

Preliminary communication

DIE KOORDINATIONSCHEMIE C=S-FUNKTIONELLER VERBINDUNGEN

IV*. 1,3-DIPOLARE CYCLOADDITION AN CS₂-KOMPLEXEN

WOLFDIETER A. SCHENK* und DAGMAR KÜMMERLE

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 14. Januar 1986)

Summary

The electron deficient 1,3-dipole $\text{PhC}\equiv\overset{+}{\text{N}}-\bar{\text{N}}\text{Ph}$ adds in 1/1 stoichiometry to the carbon disulfide complexes *mer*-W(CO)₃(L-L)(CS₂) (L-L = Ph₂PC₂H₄PPh₂, Me₂PC₂H₄PMe₂, 1,2-C₆H₄(PPh₂)₂) to give complexes of the heterocycle 2,4-diphenyl-1,3,4-thiadiazolethione. The transition metal fragments act as a protective group for the second C=S bond.

Im Zusammenhang unserer Arbeiten über die Koordinationschemie der Thio-carbonylfunktion [1–3] interessieren wir uns für die Frage, in welcher Weise die Reaktivität der C=S-Einheit durch Koordination an ein Übergangsmetall verändert wird. Besonderes Augenmerk verdient dabei das CS₂, das im koordinierten Zustand z.B. am Schwefel alkyliert, zu CS entschweifelt [1, 4], zu Dithioformiat reduziert [2] oder an aktivierte Alkine addiert [1, 5] werden kann. Im folgenden berichten wir über die Reaktion einiger Wolfram-CS₂-Komplexe mit einem elektronenarmen 1,3-Dipol.

Setzt man Diphenylnitrilimin (2) wie üblich [6] aus der Vorstufe 1 mit Base in Gegenwart der CS₂-Komplexe 3a–3c bei 0°C frei, so erhält man bei rascher Aufarbeitung die meridionalen Addukte 4a–4c (Gl. 1).

Die Geometrie der W(CO)₃(L-L)-Einheit geht eindeutig aus den spektralen Daten (Tab. 1) hervor. Das ¹³C-NMR-Spektrum von 4a (in CDCl₃) zeigt neben den Signalen der C₆H₅-Gruppen (125–140 ppm), der C₂H₄-Brücke des Diposphinliganden (31.2 ppm, ¹J(P–C) 29 Hz, ²J(P–C) 15 Hz; 30.5 ppm, ¹J(P–C) 25 Hz, ²J(P–C) 12 Hz) und der CO-Gruppen (221.8 ppm, ²J(P–C) (*cis*) 6 Hz, ²J(P–C) (*trans*) 27 Hz; 207.4 ppm, ²J(P–C) (*cis*) nicht aufgelöst) zwei

*III. Mitteilung siehe Ref. 3.

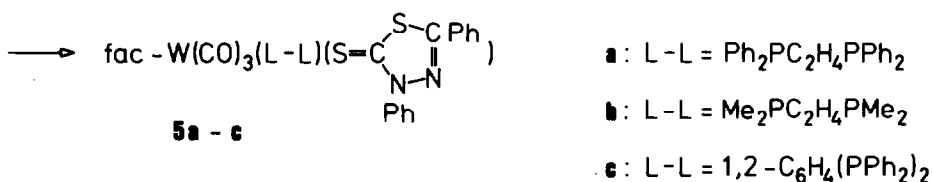
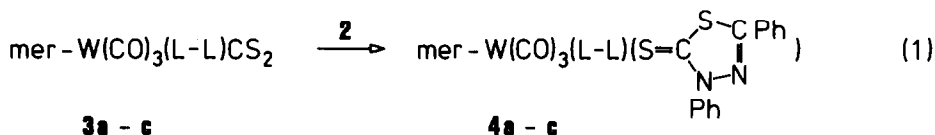
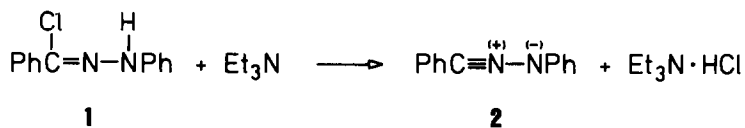


TABELLE 1

IR^a UND ³¹P-NMR^b-DATEN DER 2,4-DIPHENYL-1,3,4-THIADIAZOLTHIONWOLFRAM-KOMPLEXE

Verb.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		$\delta(\text{P}_A)$ (ppm)	$\delta(\text{P}_B)$ (ppm)	$J(\text{P}_A - \text{P}_B)$ (Hz)
4a	1955(w)	1851(vs)	49.5	35.7	12
4b	1943(w)	1832(vs)	19.6	6.6	9
4c	1958(w)	1851(vs)	56.9	41.8	10
5a	1925(s)	1834(s)	1815(sh)	41.8 ^c	
5b	1920(s)	1830(s)		12.2	
5c	1923(s)	1840(s)	1810(sh)	49.6	

