

Phosphinsubstituierte Chelatliganden, XII [1]

Metallinduzierte E/Z-Isomerisierung an Rheniumcarbonyl-Komplexen mit Phosphinothioformamid- und -thioformimidat-Liganden

Phosphine-Substituted Chelate Ligands, XII [1]
Metal-Induced E/Z-Isomerisation of Rheniumcarbonyl Complexes with Phosphinothioformamide and -thioformimidate Ligands

Udo Kunze* und Andreas Bruns

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

Z. Naturforsch. **40b**, 127–128 (1985); eingegangen am 7. August/5. September 1984

E/Z-Isomerisation, NMR Spectra, Rhenium Complexes, Tertiary Phosphinothioformamides, S-Alkyl Phosphinothioformimidates

The coordination of tertiary phosphinothioformamides and the isomeric S-alkyl phosphinothioformimidates to $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ gives the *fac*-bromotricarbonylrhenium complexes **1a, b** and **2a, b** with P,S-chelate ligands. Unlike the analogous manganese complexes, the NMR spectra of dissolved **1b** and **2a, b** show a splitting of the N-alkyl (^1H , ^{13}C) and phosphorus signals indicating E/Z isomerisation of the ligands.

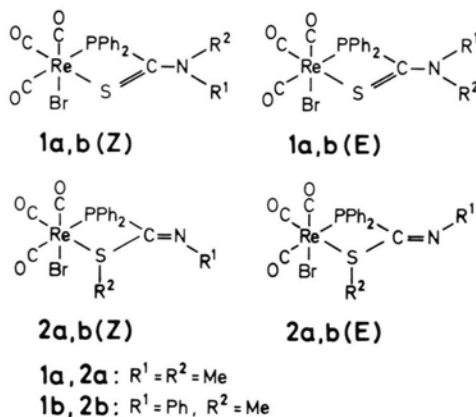
Einleitung

Phosphinothioformamide, $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NR}^1\text{R}^2$, und die isomeren Thioformimidate, $\text{Ph}_2\text{PC}(\text{NR}^1)\text{SR}^2$, sollten wegen der gehinderten Rotation um die zentrale C–N-Mehrfachbindung grundsätzlich zur Bildung von Stereoisomeren neigen [2]. Tatsächlich ließ sich eine E/Z-Isomerisierung bisher weder an sekundären und tertiären Phosphinothioformamiden noch an -thioformimidaten beobachten [3–5]. E/Z-Isomerie konnten wir erstmals an Lösungen der Phosphinsulfide und -oxide dieser Moleküle spektroskopisch nachweisen [6]. Offenbar bewirkt die Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphor eine Absenkung der Rotationsbarriere. Die E/Z-Isomerisierung sollte daher auch durch Metallkoordination der phosphinsubstituierten Thioamide und Imidate begünstigt werden. Während dieser Effekt an Carbonylmangan-Komplexen nicht nachzuweisen ist [1], bieten die entsprechenden Rheniumkomplexe günstigere sterische Voraussetzungen.

Ergebnisse und Diskussion

Die P-Sulfide und -Oxide der tertiären Phosphinothioformamide und S-Alkyl-phosphinothioformimidate, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{C}(\text{S})\text{NR}^1\text{R}^2$ bzw. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{X})\text{C}(\text{NR}^1)\text{SR}^2$ (X = S, O), liegen in Lösung als E/Z-Isomerengemische vor, während sie im festen Zustand ausschließlich die Z-Konfiguration einnehmen. Die NMR-spektroskopische Zuordnung der Isomeren erfolgte nach der chemischen Verschiebung und Phosphorkopplung der N- und S-Alkylsignale. Für die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der E/Z-Isomerisierung wurden Werte von 70–90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden [6].

Die E/Z-Isomerisierung an Thioamid- und Thioimidat-Systemen erfordert besondere sterische und elektronische Bedingungen [7, 8]. Im Unterschied zu den analogen Manganverbindungen tritt bei den Rheniumkomplexen **1b** und **2a, b** eine partielle Verdopplung der Signale in den ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auf (Tab. I), die auf ein Gleichgewicht von E/Z-isomeren Molekülen in Lösung zurückzuführen ist. Die Signalaufspaltung fällt allerdings im Vergleich zu den oben erwähnten Phosphinoxiden und -sulfiden [6] relativ gering aus. Es handelt sich unseres Wissens um das erste Beispiel einer solchen metallinduzierten E/Z-Isomerisierung, über deren Mechanismus noch nichts bekannt ist.



Die Zuordnung der Stereoisomeren stützt sich hauptsächlich auf das ^{31}P -NMR-Spektrum im Vergleich mit früheren Ergebnissen [6]. Dabei ist zu beachten, daß in Anbetracht der geringen Verschiebungsdifferenzen eine Signalinversion der E- und Z-Form nicht ganz auszuschließen ist. Im Thioformimidat-Komplex **2a** wird die Zuordnung dadurch erschwert, daß die $^3J(\text{PC})$ - und $^4J(\text{PH})$ -Kopplungskonstanten der *cis*- und *trans*-N-Methylgruppe jeweils gleich groß sind.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Kunze. 0340–5087/85/0100–0127/\$ 01.00/0



Tab. I. IR-, ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **1a**, **b** und **2a**, **b**.

