

Reaktionen von Diphenylsulfilimin Ph₂SNH mit Carbonylmetallkomplexen

Reactions of Diphenylsulfilimine Ph₂SNH 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

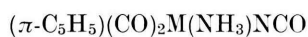
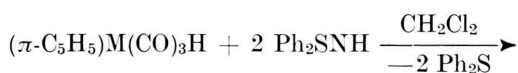
Sulfilimine, N-Carbamoylsulfilimine, Isoeyanato Complexes of Molybdenum and Tungsten

The reaction of the carbonyl metal hydrides (π -C₅H₅)M(CO)₃H (M = Mo, W) with Ph₂S=NH gives the amine-isocyanato compounds (π -C₅H₅)(CO)₂M(NH₃)NCO. N-Carbamoyl-S,S-diphenylsulfilimine Ph₂S=N-C(O)-NH₂ has been isolated from the reaction of the hexacarbonyls M(CO)₆(M = Cr, Mo) with Ph₂S=NH. The spectroscopic data (IR, ¹H, ¹³C NMR, MS) are reported and the formation of the products is discussed.

Sulfilimine R₂SNR' finden in der präparativen organischen Chemie breite Anwendung [1]. Die Bindungsverhältnisse in dem Sulfilimin können durch die beiden Grenzformeln $\text{HN}^{\oplus}=\text{S}^{\ominus}\text{Ph}_2 \leftrightarrow \text{HN}^{\ominus}-\text{S}^{\oplus}\text{Ph}_2$ beschrieben werden. Einige Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit stabilen Sulfilimininen wurden beschrieben [2]. Es erschien von Interesse, Reaktionen von verschiedenen Metallkomplexen mit dem Sulfilimin Ph₂SNH [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)- π -cyclopentadienylhydridomolybdän- und -wolfram mit Ph₂SNH

Beim Auftauen der gekühlten Lösungen von Ph₂SNH und des Hydrids fallen rote Niederschläge der Verbindungen **1** an, die nach den spektroskopischen Daten (Tabn. I und II) als Amminedicarbonyl- π -cyclopentadienylisocyanato-Komplexe zu formulieren sind:



1

1a: M = W

b: M = Mo

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

Tab. I. Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) von **1** und **2**.

1a: 3540 (Nujol), 3335 m, 3258, 3180, 3120 w, (νNH_3); 2229 s ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$), 1944, 1800 s (νCO), 1614 m ($\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$) in KBr.

1b: 3517 w, 3342 m, 3257, 3180, 3119 w (νNH_3), 2218 s ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$); 1958 s, 1825 s (νCO); 1612 m ($\delta_{\text{as}}\text{NH}_3$) in KBr.

2: 3321, 3176, (νNH_2), 1659 s, 1587 s, 1570 (νCONH_2), 1033 m ($\nu\text{S}=\text{N}$) fest in KBr.

Ph(Et)SNCONH₂ [14] 3340, 3180 (νNH_2); 1650 (νCONH_2), 1028 ($\nu\text{S}=\text{N}$) in KBr.

kann auf einen Winkel von ca. 90° zwischen den beiden M-(CO)-Bindungen geschlossen werden [4]. Auch in dem verwandten Komplex (π -C₅H₅)(CO)₂Mo(NH₃)CONH₂ [5] wurde *cis*-Stellung der beiden Carbonyl-Liganden gefunden. Ein entsprechender Isocyanato-Komplex mit PPh₃ anstelle von NH₃ als Ligand, (π -C₅H₅)(CO)₂Mo(PPh₃)NCO, wurde von Behrens *et al.* auf anderem Weg erhalten [5].

Für die Bildung der Isocyanat- und Ammin-Liganden aus der Gruppierung M(H)CO und Ph₂S=NH sind verschiedene Mechanismen denkbar. Das stabile Isocyanat wurde schon häufig als Produkt der Reaktion von Metallocarbonylen 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 Metallocarbonylen 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**.

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

^a In d⁸-THF, mit THF als int. Standard (3,7; 1,84 ppm);

^b in d⁶-Aceton, mit Aceton als int. Standard (205,4; 30,5 ppm);

^c in d⁸-THF, mit THF als int. Standard (68,0; 26,15 ppm);

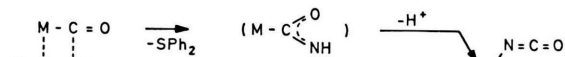
^d in d⁶-Aceton; mit wäßriger NH₄NO₃-Lösung (δ NH₄⁺ = 0 ppm, δ NO₃⁻ = 356,3 ppm) als externen Standard;

^e in d⁶-DMSO, mit DMSO als interner Standard (δ ^1H = 2,5 ppm, ^{13}C = 39,37 ppm);

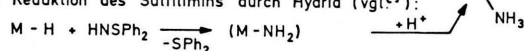
^f das Auftreten von zwei C₅H₅-Signalen ist möglicherweise auf *cis-trans*-Isomerisierung von **1a** zurückzuführen.

