

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

Synthese des Metallosulfins $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{SCH}_3)\text{SO}$ durch gezielte S-Oxidation der Thiocarbonyl-Funktion von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{S})\text{SCH}_3$

Bernd Scharbert^a; Ingo-Peter Lorenz^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Bundesrepublik, Deutschland

To cite this Article Scharbert, Bernd and Lorenz, Ingo-Peter(1987) 'Synthese des Metallosulfins $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{SCH}_3)\text{SO}$ durch gezielte S-Oxidation der Thiocarbonyl-Funktion von $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{S})\text{SCH}_3$ ', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 34: 1, 69 – 73

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648708074309

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074309>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SHORT COMMUNICATION
Synthese des Metallosulfins
 π -C₅H₅(CO)₂FeC(SCH₃)SO durch gezielte
S-Oxidation der Thiocarbonyl-Funktion
von π -C₅H₅(CO)₂FeC(S)SCH₃

BERND SCHARBERT und INGO-PETER LORENZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle
18, D-7400 Tübingen, Bundesrepublik Deutschland*

(Received March 23 1987)

Der Methylester des Metalloedithiocarboxylats π -C₅H₅(CO)₂FeC(S)SCH₃ wird durch 3-Chlorperbenzoesäure, 3-ClC₆H₄CO₂H, am Schwefelatom der Thiocarbonylfunktion zum Metallosulfon π -C₅H₅(CO)₂FeC(SCH₃)SO oxidiert, dessen Struktur und E-Konfiguration aus einem Vergleich der spektroskopischen Daten von Edukt, Produkt und analogen Metallosulfinen resultiert.

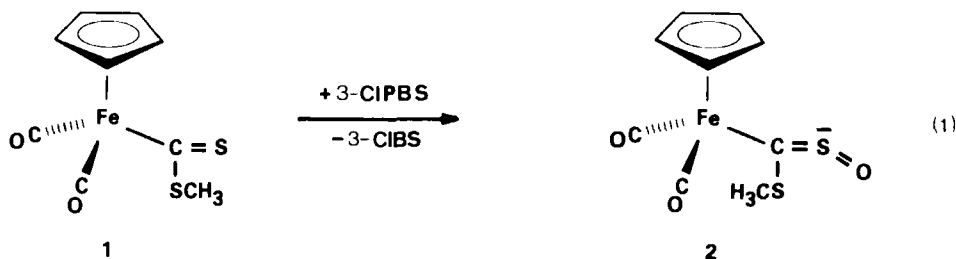
The methylester of the metalloedithiocarboxylate π -C₅H₅(CO)₂FeC(S)SCH₃ is oxidized by 3-chloroperbenzoic acid, 3-ClC₆H₄CO₂H, at the sulfur atom of the thiocarbonyl function to give the metallosulfone π -C₅H₅(CO)₂FeC(SCH₃)SO; its structure and E-configuration derives from comparison of the spectroscopic data of educt, product and analogous metallosulfines.

Die Sulfine XYC=S=O sind als sehr reaktive Heterocumulene wichtige Synthesebausteine in der organischen Chemie;¹ Propylsulfon, C₂H₅CHSO, ist verantwortlich für die tränenreizende Wirkung von Zwiebeln.² Der äußerst unbeständige Stammkörper, Thioformaldehyd-S-oxid H₂CSO, bisher nur spektroskopisch charakterisiert,^{3–5} ist erst kürzlich in der schützenden Koordinationssphäre eines Metallkomplexes aus seinen Bestandteilen CH₂, S und O zusammengefügt worden.⁶ In die Organometallchemie wurden Sulfine vor allem durch van Koten *et al.*^{7,8} eingeführt. Durch einfache Additions- bzw. Substitutionsreaktionen lassen sich stabile substituierte Sulfinmoleküle des Types XYCSO (X = Y = Aryl, SR, Cl) in phosphanhaltige Edelmetall-Komplexe einbauen.^{7–9} Die Koordination erfolgt meist alkenartig über die Thiocarbonylfunktion (η^2 -CS), in einigen Fällen auch über Schwefel (η^1 -S bzw. η^3 -SCS) oder Sauerstoff (η^1 -O);¹⁰ in speziellen Fällen gelingt über eine sukzessive intramolekulare oxidative Additionsreaktion die Umwandlung von η^2 -CS-Sulfin-Komplexen in Metallosulfine, d.h. metallsubstituierte Sulfine mit M-C-Verknüpfung.⁸ Wir berichten über ein neues Synthesekonzept für Metallosulfine, bei dem das gewinkelte Heterocumulene-System >C=S=O am Übergangsmetall erst erzeugt wird: es ist die gezielte partielle S-Oxidation der freien Schwefelfunktion eines Metalloedithiocarboxylats.