	1a	1b	2a	2b
IR ^a				
$\nu(\text{CO})$	2020 vs (2031 vs) 1930 s (1950 s) 1905 vs (1906 m)	2022 vs (2030 vs) 1925 s (1946 s) 1900 m (1905 m)	2025 vs (2029 vs) 1928 vs (1941 s) 1890 vs (1903 m) 1527 m	2020 vs (2031 vs) 1938 vs (1945 s) 1889 vs (1904 m) 1520 m
$\nu_1(\text{NCS})$	1555 m	1515 m	—	—
$\nu_2(\text{NCS})$	1403 m	1402 m	—	—
^1H -NMR ^b				
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$	3,49 s 3,03 s	3,829 s (E) ^c 3,821 s (Z)	3,671 d (2,61) (E) ^c 3,648 d (2,57) (Z)	—
$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	—	—	2,118 s	1,97 s
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^b				
$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$	44,43 d ^d 42,82 s	46,55 s, br	47,65 d (20,0) (Z) 47,40 d (20,0) (E)	—
$\delta(\text{S}-\text{CH}_3)$	—	—	15,19 s	16,6 s
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ^c				
	1,1	14,6 (E, 2) 11,6 (Z, 3)	-12,2 (E, 1) -15,4 (Z, 2)	-10,4 (E, 1) -13,8 (Z, 3)

^a Fest, KBr (Lsg. CHCl_3); ν [cm^{-1}]; ^b Lsg. CDCl_3 , int. TMS-Standard; δ [ppm]; in Klammern: $|^1J(\text{P}-\text{H})|$ bzw. $|^3J(\text{P}-\text{C})|$ [Hz]; ^c 400-MHz-Spektrometer (Bruker); ^d Lsg. THF-d_8 , Dublettaufspaltung 2,5 Hz; ^e Lsg. CHCl_3 , ext. H_3PO_4 -Standard (neg. Vorzeichen: Hochfeldverschiebung); in Klammern: Konfigurationszuordnung und relative Intensität.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer Infrarot-Spektralphotometer 598 mit Datenstation 3600. – NMR: Bruker WP 80 und Bruker WH 400. – MS: Varian MAT 711 A (FD-Methode, 8 kV).

Die Rheniumkomplexe **1a**, **b** und **2a**, **b** wurden wie die entsprechenden Manganverbindungen [1] durch Umsetzung äquivalenter Mengen $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ und Ligand in THF dargestellt (Reaktionszeit 7–9 h unter Rückfluß). Die Komplexe wurden aus Methylchlorid umkristallisiert und mit *n*-Hexan gewaschen.

fac-Bromotricarbonylrhenium-Komplexe, $\text{BrRe}(\text{CO})_3\text{L}$, **1a**, **b** und **2a**, **b**

$L = \text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMe}_2$ (**1a**): Ausb. 62%, Schmp. 225–228 °C u. Zers.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrNO}_3\text{PS}$ (623,47)

Ber. C 34,68 H 2,59 Br 12,82 N 2,25 S 5,14,
Gef. C 34,20 H 2,55 Br 13,23 N 1,95 S 5,47.
Molmasse 623 (massenspekt.).

$L = \text{Ph}_2\text{PC}(\text{S})\text{NMePh}$ (**1b**): Ausb. 45%, Schmp. 202–205 °C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrNO}_3\text{PS}$ (685,55)

Ber. C 40,29 H 2,65 Br 11,66 N 2,04 S 4,68,
Gef. C 40,42 H 2,59 Br 11,74 N 2,08 S 4,88.
Molmasse 685 (massenspekt.).

$L = \text{Ph}_2\text{PC}(\text{NMe})\text{SMe}$ (**2a**): Ausb. 57%, Schmp. 148–150 °C u. Zers.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BrNO}_3\text{PS}$ (623,47)

Ber. C 34,68 H 2,59 Br 12,82 N 2,25 S 5,14,
Gef. C 34,93 H 2,58 Br 13,09 N 2,27 S 5,27.
Molmasse 623 (massenspekt.).

$L = \text{Ph}_2\text{PC}(\text{NPh})\text{SMe}$ (**2b**): Ausb. 53%, Schmp. 186–189 °C u. Zers.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrNO}_3\text{PS}$ (685,55)

Ber. C 40,29 H 2,65 Br 11,66 N 2,04 S 4,68,
Gef. C 40,42 H 2,60 Br 11,91 N 2,07 S 5,02.
Molmasse 685 (massenspekt.).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Lieferung von Rhenium-Metall sind wir der Degussa AG, Hanau, sehr zu Dank verpflichtet.

- [1] 11. Mitteilung: U. Kunze, A. Bruns und D. Rehder, J. Organomet. Chem. **268**, 213 (1984).
- [2] K. Issleib und H. Harzfeld, Chem. Ber. **97**, 3430 (1964); Z. Anorg. Allg. Chem. **351**, 18 (1967).
- [3] O. Dahl und S. A. Laursen, Org. Magn. Reson. **8**, 1 (1976).
- [4] A. Antoniadis, U. Kunze und M. Moll, J. Organomet. Chem. **235**, 177 (1982).

- [5] A. Antoniadis, A. Bruns und U. Kunze, Phosphorus Sulfur **15**, 317 (1983).
- [6] U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller und J. Mohyla, Chem. Ber., im Druck.
- [7] W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 3361 (1971).
- [8] W. Walter und C. O. Meese, Chem. Ber. **109**, 922 (1976).