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

a) Bildung von Isocyanat

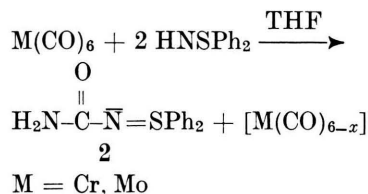


b) Reduktion des Sulfilimins durch Hydrid (vgl.⁽¹⁾):



2. Umsetzung der Hexacarbonyle von Chrom und Molybdän mit HN(SPh)₂

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

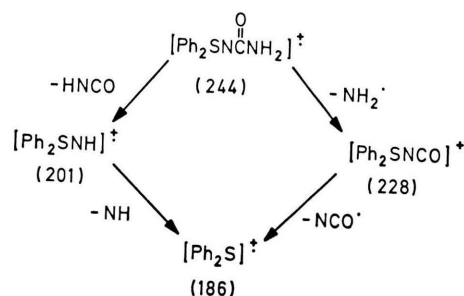


Analoge N-Carbamoylsulfilimine sind schon länger bekannt [14]; **2** wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben.

Als Nebenprodukte entstehen nicht näher charakterisierte Isocyanato-Komplexe.

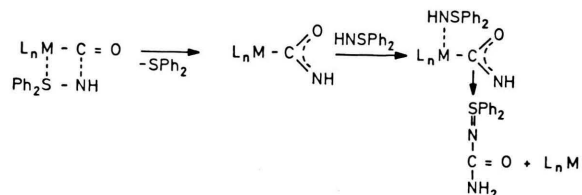
2 wurde durch Elementaranalyse, durch die IR- und ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren sowie massenspektroskopisch identifiziert (vgl. Tabn. I und II). Die gefundenen Ionen im Massenspektrum legen folgenden

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



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

Die Bildung von **2** aus dem Metallcarbonyl und Ph₂SNH läßt sich der bekannten Metallcarbonyl-katalysierten 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 Ph₂SNH 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% H₂O, Fa. Fluka) wurde i. Hochvak. getrocknet. Die Hydride (π -C₅H₅)M(CO)₃H 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- π -cyclopentadienyl-isocyanatowolfram (1a)

Zu einer Lösung von 1,18 g (3,53 mmol) (π -C₅H₅)(CO)₃WH in 20 ml CH₂Cl₂ gibt man bei -40 °C unter Rühren 1,43 g (7,1 mmol) Ph₂SNH. 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 abgefrittet 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.

C₈H₈N₂O₃W (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-NH₃), 319 (M-NH₃-CO), 291 (M-NH₃-2 CO); 263 (M-NH₃-3 CO), 249 (M-NH₃-2 CO-NCO), bezogen auf ¹⁸⁴W. Außerdem findet man die Massen der Zerfallreihe von [(C₅H₅)W(CO)₃]₂ und von (C₅H₅)W(CO)₃NCO (375).

Ammindicarbonyl- π -cyclopentadienyl-isocyanatomolybdän (1b)

Zu einer Lösung von 0,17 g (0,7 mmol) (π -C₅H₅)(CO)₃MoH in 4 ml CH₂Cl₂ werden bei -40 °C unter Rühren 0,28 g (1,4 mmol) Ph₂SNH gegeben. Man läßt die Temperatur ansteigen; bei -19 °C fällt ein gelber Niederschlag aus, der bei -20 °C abgefrittet 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-NH₃), 233 (M-NH₃-CO), 205 (M-NH₃-2 CO), 177 (M-NH₃-3 CO), 163 (M-NH₃-2 CO-NCO, bezogen auf ⁹⁸Mo. Außerdem werden die Massen der Zerfallsreihe von [(C₅H₅)Mo(CO)₃]₂ gefunden.

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

Eine Lösung von 0,22 g (1,0 mmol) Cr(CO)₆ 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) Ph₂SNH versetzt. Nach ca. 5 min ist die Lösung bereits gelblich gefärbt (Ph₂S). 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 abgefrittet und mehrmals mit THF gewaschen werden. Die nadelförmigen Kristalle werden 1 Tag bei Raumtemperatur i. Hochvak. getrocknet (Ausb. bis 66%).

C₁₃H₁₂N₂OS (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-NH₂, 4%), 202 (M-NCO oder M-H₂NCN), 201 (M-HNCO, 23%), 186 (M-NH₂-NCO, 100%), 165,6 (201²/244 = 165,58) sowie die Fragmente von Ph₂S. Unter dem Muster von Ph₂SNH (201) liegt wahrscheinlich noch das Muster von Ph₂S=O (202) [15]; dabei würde H₂N-C≡N (m = 42) abgespalten. Tatsächlich wird umgekehrt bei der Massenzahl 42 ein Doppelpeak gefunden, der den Teilchen NCO und H₂N-C≡N zugeordnet werden kann. Beim Vermischen der Festsubstanzen M(CO)₆ (M = Cr, Mo) mit Ph₂SNH tritt rasch Reaktion unter Dunkel-färbung auf. In der Gasphase konnte NH₃ und CO nachgewiesen werden. Der Rückstand enthielt einen Isocyanatokomplex (vermutlich [Ph₂SNH₂]⁺[M(CO)₅NCO]⁻; IR: ν_{asNCO} = 2116 cm⁻¹, 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. Bulkin, 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. Tani-guchi und M. Ikeda, J. Org. Chem. **38**, 4324 (1973).