

Darstellung von *S,S*-Diphenyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfimin und Reaktionen mit Wolframhexafluorid – Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $F_4W(N=SPH_2)_2$

Herbert W. Roesky*, Michael Zimmer, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 12. Februar 1988

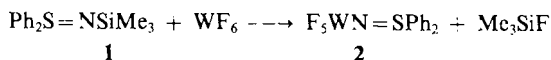
Aus $Ph_2S=NH$ wird mit Me_3SiNMe_2 durch Metathese *S,S*-Diphenyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfimin (**1**) erhalten. WF_6 reagiert mit **1** im Molverhältnis 1:1 zu $F_5WN=SPH_2$ (**2**) und im Molverhältnis 1:2 zu $F_4W(N=SPH_2)_2$ (**3**). Von **3** wird eine Röntgenstrukturanalyse vorgelegt.

Preparation of *S,S*-Diphenyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfimine and Reactions with Tungsten Hexafluoride – X-Ray Structure Analysis of $F_4W(N=SPH_2)_2$

$Ph_2S=NH$ reacts with Me_3SiNMe_2 to give *S,S*-diphenyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfimine (**1**) in a metathesis. Reaction of WF_6 with **1** in a 1:1 molar ratio leads to $F_5WN=SPH_2$ (**2**); a 1:2 molar ratio results in the formation of $F_4W(N=SPH_2)_2$ (**3**). The structure of **3** is confirmed by an X-ray analysis.

Zahlreiche Arbeiten der letzten Jahre haben gezeigt, daß Moleküle mit kinetisch labilen Bindungen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisiert werden können^{1,2}. Mit den Liganden $Ph_3P=N^{-3}$ und $Me_2S(O)=N^{-4}$ konnten wir an Wolfram(VI)-fluoriden eine elektronische Stabilisierung erreichen. Anhand von elektrochemischen Untersuchungen läßt sich der elektronisch stabilisierende Beitrag des $Ph_3P=N$ -Liganden erfassen⁵. Im folgenden berichten wir über eine weitere Möglichkeit zur elektronischen Stabilisierung von Wolfram(VI)-fluoriden. Dazu wird WF_6 mit *S,S*-Diphenyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfimin (**1**) zur Reaktion gebracht.

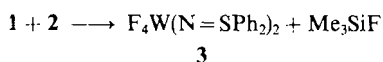
Die Ausgangsverbindung **1** läßt sich in sehr guter Ausbeute aus $Ph_2S=NH$ ⁶ und Me_3SiNMe_2 herstellen. **1** reagiert mit WF_6 unter Fluorotrimethylsilan-Abspaltung zu **2**.



Die Reaktion wird in Dichlormethan bei $-78^\circ C$ durchgeführt. **2** ist ein mikrokristalliner, blaßgelber Feststoff, der nur wenig luft- und hydrolyseempfindlich ist.

Die Konstitution von **2** läßt sich eindeutig aus dem ¹⁹F-NMR Spektrum ableiten. Man findet zwei Signale im Integrationsverhältnis 4:1, ein Dublett bei $\delta = 50.7$ und ein Quintett bei $\delta = -78.5$. Damit liegt eine Monosubstitution am Metallatom vor. Im IR-Spektrum ordnen wir die Bande bei 1080 cm^{-1} der $S=N$ -Valenzschwingung zu.

Setzt man **1** mit **2** in Acetonitril bei Raumtemp. um, so erhält man einen gelben Feststoff der Zusammensetzung $F_4W(N=SPH_2)_2$ (**3**).



3 ist weder luft- noch hydrolyseempfindlich. Selbst monatelanges Stehenlassen über Wasser führt nur zu geringer Hydrolyse.

