Cycloaddition von Schwefelkohlenstoff an die Azidliganden in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ [1]

Cycloaddition of Carbon Disulfide to the Azide Ligands of
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ and $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$

Wolf Peter Fehlhammer^a und Wolfgang Beck^{b,*}

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen und

^b Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Z. Naturforsch. **38b**, 546–548 (1983); eingegangen am 25. Januar 1983

Thiatriazolinethionato Complexes, Isothiocyanato Complexes, Palladium(II), Cobalt(III)

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ reacts with CS_2 by 1,3-dipolar cycloaddition to give the thiatriazoline-5-thionato complex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3\text{CS}_2)_2$. From the reaction of $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$ with CS_2 , the isothiocyanato complex $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ has been isolated, and the intermediate thiatriazoline-5-thionato complex $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3\text{CS}_2)_4]$ could be detected by its electronic spectrum.

Vor einigen Jahren fanden wir, daß an Azidliganden speziell in Palladium(II)-Komplexen verschiedene Dipolarophile (z.B. Nitrile, Acetylene, Isocyanide, Heterocumulene) – im Sinne einer 1,3-dipolaren Cycloaddition nach Huisgen [2] – unter Bildung von heterocyclischen Liganden addiert werden können [1, 3]. Wie mit dem freien Azid-Ion [4] setzt sich Schwefelkohlenstoff mit Azidokomplexen von verschiedenen Metallen [3a, 5] zu entsprechenden Thiatriazolinethionato-Verbindungen um, die sich thermisch oder photochemisch leicht zu Isothiocyanato-Komplexen und Schwefel zersetzen. Auch die Cycloaddition des Azid-Ions an komplexgebundenes CS_2 ist bekannt [6]. Im folgenden berichten wir näher über die Reaktion von CS_2 mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ [7] und $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$.

Läßt man CS_2 im Überschuß mehrere Tage auf festes $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ einwirken, so wird in heterogener Reaktion CS_2 an die Azidliganden addiert und der Thiatriazolinethionato-Komplex **1** isoliert:

1 konnte auch direkt aus Natrium-thiatriazolthio-
lat, $\text{Na}[\text{CS}_2\text{N}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4], $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und PPh_3 in

Ethanol/Wasser erhalten werden. In CHCl_3 -Lösung wandelt sich **1** allmählich unter Abscheidung von Schwefel in $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ um. Aus einer homogenen Lösung von CS_2 und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in CH_2Cl_2 oder Chloroform läßt sich **1** nicht isolieren; vielmehr entsteht hier ein braunrotes Produkt, das nach dem IR-Spektrum als thiocyanatverbrückter Komplex zu formulieren ist und auch bei der UV-Bestrahlung von **1** nachgewiesen wurde.

Der Thiatriazolinethionato-Ligand in **1** kann über das N^2 -, N^4 - oder das Thion-S-Atom an Palladium gebunden sein. Eine intensive IR-Bande bei 1223 cm^{-1} , die einer $\nu\text{C}=\text{S}$ -Schwingung zugeordnet werden kann, deutet auf Pd-N-Bindung hin.

Die blaue Lösung von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$ [8] in Aceton färbt sich nach Zugabe von CS_2 in wenigen Sekunden tiefgrün; nach längerem Stehen oder beim Erwärmen wird sie wieder blau. Das IR-Spektrum zeigt, daß bei der Reaktion mit CS_2 die $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Bande rasch verschwindet und allmählich eine neue Absorption bei 2073 cm^{-1} [$\nu(\text{NCS})$] auftritt, entsprechend der Reaktion:

Eine Zersetzung von **2** im Sinne einer Rückreaktion zu $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ und CS_2 , wie sie Lieber *et al.* [4b] für HN_3CS_2 diskutieren, konnte nicht beobachtet werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.
0340-5087/83/0500-0546/\$ 01.00/0

In den Elektronen-Spektren der grünen Lösung des thermolabilen Thiatriazolinthionato-Komplexes **2** und von **3** finden sich die charakteristischen Ligandenfeldbanden tetraedrischer Cobalt(II)-Komplexe [9]. Das Elektronen-Spektrum des Endproduktes **3** ist identisch mit dem von authentischem $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ [9].

Die aus den Wellenzahlen der ν_2 - und ν_3 -Banden ermittelten [10] Ligandenfeldparameter von $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{Co}(\text{N}_3\text{CS}_2)_4]^{2-}$ (**2**) sind praktisch gleich, was auf Co-N-Bindung im Thiatriazolinthionato-Komplex **2** hinweist. Die grüne Farbe von **2** erklärt sich aus dem relativ weit ins langwellige Gebiet reichenden Anstieg der sehr breiten, wenig intensiven ν_3 -Bande.

Tab. I. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von **1**, Natrium-thiatriazolthiolat und Thiatriazolinthion (fest in KBr).

$\text{Na}[\text{N}_3\text{CS}_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1277 st, 1193 st, 1075 st, 926 m
1	1295 m, 1223 st, 1067 st, 1020 m, 911 m
HN_3CS_2	1470, 1333, 1100, 900

Experimenteller Teil

Di(thiatriazolin-5-thionato)bis(triphenylphosphan)-palladium(II) (1)

a) Durch Cycloaddition von CS_2 an $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$

Eine Suspension von 500 mg (0,7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in 10 ml frisch destilliertem CS_2 wird etwa 6 d unter Lichtausschluß bei 20 °C gerührt, wobei sich die Farbe des Feststoffs von orange-gelb nach hellgelb verändert. Dieser wird filtriert und am Hochvak. getrocknet. Die erhaltene, in der Flamme rasch verbrennende Verbindung vom Zers.-P. 119–120 °C ist in den üblichen organischen

Lösungsmitteln unlöslich bzw. zersetzt sich in Lösung, so daß eine weitere Reinigung nicht möglich ist. Ausb. quantitativ.

