

Journal of Organometallic Chemistry, 175 (1979) 285-292
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne -- Printed in The Netherlands

STABILISIERUNG VON N-ALKYL-N-IMINOACYL-DITHIOCARBAMATEN IN $C_5H_5Mo(CO)_2$ -
 Mo-DERIVATEN

Henri Brunner* und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg
 D-8400 Regensburg, Universitätsstrasse 31 (Germany)

(Eingegangen den 1. Juni 1979)

Summary

The lithium salts of the amidines Ia-c react with CS_2 to form ligands which can be used to synthesize new $C_5H_5Mo(CO)_2$ complexes. Whereas II and III result by fragmentation of Ia, both IVb and IVc contain the complete ligands Ib and Ic.

Zusammenfassung

Die Lithiumsalze der Amidine Ia-c reagieren mit CS_2 unter Bildung von Liganden, die zur Synthese neuer $C_5H_5Mo(CO)_2$ -Komplexe verwendet werden können. Während II und III durch Fragmentierung von Ia entstehen, enthalten IVb und IVc die kompletten Liganden Ib und Ic.

Schwefelkohlenstoff liefert im alkalischen Medium mit Aminen bzw. Aminosäuren stabile Dithiocarbamate ¹⁻⁴), die sich hervorragend als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eignen ^{5,6}). Bei der Einschlebung von CS_2 in die N-H-Bindung vom Amidrazonen bzw. Amidinen lassen sich dagegen nur Folgeprodukte isolieren: während Amidrazone zu Heterocyclen reagieren, liefert N,N'-Diphenylbenzamidin beim Erwärmen N-Phenylthiobenzamid und Phenylisothiocyanat ^{7,8}).

Amidine lassen sich mit n-Butyllithium in Ether bei $-78^\circ C$ schonend metallieren ⁹). Die Li-Salze von Ia-c reagieren mit CS_2 zu N-Alkyl-N-iminoacyl-dithiocarbamaten, die sich im Fall von Ia und Ic über $0^\circ C$ zersetzen.

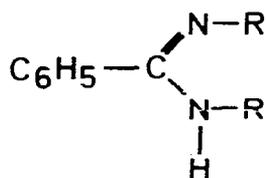
Komplexbildung unter Spaltung des N-Alkyl-N-iminoacyl-dithiocarbamat-Liganden

Bei der Reaktion des von Ia abgeleiteten Liganden mit $C_5H_5Mo(CO)_3^-Cl$ lassen sich die Produkte II und III isolieren, die nach Umkristallisation als mikrokristalline Pulver anfallen. II wird aufgrund von IR-Spektrum^{5,10,11)} (Tab. 1), 1H -NMR-Spektrum und Massenspektrum als $C_5H_5(CO)_2Mo$ -dithiocarbamato-Komplex identifiziert und ist identisch mit dem aus $(CH_3NH_3)^+(S_2CNHCH_3)^-$ und $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ zugänglichen $C_5H_5(CO)_2Mo(S_2CNHCH_3)^{12)}$.

Statt der Weiterreaktion zu stabilen $C_5H_5(CO)_2Mo$ -iminoacyl-Komplexen¹³⁾, geht das verbleibende elektrophile Bruchstück von Ia eine Folgereaktion mit einem weiteren Mol CS_2 ein, die durch eine unerwartete Sauerstoff-Addition kompliziert wird. Die Zusammensetzung von III ist durch verschiedene massenspektroskopische Experimente gesichert: Die hochauflösende Messung ergibt für den Molekülpeak die Zusammensetzung $C_{16}H_{13}^{98}MoNO_3S_2$ zu 429.93870 (ber. 429.93909). Die Hochauflösung des nach der Fragmentierung zweier CO-Gruppen verbleibenden Bruchstücks liefert für m/e 373.94811 (ber. 373.94926) und entspricht damit der Summenformel $C_{14}H_{13}^{98}MoNOS_2$. Mittels Felddesorption kann zusätzlich nachgewiesen werden, daß die Verbindung nicht Folgeprodukt eines unerwünschten Stoßprozesses ist. Die weitere Fragmentierung kann im normalen Massenspektrum verfolgt werden. Neben der Abspaltung von CH_3CN und C_6H_5CN läßt sich auch ein Bruchstück $[C_5H_5MoS_2OCH]^+$ nachweisen, das zum wesentlich stabileren $[C_5H_5MoS_2]^+$ weiterreagiert. Dieser Hinweis auf die beachtliche Stabilität der S-O-Bindung steht im Gegensatz zu Beobachtungen an anderen, über S koordinierten Sulfoxid-Komplexen, die bereits vom Molekülpeak ausgehend Sauerstoff verlieren¹⁴⁾.