Erwartungsgemäß erfolgt die Zweitsubstitution in *cis*-Stellung. Die chemische Verschiebung der äquatorialen F-Atome von $\delta = -19.1$ und der axialen F-Atome von $\delta = -25.4$ mit der Kopplungskonstanten von 72.68 Hz führen zu einem A_2B_2 -Spektrum. Der Unterschied in den Intensitäten zwischen Original- und simuliertem Spektrum läßt sich auf unterschiedliche Relaxationszeiten der Fluoratome zurückführen. Durch Umkristallisieren aus DMF können für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **3** erhalten werden.

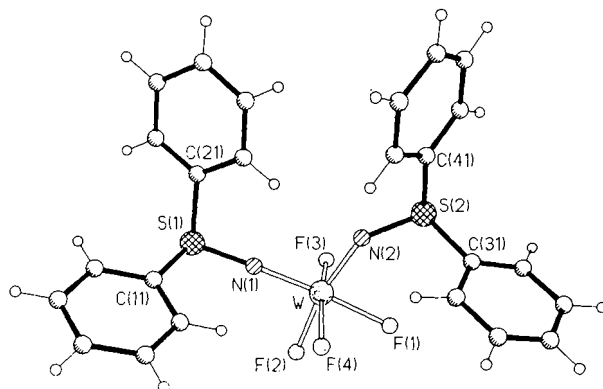


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**

In Abb. 1 ist das Molekül **3** dargestellt. Die Atomkoordinaten werden in Tab. 1 angegeben. Die $Ph_2S=N$ -Liganden sind in *cis*-Stellung angeordnet. Aus der Tab. 2 sind die Bindungslängen und -winkel zu entnehmen. Der mittlere $W-N$ -Abstand beträgt 182.9(6) pm und ist vergleichbar mit dem in $F_4W(N=PPh_3)_2$ [182.5(6)]³, und in $F_4W(N=S(O)Me_2)_2$ [182.5]⁴. Die $S-N-W$ -Winkel [138.4(3) und 171.7(3)] zeigen große Abweichungen; dies deutet darauf hin, daß die Funktion des $S-N-W$ -Biegungspotentials sehr flach verlaufen sollte.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$). Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
W	1525(1)	2244(1)	1490(1)	42(1)
F(1)	155(3)	2446(2)	2371(3)	72(1)
F(2)	1623(2)	3221(2)	1539(2)	61(1)
F(3)	477(3)	2426(2)	245(3)	63(1)
F(4)	2387(3)	2281(1)	2870(3)	65(1)
S(1)	3847(1)	2091(1)	-168(1)	47(1)
N(1)	2810(3)	2124(2)	674(3)	50(1)
S(2)	-41(1)	905(1)	1828(1)	56(1)
N(2)	1089(4)	1340(2)	1555(3)	50(1)
C(11)	5176(4)	2143(2)	673(4)	47(2)
C(12)	5141(5)	2201(3)	1806(5)	64(2)
C(13)	6190(6)	2257(3)	2405(6)	77(3)
C(14)	7248(5)	2270(3)	1900(6)	71(2)
C(15)	7272(5)	2210(3)	772(6)	77(3)
C(16)	6233(5)	2154(3)	147(5)	69(2)
C(21)	3898(4)	1222(2)	-620(4)	48(2)
C(22)	3418(5)	712(3)	4(5)	62(2)
C(23)	3496(5)	59(3)	-367(5)	69(2)
C(24)	4000(6)	-83(3)	-1345(6)	79(3)
C(25)	4507(7)	430(4)	-1944(5)	92(3)
C(26)	4422(6)	1098(3)	-1598(5)	73(2)
C(31)	-241(7)	947(3)	3282(6)	79(3)
C(32)	-1302(10)	929(6)	3677(9)	160(6)
C(33)	-1508(17)	941(9)	4774(14)	228(12)
C(34)	-606(21)	1020(7)	5463(12)	234(14)
C(35)	429(13)	1064(5)	5108(8)	181(7)
C(36)	645(10)	1046(5)	4004(6)	133(5)
C(41)	427(5)	51(2)	1706(4)	50(2)
C(42)	-399(6)	-411(3)	1317(5)	82(3)
C(43)	-77(9)	-1076(3)	1213(6)	105(4)
C(44)	986(10)	-1284(4)	1477(6)	97(4)
C(45)	1845(7)	-827(4)	1868(6)	86(3)
C(46)	1558(5)	-146(3)	1987(5)	63(2)
N(1')	735(5)	6096(4)	945(4)	81(2)
C(2')	1097(20)	5740(12)	1766(16)	99(8)
C(3')	1091(13)	6259(6)	-258(10)	183(7)
C(4')	-637(18)	5925(10)	545(21)	162(11)
C(5')	802(21)	5623(10)	397(23)	144(11)
C(6')	1268(18)	5369(14)	-1209(20)	123(11)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Winkel ($^\circ$)

