, 3257, 3180, 3119 w ( $\nu\text{NH}_3$ ), 2218 s ( $\nu_{\text{as}}\text{NCO}$ ); 1958 s, 1825 s ( $\nu\text{CO}$ ); 1612 m ( $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$ ) in KBr.

**2:** 3321, 3176, ( $\nu\text{NH}_2$ ), 1659 s, 1587 s, 1570 ( $\text{CONH}_2$ ), 1033 m ( $\nu\text{S}=\text{N}$ ) fest in KBr.

$\text{Ph}(\text{Et})\text{SNCONH}_2$  [14] 3340, 3180 ( $\nu\text{NH}_2$ ); 1650 ( $\text{CONH}_2$ ), 1028 ( $\nu\text{S}=\text{N}$ ) in KBr.

kann auf einen Winkel von ca.  $90^\circ$  zwischen den beiden  $\text{M}-(\text{CO})$ -Bindungen geschlossen werden [4]. Auch in dem verwandten Komplex

( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{(CO)}_2\text{Mo}(\text{NH}_3)\text{CONH}_2$  [5] wurde *cis*-Stellung der beiden Carbonyl-Liganden gefunden. Ein entsprechender Isocyanato-Komplex mit  $\text{PPh}_3$  anstelle von  $\text{NH}_3$  als Ligand,

( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{(CO)}_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ , wurde von Behrens *et al.* auf anderem Weg erhalten [5].

Für die Bildung der Isocyanat- und Ammin-Liganden aus der Gruppierung  $\text{M}(\text{H})\text{CO}$  und  $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$  sind verschiedene Mechanismen denkbar. Das stabile Isocyanat wurde schon häufig als Produkt der Reaktion von Metalcarbonylen mit flüssigem Ammoniak [6], Aminen [7], Hydrazin [7], Hydroxylamin und Chloramin [8], Diaziridin [9], Diazirin [10] sowie dem Azid-Ion [11] beobachtet. Bei diesen Reaktionen ist der wesentliche Schritt stets der Angriff einer N-Base an einem Kohlenstoffatom eines koordinierten CO-Liganden. Man kann hier ähnliche Schritte wie bei den Reaktionen von Metalcarbonylen mit flüssigem Ammoniak sowie

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck.  
0340-5087/82/0900-1101/\$ 01.00/0

Tab. II. NMR-Daten (in ppm) von **1** und **2**.

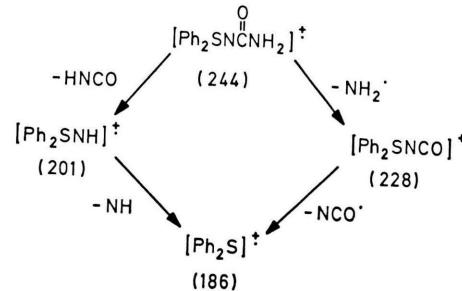
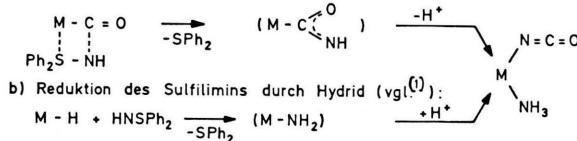
	$\delta^{1}\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{1}\text{H}$ Intensitätsverhältnis	
<b>1a</b>	5,80 3,50	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>a</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sup>a</sup>	96,7/93,1 <sup>c,f</sup> 94,9 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>b</sup> 261,7; 253,1 (CO) <sup>b</sup> 190 (NCO) <sup>b</sup>	— 193 (NCO) <sup>d</sup> — 32 (NH <sub>3</sub> ) <sup>d</sup>	5:2,9
<b>1b</b>	5,66 2,90	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>a</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sup>a</sup>	96,5 (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>c</sup>		5:2,9
<b>2</b>	7,80–7,52 (Ph) <sup>e</sup> 5,85 (NH <sub>2</sub> ) <sup>e</sup>		138,3; 131,3 129,5; 126,7 (Ph) <sup>e</sup> 166,5 (CO) <sup>e</sup>		10:2,1

<sup>a</sup> In d<sup>8</sup>-THF, mit THF als int. Standard (3,7; 1,84 ppm);<sup>b</sup> in d<sup>6</sup>-Aceton, mit Aceton als int. Standard (205,4; 30,5 ppm);<sup>c</sup> in d<sup>8</sup>-THF, mit THF als int. Standard (68,0; 26,15 ppm);<sup>d</sup> in d<sup>6</sup>-Aceton; mit wässriger NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung ( $\delta \text{NH}_4^+ = 0$  ppm,  $\delta \text{NO}_3^- = 356,3$  ppm) als externen Standard;<sup>e</sup> in d<sup>6</sup>-DMSO, mit DMSO als interner Standard ( $\delta^{1}\text{H} = 2,5$  ppm,  $\delta^{13}\text{C} = 39,37$  ppm);<sup>f</sup> das Auftreten von zwei C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Signalen ist möglicherweise auf *cis-trans*-Isomerisierung von **1a** zurückzuführen.