Als geeignete Ausgangsverbindung haben wir den nach Angelici *et al.*¹¹ leicht zugänglichen Metalloedithiocarbonsäureester π -C₅H₅(CO)₂FeC(S)SCH₃ (**1**) gewählt; mit verd. H₂O₂-Lösung in Eisessig wird keinerlei Reaktion beobachtet. Deshalb fiel die Wahl auf 3-Chlorperbenzoesäure (= 3-CIPBS) als selektives

Oxidationsmittel, die sich in der organischen¹²—auch bei der Synthese stabiler Sulfine¹—anorganischen¹³ und metallorganischen Chemie^{14–16} als selektives S-Oxidans bestens bewährt hat.

Der Ester **1** reagiert bei Raumtemperatur rasch und nahezu quantitativ mit der doppelt molaren Menge an 3-CIPBS zum rotbraunen, schlecht kristallisierenden, luftbeständigen Metallosulfon π -C₅H₅(CO)₂FeC(SCH₃)SO (**2**). Seine Zusammensetzung ist durch korrekte Analysenwerte und Massenspektren gesichert, seine Struktur ergibt sich aus den IR- und NMR-Spektren und deren Ähnlichkeit mit denen von bereits röntgenographisch untersuchten Metallosulfinen.⁸ In Tabelle I sind auch die analogen z.Tl. noch nicht publizierten spektroskopischen Daten des Edukts **1**¹¹ zu Vergleichszwecken enthalten. In keinem Falle wurde die S-Oxidation der C-ständigen Methylsulfonyl- zur -sulfinyl- oder -sulfonyl-Funktion beobachtet, die bei entsprechenden metallkoordinierten Methylthiolat-Liganden—über Sulfenat- zu Sulfinat-Liganden—durchaus möglich ist.¹⁷ Wegen der stärkeren Polarisierbarkeit der freien C=S-Gruppe im Vergleich zu CSCH₃ erfolgt bevorzugte Oxidation an dieser Stelle.



Die elektronenstoßinduzierten Massenspektren von **2** zeigen sowohl die Signale für den Molekülpeak als auch für die Komplexfragmente $[\pi$ -C₅H₅(CO)_nFeC(SCH₃)SO]⁺ ($n = 0, 1$). Schwache Peaks für die CO-freien Bruchstücke $[\pi$ -C₅H₅FeC(SCH₃)]⁺, $[\pi$ -C₅H₅FeC(SO)]⁺ und $[\pi$ -C₅H₅FeCS]⁺