W-F(1)	195.9 (3)	W-F(2)	192.9 (3)
W-F(3)	191.5 (3)	W-F(4)	190.3 (3)
W-N(1)	180.7 (4)	W-N(2)	185.1 (4)
S(1)-N(1)	158.9 (4)	S(2)-N(2)	158.7 (4)
S(1)-C(11)	178.7 (5)	S(2)-C(31)	178.6 (7)
S(1)-C(21)	179.9 (5)	S(2)-C(41)	177.2 (5)
F(1)-W-F(2)	80.0(1)	F(1)-W-F(3)	84.9(1)
F(2)-W-F(3)	82.5(1)	F(1)-W-F(4)	84.5(1)
F(2)-W-F(4)	84.7(1)	F(3)-W-F(4)	164.7(1)
F(1)-W-N(1)	175.8(2)	F(2)-W-N(1)	95.8(2)
F(3)-W-N(1)	94.7(2)	F(4)-W-N(1)	95.1(2)
F(1)-W-N(2)	87.4(2)	F(2)-W-N(2)	167.0(2)
F(3)-W-N(2)	93.2(2)	F(4)-W-N(2)	97.4(1)
W-N(1)-S(1)	171.7(3)	W-N(2)-S(2)	138.4(3)
N(1)-S(1)-C(11)	105.0(2)	N(1)-S(1)-C(21)	105.6(2)
C(11)-S(1)-C(21)	101.1(2)	C(31)-S(2)-C(41)	100.2(3)
N(2)-S(2)-C(31)	108.4(3)	N(2)-S(2)-C(41)	104.5(2)
N(1)-W-N(2)	96.8(2)		

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Unterstützung.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: *S,S*-Diphenylsulfimin wurde nach Lit.^{6,7)} dargestellt, Wolframhexafluorid aus Wolfram und elementarem Fluor. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und von Sauerstoff befreit.

S,S-Diphenyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfimin (1): 10 g (49.7 mmol) *S,S*-Diphenylsulfimin⁷⁾ werden mit einem Überschuß *N*-(Trimethylsilyl)dimethylamin und 2 Tropfen konz. H_2SO_4 solange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein Dimethylamin mehr entwickelt. Überschüssiges *N*-(Trimethylsilyl)dimethylamin wird i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan gelöst und die Lösung filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt analysenreines 1 zurück. Ausb. 12.8 g (46.9 mmol, 94%), Schmp. 45°C. — IR (Nujol): 1435 cm^{-1} sst, 1245 st, 1235 sst, 1080 sst b, 1015 st, 855 sst, 825 sst, 750 sst, 735 sst, 690 sst. — $^1\text{H-NMR}$ (TMS ext., CDCl_3): $\delta = 0.15$ (s, SiCH_3), 7.5 (m, SC_6H_5). — MS (EI): m/z (%) = 273 M^+ (70), 258 $\text{M} - \text{CH}_3$ (100), 186 Ph_2S (30), 109 PhS (28), 77 Ph (35), 73 SiMe_3 (50).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NSSi}$ (273.4) Ber. C 66.88 H 7.00 S 11.72
Gef. C 66.6 H 6.9 S 11.4