Da die Spaltung des Liganden am Amidinkohlenstoff einen nukleophilen Angriff von CS_2 zur Folge haben sollte, dürften für III nur die Isomeren A-C in Frage kommen. Die IR-Spektren (Tab. 1) enthalten neben zwei C=O-Frequenzen die Absorption einer C=N-Funktion bei 1654 cm^{-1} . Ihre Lage ist bemerkenswert hoch, da im Fall einer Koordination eine merkliche Schwächung der Doppelbindung beobachtet werden müßte^{9,15)}. Der zunehmende Doppelbindungsanteil der Sulfoxidgruppierung in S-koordinierten Metallcarbonyl-dihydrothiophen-1-oxid-Komplexen¹⁴⁾ führt zu einer Zunahme der $\nu(SO)$ -Frequenz von 1020 auf 1070 cm^{-1} gegenüber dem freien Liganden¹⁶⁾. Die noch höhere $\nu(SO)$ -Frequenz von 1084 cm^{-1} in III stimmt mit der im Massenspektrum beobachteten Stabilität der S-O-Bindung überein. Aus diesen Gründen halten

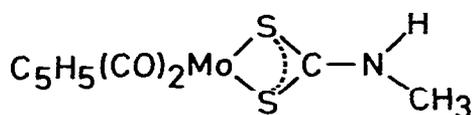
Schema



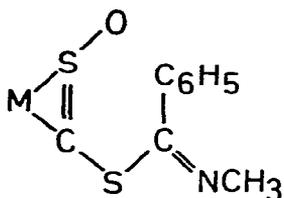
a, R = CH₃; b, R = CH(CH₃)₂;

c, R = CH₂C₆H₅

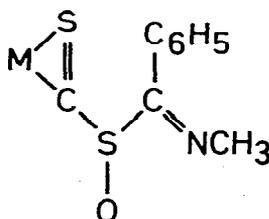
I



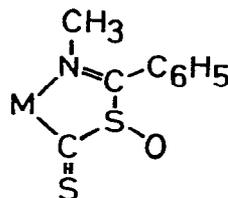
II



A



B



C

III

M = C₅H₅(CO)₂Mo

wir das von η_2 -Dithiomethylester-Komplexen¹⁷⁾ abgeleitete Strukturgerüst IIIA für am wahrscheinlichsten. Als O-Lieferant für die S-Oxidation kommt wohl am ehesten das durch nukleophilen Angriff abgebaute Lösungsmittel in Frage.

Das ¹H-NMR-Spektrum von III (Tab. 2) läßt gemäß der Lage der N-CH₃-Gruppe die Nachbarschaft einer C-N-Doppelbindung erwarten, der entsprechende Kohlenstoff liegt im ¹³C-NMR-Spektrum mit 35.9 ppm jedoch erstaunlich hoch (Tab. 2). Die chemischen Verschiebungen der übrigen C-Atome stimmen dagegen mit der hier vorgeschlagenen Struktur überein.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1} , KBr) der Komplexe II-IV

	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-C-S, N-C-N}}$	$\nu_{\text{S-O}}$
II	3400 m	1930, 1840 vs	-	1530, 1355 m-s	
III	-	1940, 1860 vs	1654 m	1467 m, 1314 s	1094 m-s
IVb	-	1956, 1866 vs ^{a)}	1637 m	1375 s	
IVc	-	1945, 1880 vs	1640 w	1395 m	

a) In CH_2Cl_2 -Lösung

Tab. 2. NMR-Parameter der Komplexe II-IV

¹H-NMR (τ -Werte, i-TMS in CDCl_3 -Lösung) a)