TABLE I
Spektroskopische Daten der Komplexe **1** und **2**

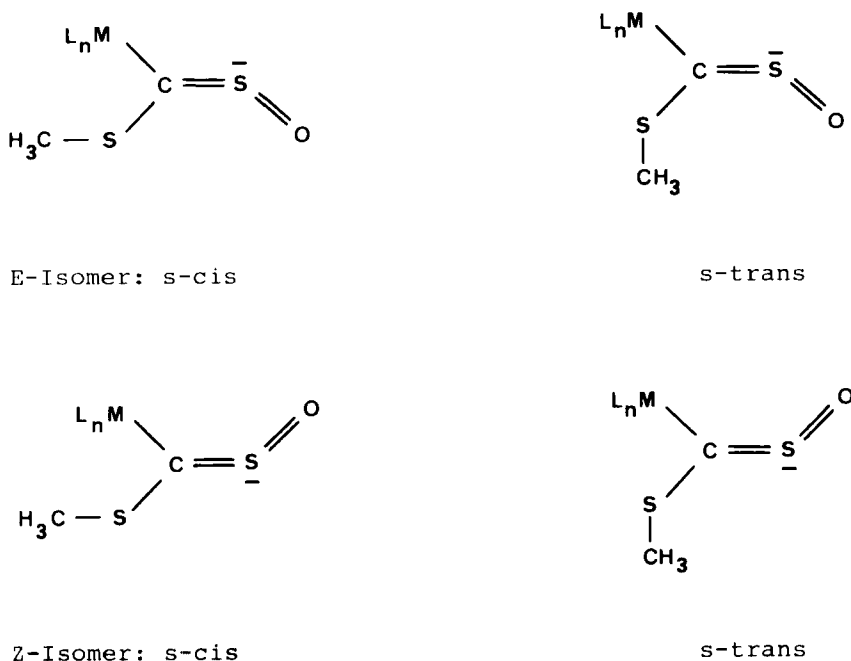
	1	2
IR [cm ⁻¹]: $\nu(\text{CO})^a$	2032 st, 1981 sst	2036 st, 1989 sst
$\nu(\text{CO})^b$	2017 st, 1948 sst	2014 st, 1979 sst
$\nu(\text{SO})^b$	—	1071 m
$\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$	1034 sch, 1025 sch	978 st
	1020 set	
$\nu(\text{CSC})$	939 m	931 m
$\nu_s(\text{CS}_2)$	835 m	840 m
¹ H-NMR [ppm] ^c :		
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	4.82 s	4.79 s
$\delta(\text{SCH}_3)$	2.61 s	2.94 s
¹³ C{ ¹ H}-NMR [ppm] ^c :		
$\delta(\text{C}\equiv\text{O})$	212.3 s	213.7 s
$\delta(\text{C}=\text{S})$	288.3 s	202.4 s
$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	87.5 s	86.3 s
$\delta(\text{SCH}_3)$	25.7 s	18.2 s
EI-MS: m/e	268 [M] ⁺	284 [M] ⁺

^a In CH₂Cl₂; ^b fest/KBr; ^c In CDCl₃.

werden für die sich anschließende Fragmentierung der Sulfingruppe gefunden; das intensivste Signal zeigt das Fragment $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^+$. Das Massenspektrum von **1** zeigt mit Ausnahme der SO-haltigen Bruchstücke ein ähnliches Fragmentierungsmuster.

Wie ein Vergleich mit der Ausgangsverbindung **1** zeigt, bewirkt die S-Oxidation keine größeren Veränderungen im Molekülgerüst der gelösten Substanzen. Lediglich im IR-Spektrum der festen Phase von **2** beobachtet man wegen der im Vergleich zum Dithioester-Liganden stärkeren π -Akzeptorfähigkeit des Methylthiosulfinyl-Liganden eine deutlich höherfrequente Lage der antisymmetrischen CO-Valenzschwingung ($\nu(\text{CO}) = 1979$ für **2** bzw. 1948 cm^{-1} für **1**). Die intensivsten Absorptionen im typischen SO-Bereich ($1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) bei 1079 und 978 cm^{-1} können weitgehend auf das Heterocumulensystem zurückgeführt und mit $\nu(\text{S}=\text{O})$ bzw. $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ korreliert werden, während die schwächeren Banden bei 931 bzw. 840 cm^{-1} $\nu(\text{CSC})$ bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{CS}_2)$ entsprechen. Die Lage der ersten beiden Banden entspricht der von bereits bekannten Metallosulfinen in der aus thermodynamischen Gründen bevorzugten E-Konfiguration.⁸ Weil darüberhinaus im anschließenden längerwelligen Bereich keine Absorptionen stören, können auch die anderen Valenzschwingungen der CS_2CH_3 -Gruppe zugeordnet werden. Im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** hat die Wellenzahl von $\nu_{\text{as}}(\text{CS}_2)$ —mit überwiegend $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Charakter—oxidationsbedingt deutlich abgenommen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** finden sich die beiden Signale für die Cyclopentadienyl- und Methylprotonen im erwarteten Bereich und exakten Intensitätsverhältnis 5:3. Im Vergleich zu **1** liegen die Ringprotonen nahezu



Scheme 1

lagekonstant, während die Thiomethylprotonen deutlich tieffeldverschoben sind (2.94 für **2** bzw. 2.61 ppm für **1**); wir führen dies einerseits—in Analogie zu o.g. Metallosulfinen⁸—auf den entschirmenden Effekt des Metalls bei s-cis-Konfiguration des E-Stereoisomers (vgl. Schema 1), andererseits auf den Akzeptorcharakter der CSO-Gruppe bei metallsubstituierten Derivaten zurück. Bei analogen Sulfinen auf organischer Basis beobachtet man nämlich eine Hochfeldverschiebung der Methylprotonen im Vergleich zu Dithioestern,¹⁸ d.h. die CSO-Gruppe wirkt hier im Vergleich zur CS-Gruppe als Elektronendonator.

Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt die erwarteten Singulettsignale für die beiden CO- bzw. den $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden bei 213 ppm bzw. 87 ppm; das Signal für den Thiomethyl-Kohlenstoff wird bei 18 ppm gefunden, das für die zentrale Sulfin-Einheit >C=S=O bei 202 ppm. Bis auf die Lage des letzten Signals (202,4 für **2** bzw. 288,3 ppm für **1**) sind kaum Veränderungen gegenüber **1** zu beobachten. Die Überführung der Metallothiocarbonyl- in die -sulfinfunktion führt entsprechend den o.g. Akzeptoreigenschaften der CSO-Gruppe wegen des stark elektronegativen O-Atoms zu dieser Hochfeldverschiebung des $\alpha\text{-C}$ -Atoms; damit verhalten sie sich wie organische Sulfine, wo stets eine Hochfeldverschiebung des Sulfinkohlenstoff-Signals beobachtet wird.¹⁹ Bereits früher ist im Falle von $(\text{CO})_3\text{FeL}$ bzw. $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{CoL}$ ($\text{L} = \eta^4\text{-CH=CH-CH=S=O}$)²⁰ über den oxidativen Aufbau von dihapto-C=S-koordinierten Sulfin-Liganden aus η^2 -Thiocarbonylfunktionen berichtet worden. Mit der hier vorgestellten gezielten Oxidation einer freien Thiocarbonylfunktion wurde nicht nur eine neue Synthesemethode für Metallosulfine entwickelt, sondern erstmals ein Heterocumulon-System an einem Übergangsmetall schrittweise—ausgehend von freiem CS_2 zur Synthese von **1**¹¹—aufgebaut. Darüberhinaus wurde neben der Methylierungsreaktion²¹ und brückenbildenden Komplexierung²² ein weiteres interessantes Beispiel für die Nukleophilie des Schwefelatoms in Thiocarbonylfunktionen vorgestellt. Damit ist es erstmals gelungen, die oxidative Synthesemethode von heterosubstituierten Sulfinen des Typs $\text{RC}(\text{SR}')=\text{S=O}$ aus Dithiocarbonsäureestern $\text{RC}(\text{SR}')=\text{S}$ auch auf Metallosulfine aus Metallothiocarboxylaten zu übertragen; die elektronischen Effekte der C=S=O -Gruppe in beiden Systemen sind aufgrund der NMR-Spektren nahezu analog.

EXPERIMENTELLES

Die Reaktionen und Messungen wurden routinemäßig in gereinigter N_2 -Atmosphäre unter Verwendung wasserfreier, unter N_2 frisch destillierter Solvenzien durchgeführt. Die Ausgangsverbindung **1** wurde nach der Vorschrift von Angelici *et al.*¹¹ dargestellt und durch Umkristallisation aus Petrolether (30/50) bei -30°C gereinigt; m-CIPBS wurde käuflich erworben (Janssen). Für spektroskopische Messungen dienten folgende Geräte: IR: Perkin Elmer IR 598 mit Datenstation 3600; NMR: Bruker AC 80 (^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR; Meßfrequenz 80 bzw. 20.115 MHz, interner Standard TMS); EI-MS; Varian MAT 711 A (EI-Energie 70 eV; Quelltemperatur 200°C).

(Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienylferrio)methylthiosulfin (**2**). Zu einer Lösung von 1.61 g (6 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 werden 2.44 g (12 mmol) m-CIPBS (85%) portionsweise zugegeben, wobei sich die Lösung spürbar erwärmt. Nach 12 stündigem Rühren bei 25°C wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der zähe, bräunliche Rückstand in 50 ml CHCl_3 aufgenommen und zur Abtrennung der Säure dreimal mit kalter wäßriger NaHCO_3 -Lösung und zweimal mit kalter KCl-Lösung unter ständigem Schütteln gewaschen. Die Chloroform-Phase wird mehrere Std. über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend filtriert und eingengt; das schwarzrote Öl wird in wenig CHCl_3 gelöst und mit der

dreifachen Menge Petrolether (30/50°C) vorsichtig überschichtet. Nach längerem Stehenlassen bei -30°C fällt gelbbraunes feinkristallines Produkt **2** aus (770 mg = 45%), $F_p = 87^\circ\text{C}$ (Zers.). Gef. C 40.38 H 3.17 S 23.65 $\text{C}_9\text{H}_8\text{FeO}_3\text{S}_2$ Ber. C 40.32 H 2.98 S 23.89.