(Diphenyl- λ^4 -sulfanylidene)pentafluorowolfram(VI) (2): Zu 2.83 g (10.37 mmol) 1 in 80 ml CH_2Cl_2 werden innerhalb von 15 min bei -78°C 3.13 g (10.5 mmol) WF_6 kondensiert. Man läßt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. kommen und rührt weitere 10 h. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.5 g (93%), Schmp. 198°C. — IR (Nujol): 1445 cm^{-1} sst, 1440 sst, 1170 st, 1150 sst b, 990 st, 755 sst, 745 sst, 680 sst, 665 sst, 610 sst b. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3 ext., CD_3CN): $\delta = 78.5$ (W-F_a quint, $J_{\text{F,F}} = 51.7$ Hz); 50.7 (W-F_e d, $J_{\text{F,F}} = 51.7$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{F}_5\text{NSW}$ (479.1) Ber. C 30.08 H 2.10 W 38.37
Gef. C 30.1 H 2.1 W 37.5

cis-Bis(diphenyl- λ^4 -sulfanylidene)tetrafluorowolfram(VI) (3): Zu 3.72 g (8.0 mmol) 2 in 80 ml CH_3CN wird bei Raumtemp. innerhalb von 30 min die Lösung von 2.18 g (8.0 mmol) 1 in 30 ml CH_3CN getropft und weitere 12 h gerührt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig CH_3CN gewaschen und i. Vak. getrocknet. 3 ist luftstabil und sehr hydrolysebeständig. Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus DMF bei -24°C erhalten werden. Ausb. 4.69 g (95.5%), Schmp. 129°C. — IR (Nujol): 1445 cm^{-1} sst, 1170 sst, 1050 sst b, 1020 sst, 990 sst, 770 st, 755 st, 740 st, 690 sst, 680 st. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CFCl_3 ext., CD_3CN): $\delta = -19.1$ (W-F m, $J_{\text{F,F}} = 72.68$ Hz); -25.4 (W-F m, $J_{\text{F,F}} = 72.68$ Hz).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{W}$ (660.4) Ber. C 43.65 H 3.05 S 9.71 W 27.84
Gef. C 43.9 H 3.1 S 10.1 W 26.6

Kristallstrukturanalyse von 3⁸⁾: Die Röntgendaten wurden bei Raumtemperatur auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm) gesammelt. Nach Mittelung der 5170 Messungen blieben 3207 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, die für alle Berechnungen verwendet wurden. Die Struktur wurde mit anisotropen Nichtwasserstoffatomen und einem Reitermodell für die H-Atome [$\text{C}-\text{H}$ 96 pm auf den externen $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ -Winkelhalbierenden, $U(\text{H}) = 800$ pm²] auf $R = 0.027$, $R_w = 0.030$ [wobei $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$] verfeinert. Ein ungeordnetes Lösungsmittelmolekül, möglicherweise DMF, befindet sich im Kristall.

Kristallographische Daten: Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 1133.0(2)$, $b = 1970.6(3)$, $c = 1211.0(2)$ pm; $\beta = 92.29(2)^\circ$; $V = 2.7016$ nm³, $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 4.57$ mm⁻¹, $\rho(\text{ber}) = 1.803$ Mg m⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 114155-99-6 / 2: 114156-00-2 / 3: 114156-01-3 / $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$: 36744-90-8 / $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$: 2083-91-2 / WF_6 : 7783-82-6

- ¹⁾ M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.
- ²⁾ A. H. Cowley, *Polyhedron* **3** (1984) 389.
- ³⁾ H. W. Roesky, U. Seseke, M. Noltemeyer, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1309.
- ⁴⁾ H. W. Roesky, M. Scholz, F. Edelmann, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1881.
- ⁵⁾ H. W. Roesky, T. Tojo, M. Illemann, D. Westhoff, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 877.
- ⁶⁾ K. Tsujihara, N. Furukawa, K. Oae, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42** (1969) 2631.
- ⁷⁾ T. Yoshimura, T. Omata, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1728.
- ⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52928, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[31/88]