	CH_3 ($J_{\text{CH}_3\text{-CH}}$)	N-CH_3 ($J_{\text{CH}_3\text{-NH}}$)	CH	C_5H_5	NH	C_6H_5
II	-	27.03 (5.5)	-	14.52	m3.27	-
III	-	16.47	-	14.58	-	m2.51
IVb ^{b,c}	28.79, 28.72 (6.5)	-	m6.30, m5.23	14.58	-	m2.63, m2.32
IVc	-	-	d)	14.53	-	m2.80

¹³C-NMR (δ -Werte in ppm bez. auf i-TMS; Breitbandentkopplung; in CDCl_3 -Lösung unter Zusatz von 0.06 m $\text{Cr}(\text{acac})_3$)

	N-CH_3	C_5H_5	C_6H_5	S-C-N	S-C-S	C-O
III ^{b)}	35.9	93.2	128.4-135.2	170.2	211.7	252.0

a) Hochgestellte Ziffern: Multiplizitäten; Kopplungskonstanten in Hz.

b) Gerät Bruker WH-90, sonst Varian T-60.

c) Temperatur 56°C.

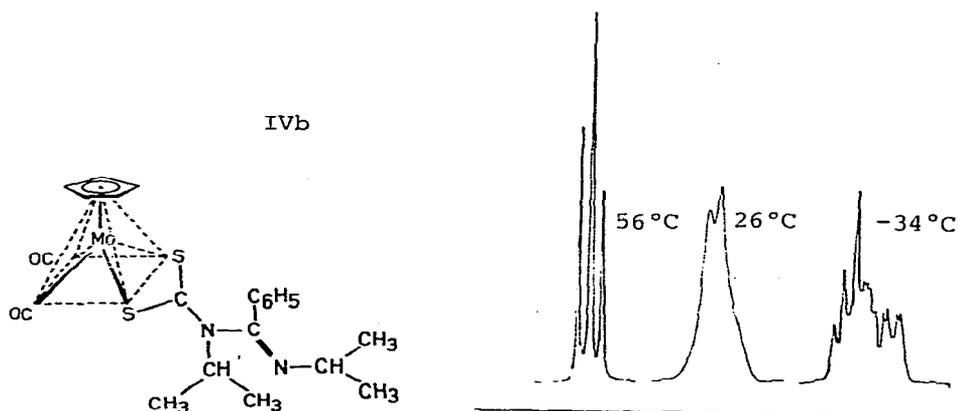
d) Überlagert.

N-Alkyl-N-iminoacyl-dithiocarbamato-Komplexe

Die aus Ib,c gebildeten Dithiocarbamate reagieren mit $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ zu den orangebraunen Verbindungen IVb,c, die laut Elementaranalyse und Massenspektren den kompletten Liganden enthalten. Neben dem Molekülpeak läßt sich die Abspaltung zweier CO-Gruppen beobachten.

Die Komplexe enthalten laut Infrarotspektrum (Tab. 1) zwei $C=O$ -Gruppen und eine nicht koordinierte $C=N$ -Einheit. Die nächst niedrigere auffallende Schwingung bei 1375 bzw. 1395 cm^{-1} wird dem N-C-S-System zugeordnet. Gegenüber vergleichbaren N-Alkyl-dithiocarbamato-Komplexen^{5,6,10,11)} ist somit der Beitrag der mesomeren Grenzstruktur mit C-N-Doppelbindung an der Resonanz $S_2C-NR_2 \leftrightarrow ^-S_2C=NR_2^+$ durch die benachbarte Iminogruppierung deutlich herabgesetzt.