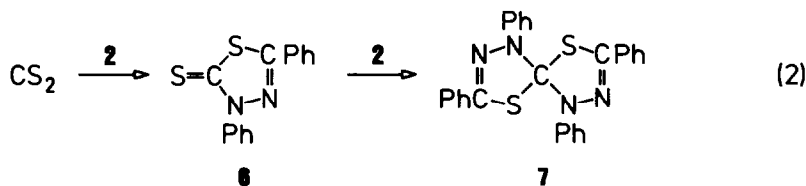
^aIn CH₂Cl₂, ^bIn CDCl₃, ^c¹J(W-P) 220 Hz.

Singulets bei 192.6 ppm und 157.4 ppm, die C(2) und C(5) des Ringsystems zuzuordnen sind. Im unkoordinierten 3,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazolthion (6) treten die entsprechenden Resonanzen bei 186.0 und 157.1 ppm auf. Die leichte Tieffeldverschiebung des C(2)-Signals ist ein sicheres Indiz dafür, dass die C=S-Funktion end-on über den Schwefel an das Übergangsmetall koordiniert ist. Dieses Ergebnis ist bemerkenswert, da z.B. Dithioester an dieser Position eines W(CO)₃(L-L)-Fragments stets side-on gebunden werden [2, 7]. Offenbar wird durch das freie Elektronenpaar des benachbarten Stickstoffatoms das π*-Orbital der C=S-Gruppe so weit angehoben, dass die η²-Koordination energetisch ungünstiger wird.

Bei Verbindungen vom Typ M(CO)₃(L-L)L' (M = Cr, Mo, W) ist das meridionale Isomer gewöhnlich nur dann begünstigt, wenn L' ein ausgesprochen guter Akzeptorligand ist wie z.B. elektronenarme Olefine [8], CS₂ [1] oder SO₂ [9].

Die meridionalen Komplexe 4a–4c wandeln sich infolgedessen bei Raumtemperatur rasch in die thermodynamisch stabileren facialen Isomere 5a–5c um. Die Umlagerung lässt sich anhand der IR- und ^{31}P -NMR-Spektren bequem verfolgen (Tab. 1).

Organische Thiocarbonylverbindungen, z.B. Thioketone, Thioester oder Thioamide lassen sich leicht an elektronenarme 1,3-Dipole im Sinne einer [3 + 2]-Cycloaddition addieren [10]. Das symmetrische Heteroallen CS_2 reagiert weniger bereitwillig, da sein HOMO (π_g) am Kohlenstoff eine Knotenebene besitzt. Bei der Umsetzung mit **2** erhält man daher überwiegend die durch zweifache Addition gebildete Spiroverbindung **7** (Gl. 2), weil das zunächst entstehende Thion **6** wesentlich reaktiver ist als CS_2 [11].



Die Anlagerung einer $\text{W}(\text{CO})_3(\text{L}-\text{L})$ -Gruppe an das CS_2 verändert dessen Reaktivität in zweifacher Hinsicht. Zum einen wird die Erstaddition deutlich beschleunigt, weil durch das Metallfragment das HOMO des CS_2 energetisch angehoben und in seiner Symmetrie gestört wird, so dass es jetzt auch am Kohlenstoff einen von null verschiedenen Koeffizienten besitzt [12]. Zum anderen wird aber wegen der Stabilität der W–S-Bindung die Zweitaddition wirksam unterdrückt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^{13}C : Bruker WM 400, ^{31}P : Bruker WH 90, IR-Spektren: Perkin–Elmer 283. Die Ausgangsverbindungen **1** [13], **3a**, **3b** [1] und **6** [14] wurden nach bekannten Methoden synthetisiert.

1. *Tricarbonyl-kohlenstoffdisulfid-1,2-bis(diphenylphosphino)benzol-wolfram* (**3c**). Eine Lösung von 2.00 g $\text{W}(\text{CO})_4[\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2]$ (2.7 mmol) in 350 ml Aceton wird bis zur vollständigen Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt (125 W-Hg-Hochdruckbrenner). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 ml CS_2 aufgenommen. Nach 30 min werden 20 ml Hexan zugesetzt, der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 1.45 g (68%), orangefarbenes Pulver, IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2026(w), 1968(m), 1910(s), Zers. P. 132°C. (Gef. C, 50.8; H, 3.38; S, 10.0. $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ ber.: C, 51.7; H, 3.06; S, 8.11%).