mit Diaziridin annehmen. Schematisch lässt sich die Reaktion wie folgt formulieren:

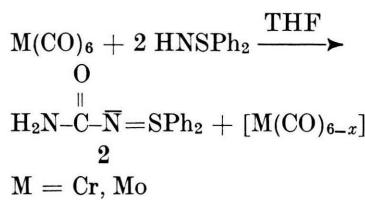
Zerfallsweg nahe, der auch für analoge, substituierte N-Carbamoylsulfilimine gefunden wurde [15]:

a) Bildung von Isocyanat



## 2. Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom und Molybdän mit HNSPh<sub>2</sub>

Bei dieser Reaktion entsteht als Hauptprodukt (in Ausbeuten bis 66%) Diphenyl-N-carbamoylsulfilimin.



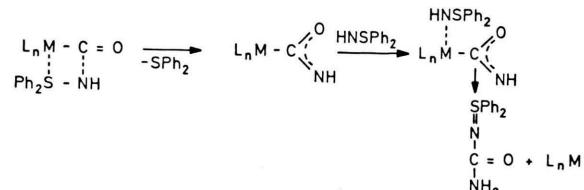
Analoge N-Carbamoylsulfilimine sind schon länger bekannt [14]; **2** wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben.

Als Nebenprodukte entstehen nicht näher charakterisierte Isocyanato-Komplexe.

**2** wurde durch Elementaranalyse, durch die IR- und <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren sowie massenspektroskopisch identifiziert (vgl. Tabn. I und II). Die gefundenen Ionen im Massenspektrum legen folgenden

Das Auftreten eines metastabilen Peaks der Masse 165,6 beweist, daß  $[\text{Ph}_2\text{SNH}]^+$  direkt aus  $[\text{Ph}_2\text{SNC(O)NH}_2]^+$  entsteht.

Die Bildung von **2** aus dem Metalcarbonyl und Ph<sub>2</sub>SNH lässt sich der bekannten Metalcarbonylkatalysierten Carbonylierung von Aminen zu Formamiden bzw. Harnstoffderivaten [6, 7, 12] an die Seite stellen und kann vereinfacht wie folgt wiedergegeben werden:



Zur Zeit führen wir weitere Umsetzungen von Ph<sub>2</sub>SNH vor allem mit CO-freien Metallkomplexen durch.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in Schlenkrohren mit getrockneten, Ar-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. S,S-Diphenylsulfilimin (mit 1% H<sub>2</sub>O, Fa. Fluka) wurde i. Hochvak. getrocknet. Die Hydride ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)M(CO)<sub>3</sub>H wurden nach etwas modifizierten Literaturangaben erhalten [13].

**IR-Spektren:** Perkin-Elmer-Spektrometer 325. **NMR-Spektren:** Bruker WP 200. **Massenspektren:** Atlas CH 4. Die Isotopenmuster von **1a**, **1b** und **2** wurden mit einem Rechner simuliert.

### Ammindicarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-isocyanatowolfram (1a)

Zu einer Lösung von 1,18 g (3,53 mmol) ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>WH in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt man bei -40 °C unter Röhren 1,43 g (7,1 mmol) Ph<sub>2</sub>SNH. Man lässt die Temperatur ansteigen; bei -7 °C fällt ein gelber Niederschlag aus, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rot färbt. Der jetzt ziegelrote Niederschlag wird bei 0 °C abgefiltert und bei 0 °C dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und i. Hochvakuum einen Tag bei 20 °C getrocknet. Zers.-pkt. ca. 100 °C.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>W (364,0)

Ber. C 26,40 H 2,22 N 7,70,  
Gef. C 26,70 H 2,26 N 7,66.

Massenspektrum (70 eV, 100 °C): *m/e* = 347 (M-NH<sub>3</sub>), 319 (M-NH<sub>3</sub>-CO), 291 (M-NH<sub>3</sub>-2 CO); 263 (M-NH<sub>3</sub>-3 CO), 249 (M-NH<sub>3</sub>-2 CO-NCO), bezogen auf <sup>184</sup>W. Außerdem findet man die Massen der Zerfallreihe von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> und von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>3</sub>NCO (375).

### Ammindicarbonyl- $\pi$ -cyclopentadienyl-isocyanatomolybdän (1b)

Zu einer Lösung von 0,17 g (0,7 mmol) ( $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>MoH in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -40 °C unter Röhren 0,28 g (1,4 mmol) Ph<sub>2</sub>SNH gegeben. Man lässt die Temperatur ansteigen; bei -19 °C fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei -20 °C abgefiltert und dreimal mit je 5 ml Pentan (-20 °C) gewaschen wird. Im Hochvak. wird die

jetzt rote Verbindung 1 Tag bei Raumtemperatur getrocknet. Zers.-pkt. ca. 100 °C.