Figur: Temperaturabhängigkeit des Methylbereichs im 1H -NMR-Spektrum von IVb



Eine Wechselwirkung des S_2C -Systems mit der N-C-N-Gruppierung läßt sich dagegen im 1H -NMR-Spektrum (Tab. 2, Figur) feststellen: Bei genügend hoher Temperatur (56°C) zeigt IVb in $CDCl_3$ -Lösung ein Singulett für die C_5H_5 -Protonen, zwei Multipletts für die Methinprotonen des Isopropylrests und für die Methylprotonen derselben Gruppe zwei Dubletts. Beim langsamen Abkühlen auf -34°C lassen sich an den Methylgruppen Linienverbreiterungen beobachten, die in einem komplizierten Aufspaltungsmuster enden. Vier Isomere sind zu erwarten,

wenn die Rotationen um die S-C-N-Achse bzw. um die C-N-Einfach- und C-N-Doppelbindung des Amidinsystems eingefroren sind. Zusätzliche Überlagerungen sind dadurch zu erwarten, daß in diesem Fall das Zentralmetall optisch aktiv wird⁵⁾. Die ineinandergreifenden dynamischen Prozesse entsprechen der Erwartung, denn in vergleichbaren Dithiocarbamato-Komplexen liegen die Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger bei 15 kcal/mol, in nicht komplexierten Amidinen zwischen 12 und 16 kcal/mol^{18,19)}. Die Isomerisierungsprozesse lassen sich auch an den Phenyl- und C_5H_5 -Protonen beobachten. Letztere spalten im Tieftemperaturspektrum in zwei nahezu gleich intensive, um 6.3 Hz getrennte Signale auf. Diesen Vorgang ordnen wir der Rotation um die C-N-Einfachbindung des Amidinsystems zu. IVc zeigt bei Raumtemperatur ein sehr komplexes System der Benzylprotonen, dessen Temperaturabhängigkeit nicht untersucht wurde.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und unter Verwendung von trockenen und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Eigenschaften, Ausbeuten und analytische Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Massenspektren wurden am Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT (70 eV) aufgenommen, Hochauflösung und Felddesorption (Fadenheizung 15 mA, Emitterspannung 4.8 kV) am Gerät 311 A der gleichen Firma.

1. Darstellung des Liganden. 4 mmol Amidin Ia-c werden in 50 ml Ether auf $-78^\circ C$ gekühlt und mit 4 mmol $n-C_4H_9Li$ in Hexan versetzt. Zu den Lösungen von Ia,c werden bei $-20^\circ C$, bzw. bei Raumtemperatur für Ib, 4.2 mmol CS_2 getropft. Die klaren, zitronengelben Lösungen trüben sich beim Erwärmen augenblicklich.

2. Darstellung der Komplexe II und III. 4 mmol des auf $-15^\circ C$ vorgekühlten Liganden tropft man nun zur auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 4 mmol $C_5H_5Mo(CO)_3Cl$ in 100 ml Ether, erwärmt im Lauf von zwei Stunden auf Raumtemperatur und vervollständigt die Umsetzung durch 10-stündiges Rühren bei Raumtemperatur. Bei der säulenchromatographischen Trennung an SiO_2 (0.060-0.200 mm, Akt. II-III) isoliert man II und III mit Benzol/Ether 28:1 bzw. Benzol/Ether 14:1 als orange bzw. dunkelorange Zonen. Diese werden zur weiteren Reinigung einer erneuten Chromatographie mit den gleichen Lösungsmittelgemischen unterworfen.

Massenspektrum von II (umkristallisiert aus Ether/Pentan 2:1, -35°C): M^{+} 325 (23 %), $[\text{M}-\text{CO}]^{+}$ 297 (15), $[\text{M}-2\text{CO}]^{+}$ 269 (66), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2\text{CNH}]^{+}$ 254 (3), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2\text{CH}]^{+}$ 240 (5), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2\text{H}]^{+}$ 228 (100), $\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}$ 195 (31).

Massenspektrum von III (Umkristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether 1:1, -35°C): M^{+} 429 (28), $[\text{M}-\text{CO}]^{+}$ 401 (<1), $[\text{M}-2\text{CO}]^{+}$ 373 (100), $[\text{M}-2\text{CO}-\text{CH}_3\text{CN}]^{+}$ 332 (31), $[\text{M}-2\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}]^{+}$ 270 (13), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2-\text{OCH}]^{+}$ 256 (6), $[\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}_2]^{+}$ 227 (42).