2. *mer-Tricarbonyl-bis(phosphino)-diphenylthiadiazolthionwolfram-Komplexe* (**4a–4c**), allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 1 ml Triethylamin in 5 ml Dichlormethan gibt man bei 0°C ein Gemisch aus 0.20 mmol CS_2 -Komplex und 0.4 mmol (90 mg) **3**. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 5 ml THF bei 0°C extrahiert und das Produkt durch Zugabe von 20 ml Hexan gefällt. **4a**: violettes Kristallpulver,

Ausbeute: 86%, Zers.P. 118°C. (Gef. C, 53.0; H, 3.81; N, 2.63; S, 5.43. $C_{43}H_{34}N_2O_3P_2S_2W$ ber.: C, 55.1; H, 3.66; N, 2.99; S, 6.85%). 4b: violettes Kristallpulver, Ausbeute: 49%, Zers.P. 63°C. (Gef. C, 40.3; H, 3.95; N, 3.84; S, 9.54. $C_{23}H_{26}N_2O_3P_2S_2W$ ber.: C, 40.1; H, 3.81; N, 4.07; S, 9.31%). 4c: violett-rotes Kristallpulver, Ausbeute: 35%, Zers.P. 74°C. (Gef. C, 57.3; H, 3.09; N, 3.09; S, 7.43. $C_{47}H_{34}N_2O_3P_2S_2W$ ber.: C, 57.3; H, 3.48; N, 2.84; S, 6.51%).

3. *fac*-Tricarbonyl-bis(phosphin)-diphenylthiadiazolthionwolfram-Komplexe (5a–5c), allgemeine Arbeitsvorschrift: Durchführung der Reaktion wie oben, jedoch bei Raumtemperatur. Reaktionsdauer: 5a: 30 min, 5b: 3 h, 5c: 24 h. 5a: tiefrotes Kristallpulver, Ausbeute: 63%, Zers.P. 97°C. (Gef. C, 53.7; H, 4.06; N, 2.45; S, 5.32. $C_{43}H_{34}N_2O_3P_2S_2W$ ber.: C, 55.1; H, 3.66; N, 2.99; S, 6.85%). 5b: rotes Kristallpulver, Ausbeute 37%, Zers.P. 54°C; (Gef. C, 40.9; H, 4.23; N, 3.98; S, 10.5. $C_{23}H_{26}N_2O_3P_2S_2W$ ber.: C, 40.1; H, 3.81; N, 4.07; S, 9.31%). 5c: violettes Kristallpulver, Ausbeute: 41%, Zers.P. 102°C. (Gef. C, 56.4; H, 3.42; N, 2.28; S, 8.13. $C_{47}H_{34}N_2O_3P_2S_2W$ ber.: C, 57.3; H, 3.48; N, 2.84; S, 6.51%).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **232** (1982) C41.
- 2 W.A. Schenk und T. Schwietzke, *Organometallics*, **2** (1983) 1905.
- 3 W.A. Schenk, D. Rüb und C. Burschka, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 971.
- 4 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, **66** (1974) 161; P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, **23** (1977) 183; H. Werner, *ibid.*, **43** (1982) 165; J.A. Ibers, *Chem. Soc. Rev.*, **11** (1982) 57.
- 5 Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und H. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5781; H. Le Bozec, A. Gorgues und P.H. Dixneuf, *ibid.*, **100** (1978) 3946; H. Le Bozec, A. Gorgues und P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, **20** (1981) 2486; P. Robert, H. Le Bozec, P.H. Dixneuf, F. Hartstock, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, **1** (1982) 1148; C.C. Frazier, N.D. Magnussen, L.N. Osuji und K.O. Parker, *ibid.*, **1** (1982) 903.
- 6 A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey und E. Spindler, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2192.
- 7 W.A. Schenk und D. Rüb, in Vorbereitung.
- 8 W.A. Schenk und H. Müller, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 3618.
- 9 W.A. Schenk und F.-E. Baumann, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 2615.
- 10 G. Bianchi, C. De Micheli und R. Gandolfi, in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups*, Wiley, London, 1977, Teil 1, S. 369; H.J. Jansen und H. Heimgartner, in A. Padwa (Hrsg.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, 1984, Bd. 1, S. 177.
- 11 R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **658** (1962) 169.
- 12 C. Mealli, R. Hoffmann und A. Stockis, *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 56.
- 13 R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knupfer, *Tetrahedron*, **17** (1962) 3; A.O. Fitton und R.K. Smalley, *Practical Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, 1968, S. 26.
- 14 G. Kaugars und V.L. Rizzo, *J. Heterocycl. Chem.*, **18** (1981) 411.