DANK

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch die NATO (RG 116.81) unterstützt; Prof. Dr. G. van Koten, Utrecht, danken wir für wertvolle Diskussionen, Frau M. Engel, Tübingen, für die Messung der NMR-Spektren.

REFERENCES

1. B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 1 (1982) u. zit. Lit.
2. E. Block, R. E. Penn und L. K. Revelle, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2200 (1979).
3. E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen und P. F. Sherwin, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 1264 (1976); R. E. Penn und R. J. Olsen, *J. Mol. Spectr.* **61**, 21 (1976).
4. E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus und B. Solouki, *Angew. Chem.* **88**, 380 (1976); *Internat. Edn.* **15**, 383 (1976); H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block und L. K. Revelle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 287.
5. D. E. Powers, C. A. Arrington, W. C. Harris, E. Block und V. F. Kalasinsky, *J. Phys. Chem.* **83**, 1890 (1979).
6. M. Herberhold und A. F. Hill, *J. Organomet. Chem.* **309**, C 29 (1986).
7. J. W. Gosselink, G. van Koten, K. Vrieze, B. Zwanenburg und B. H. M. Lammerink, *J. Organomet. Chem.* **179**, 411 (1979); J. W. Gosselink, A. M. F. Brouwers, G. van Koten und K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 1045.
8. J. W. Gosselink, F. Paap und G. van Koten, *Inorg. Chim. Acta* **59**, 155 (1982) u. zit. Lit.; J. W. Gosselink, H. Bulthuis und G. van Koten, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1342 u. zit. Lit.
9. F. Götzfried und W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **191**, 329 (1980).
10. R. J. F. Jans, G. van Koten, R. R. Andrea, K. Vrieze, A. L. Spek, B. Kojic-Prodic und J. L. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, in press.
11. B. D. Dombek und R. J. Angelici, *Inorg. Synthesis* **17**, 100 (1977); L. Busetto, U. Belluco und R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **18**, 213 (1969).
12. D. L. J. Cliver, *Tetrahedron* **34**, 1049 (1978).
13. R. Steudel, J. Steidel und J. Pickardt, *Angew. Chem.* **92**, 313 (1980); *Internat. Edn.* **19**, 325 (1980).
14. M. R. Churchill, B. G. Deboer und K. Kalra, *Inorg. Chem.* **12**, 1646 (1973); A. L. Balch, L. S. Benne und M. M. Olmstead, *Inorg. Chem.* **18**, 2996 (1979).
15. I.-P. Lorenz und J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch.* **39B**, 403 (1984); J. E. Hoots, D. A. Lesch und T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **23**, 3130 (1984).
16. M. Herberhold und B. Schmidkonz, *J. Organomet. Chem.* **308**, 35 (1986). J. Messelhäuser, K. U. Gutensohn, I.-P. Lorenz und W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **321**, 377 (1987).
17. C. P. Sloan und J. H. Krueger, *Inorg. Chem.* **14**, 1481 (1975).
18. G. Veenstra und B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **34**, 1585 (1978); B. Zwanenburg, L. Thijs und J. Strating, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 614 (1971).
19. H. Behringer und E. Meinetsberger, *Phosphorus and Sulfur* **12**, 115 (1981); R. Bunnenburg und J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **114**, 1132 (1981).
20. D. C. Dittmer, K. Takahashi, M. Iwanami, A. I. Tsai, P. L. Chang, B. B. Blidner und I. K. Stamos, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 2795 (1976).
21. W. A. Schenk, D. Rüb und C. Burschka, *Angew. Chem.* **97**, 967 (1985); *Internat. Edn.* **24**, 971 (1985). und zit. Lit.; G. Fachinetti, C. Floriani, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J.C.S. Dalton Trans.* **1979**, 1612.
22. M. Herberhold, W. Ehrenreich und W. Bühlmeier, *Angew. Chem.* **95**, 332 (1983); *Internat. Edn.* **22**, 315 (1983); H. Werner und Paul, *Angew. Chem.* **96**, 68 (1984); *Internat. Edn.* **23**, 58 (1984).