Massenspektrum (70 eV, 100 °C): *m/e* = 261 (M-NH<sub>3</sub>), 233 (M-NH<sub>3</sub>-CO), 205 (M-NH<sub>3</sub>-2 CO), 177 (M-NH<sub>3</sub>-3 CO), 163 (M-NH<sub>3</sub>-2 CO-NCO), bezogen auf <sup>98</sup>Mo. Außerdem werden die Massen der Zerfallsreihe von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> gefunden.

### N-Carbamoyl-S,S-diphenylsulfilimin (2)

Eine Lösung von 0,22 g (1,0 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 10 ml THF wird auf -78 °C gekühlt und mit 10 ml einer ebenfalls -78 °C kalten THF-Lösung von 0,44 g (2,2 mmol) Ph<sub>2</sub>SNH versetzt. Nach ca. 5 min ist die Lösung bereits gelblich gefärbt (Ph<sub>2</sub>S). Man lässt 2 h bei -60 °C reagieren, frittet ab und erwärmt das gelbe Filtrat langsam auf Raumtemperatur. Dabei fallen flockige, weiße Kristalle aus, die abgefiltert und mehrmals mit THF gewaschen werden. Die nadelförmigen Kristalle werden 1 Tag bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet (Ausb. bis 66%).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS (244,3)

Ber. C 63,91 H 4,95 N 11,47 S 13,12,  
Gef. C 63,30 H 4,96 N 11,18 S 13,13.

Massenspektrum: *m/e* = 244 (M, 20%), 228 (M-NH<sub>2</sub>, 4%), 202 (M-NCO oder M-H<sub>2</sub>NCN), 201 (M-HNCO, 23%), 186 (M-NH<sub>2</sub>-NCO, 100%), 165,6 (201<sup>2</sup>/244 = 165,58) sowie die Fragmente von Ph<sub>2</sub>S. Unter dem Muster von Ph<sub>2</sub>SNH (201) liegt wahrscheinlich noch das Muster von Ph<sub>2</sub>S=O (202) [15]; dabei würde H<sub>2</sub>N-C≡N (*m* = 42) abgespalten. Tatsächlich wird umgekehrt bei der Massenzahl 42 ein Doppelpeak gefunden, der den Teilchen NCO und H<sub>2</sub>N-C≡N zugeordnet werden kann. Beim Vermischen der Festsubstanzen M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo) mit Ph<sub>2</sub>SNH tritt rasch Reaktion unter Dunkelfärbung auf. In der Gasphase konnte NH<sub>3</sub> und CO nachgewiesen werden. Der Rückstand enthielt einen Isocyanatokomplex (vermutlich [Ph<sub>2</sub>SNH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[M(CO)<sub>5</sub>NCO]<sup>-</sup>; IR:  $\nu_{as}$ NCO = 2116 cm<sup>-1</sup>, Substanz zwischen NaCl-Platten).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für wertvolle Förderung.

- [1] Th. L. Gilchrist und Ch. J. Moody, Chem. Rev. **77**, 409 (1977).
- [2] G. Matsubayashi, M. Toriuchi und T. Tanaka, Chem. Lett. **1973**, 985; M. Toriuchi, G. Matsubayashi, H. Koezuka und T. Tanaka, Inorg. Chim. Acta **17**, 253 (1976).
- [3] T. Yoshimura, T. Omata, N. Furukawa und S. Oae, J. Org. Chem. **41**, 1728 (1976).
- [4] W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).
- [5] A. Pfister, H. Behrens und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem. **428**, 53 (1977).
- [6] H. Behrens, Adv. Organomet. Chem. **18**, 1 (1980) und dort zitierte Literatur.
- [7] R. J. Angelici, Acc. Chem. Res. **5**, 335 (1972).
- [8] W. Beck und B. Lindenberg, Angew. Chem. **82**, 701 (1970).
- [9] W. Danzer, W. Beck und M. Keubler, Z. Naturforsch. **31b**, 1360 (1976).
- [10] W. Beck und W. Danzer, Z. Naturforsch. **30b**, 716 (1975).
- [11] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, Chem. Ber. **101**, 2143 (1968).
- [12] W. F. Edgell, M. T. Yang, B. J. Bulkley, R. Bayer und N. Koizumi, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3080 (1965).
- [13] E. O. Fischer, Inorg. Synth. **7**, 136 (1963).
- [14] S. Oae, T. Masuda, K. Tsujihara und N. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 3586 (1972).
- [15] Y. Tamura, K. Sumoto, H. Matsushima, H. Taniguchi und M. Ikeda, J. Org. Chem. **38**, 4324 (1973).