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{P}_2\text{PdS}_4$ (687,4)

Ber. C 52,62 H 3,48 N 9,68,

Gef. C 51,69 H 3,49 N 9,49.

b) Aus $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}[\text{N}_3\text{CS}_2]$ und PPh_3

Zu einer wäßrigen Lösung von 2,5 g (12 mmol) $\text{Na}[\text{N}_3\text{CS}_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, das aus NaN_3 und CS_2 in Wasser zugänglich ist [4], wird langsam eine kleine wäßrige Lösung von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (1,5 mmol) gegeben, wobei durch rasches Rühren die Bildung eines Niederschlags (explosives $\text{Pd}(\text{N}_3\text{CS}_2)_2$!) vermieden wird. Nach Zusatz von 0,75 g (2,8 mmol) PPh_3 in warmem Ethanol fällt aus der orangeroten Lösung sofort ein gelber voluminöser Niederschlag, der abgetrennt und getrocknet wird.

Aus der sehr verdünnten Lösung von **1** in CHCl_3 wird bei 0 °C mit Petrolether ein gelber Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{NCS})_2$ [11]) ausgefällt, der im IR-Spektrum neue Banden bei 2092 ($\nu_{\text{as}}\text{NCS}$) und 845 ($\nu_{\text{s}}\text{NCS}$) cm^{-1} zeigt. Bei längerem Rückflußkochen von **1** in CHCl_3 oder bei UV-Bestrahlung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in CS_2 wird ein braunrotes Produkt erhalten (IR: 2150st, 2120(sh) cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NCS}$), vgl. Lit. [12]).

Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$ mit CS_2

Eine Lösung von 140 mg (0,14 mmol) $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$ in 20 ml Aceton wird mit 0,07 ml (0,85 mmol) CS_2 versetzt. Die blaue Lösung verfärbt sich sofort nach tiefgrün. Bei Zugabe von Ether oder Petrolether scheidet sich ein grünes Öl ab, das beim Stehenlassen (2–3 d) zu einer blauen Kristallmasse erstarrt.

Auch nach längerem Stehen der grünen Lösung oder rascher beim Erhitzen (1–2 h, Rückfluß) entsteht eine blaue Lösung, aus der nach Zugabe von Ether oder Petrolether blaue Kristalle von **3** erhalten werden. An der Gefäßwand scheidet sich ein braungelber Belag (S_8) ab.

Tab. II. Elektronenspektren (Aceton, cm^{-1}) und Ligandenfeldparameter von $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{N}_3\text{CS}_2)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

	$[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3)_4]$	$[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{N}_3\text{CS}_2)_4]$ aus $\text{Co}(\text{N}_3)_4^{2-} + \text{CS}_2$	$[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$
		2	3
ν_2 (cm^{-1})			
$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$	6750	6940	7615
ν_3 (cm^{-1})			
$^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$	14900	14550	16100
Δ (cm^{-1})	3920	3900	4450
β (cm^{-1})	658	653	690

[Ph₄As]₂[Co(NCS)₄] (1058,0)

Ber. C 59,04 H 3,89 N 5,29,

Gef. C 59,26 H 3,86 N 4,10.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für großzügige Förderung.

-
- [1] LX. Mitteilung über Pseudohalogenometallverbindungen; LIX. Mitteilung: P. H. Kreutzer, J. Ch. Weis, H. Bock, J. Erbe und W. Beck, Chem. Ber. im Druck.
- [2] R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604, 742 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2**, 565, 633 (1963); J. Org. Chem. **41**, 403 (1976).
- [3] a) W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **79**, 149 (1967); W. Beck, M. Bauder, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 143 (1968);
b) W. Beck, W. P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, Chem. Ber. **102**, 3637 (1969); W. Beck, K. Burger und W. P. Fehlhammer, Chem. Ber. **104**, 1816 (1971); T. Kemmerich, J. H. Nelson, N. E. Takasch, H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, Inorg. Chem. **21**, 1226 (1982) und dort zit. Lit.
- [4] a) F. Sommer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 1833 (1915);
b) E. Lieber, E. Oftedahl und C. N. R. Rao, J. Org. Chem. **28**, 194 (1963).
- [5] R. F. Ziolo und Z. Dori, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6560 (1968); R. F. Ziolo, J. A. Thieh und Z. Dori, Inorg. Chem. **11**, 626 (1972); F. Sato, M. Etoh und M. Sato, J. Organomet. Chem. **37**, C 51 (1972); L. Busetto, A. Pallazzi und R. Ros, Inorg. Chim. Acta **13**, 233 (1975); W. Rigby, P. M. Bailey, J. A. McCleverty und P. M. Maitlis, J. Chem. Soc. Dalton **1979**, 371.
- [6] W. A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, J. Organomet. Chem. **232**, C 41 (1982).
- [7] Kurzmitteilung siehe Lit. [3a].
- [8] P. Senise, J. Am. Chem. **81**, 4196 (1959).
- [9] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame und A. Sacco, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4157, 4690 (1961).
- [10] Y. Tanabe und S. Sugano, J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 753 (1954).
- [11] J. L. Burmeister und F. Basolo, Inorg. Chem. **3**, 1587 (1964).
- [12] J. Chatt und L. A. Duncanson, Nature **178**, 997 (1956).