3. Darstellung der Komplexe IVb,c. Die Umsetzung erfolgt wie unter 2. angegeben. Bei der Säulenchromatographie an SiO_2 eluiert man jedoch mit Benzol zunächst $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ als rote Zone und anschließend IVb bzw. IVc als orangefarbene Zonen. Die Verbindungen können aus Ether/Pentan 2:1 umkristallisiert werden.

Tab. 3. Analytische Daten, Ausbeuten und Eigenschaften der Komplexe II-IV

	Aussehen/ Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Ausbeute (%)	Summenformel (Molmasse) ^{a)}	Analysenwerte		
				C	H	N
II	Rotbraunes Pulver, 146 (Zers.)	26	$\text{C}_9\text{H}_9\text{MoNO}_2\text{S}_2$ (323.2)	Ber. 33.44 Gef. 33.52	2.81 2.57	4.33 4.25
III	Oranges Pulver, 163-170	12	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{MoNO}_3\text{S}_2$ (427.3)	Ber. 44.97 Gef. 44.95	3.07 2.78	3.28 2.93
IVb	Orangebraune Nadel- chen, 140 (Zers.)	35	$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (496.5)	Ber. 50.80 Gef. 50.72	4.87 5.01	5.64 5.62
IVc	Braunglänzende Nä- delchen, 157-158	13	$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{MoN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (592.6)	Ber. 58.78 Gef. 58.64	4.08 4.09	4.73 5.10

a) Sämtliche Molmassen sind massenspektroskopisch bestätigt.

Dank

Für experimentelle Unterstützung danken wir Herrn W. Meier sowie den Herren E. Fischer und Dr. K. K. Mayer für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren. Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1) M.Bögemann, S.Petersen, D.E.Schultz und H.Söll in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, Bd. IX (1955), S. 773.
- 2) M.Dräger und G.Gattow, Angew.Chem. 80 (1968) 954; Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 7 (1968) 968.
- 3) H.Bode, K.-J.Tusche und H.F.Wahrhausen, Z.Anal.Chem. 190 (1962) 48.
- 4) A.Musil und K.Irgolic, Z.Anal.Chem. 203 (1969) 352.
- 5) H.Brunner, Th.Burgemeister und J.Wachter, Chem.Ber. 103 (1975) 3349 und dort zit. Lit.
- 6) W.Beck, M.Girnth, M.Castillo und H.Zippel, Chem.Ber. 111 (1978) 1246 und dort zit. Lit.
- 7) A.Bernthsen, Ann.Chem. 192 (1878) 1.
- 8) S.Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates, Wiley, New York 1975.
- 9) H.Brunner und J.Wachter, J.Chem.Res.(S) 1973, 136.
- 10) E.W.Abel und M.O.Dunster, JCS Dalton 1973, 98.
- 11) W.K.Glass und A.Shiels, J.Organometal.Chem. 67 (1974) 401.
- 12) Unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13) R.D.Adams, D.F.Chodosh und N.M.Golombeshi, J.Organometal.Chem. 139 (1977) C 39; R.D.Adams und D.F.Chodosh, Inorg.Chem. 17 (1978) 41.
- 14) J.H.Eekhof, H.Hogeveen und R.M.Kellogg, J.Organometal.Chem. 161 (1978) 361.
- 15) H.Brunner und W.A.Herrmann, Chem.Ber. 105 (1972) 770; H.Brunner und J.Wachter, J.Organometal.Chem. 107 (1976) 307; loc.cit. 155 (1978) C 29.
- 16) W.L.Reynolds, Progr.Inorg.Chem. 12 (1970) 1.
- 17) K.R.Grundy, R.O.Harris und W.R.Roper, J.Organometal.Chem. 90 (1975) C 34; T.J.Collins, S.M.James und W.R.Roper, J.Organometal.Chem. 125 (1977) C 23.
- 18) L.M.Jackman und F.A.Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York 1975, 215.
- 19) G.Häfelinger in S.Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates, Wiley, New York 1975, 60.