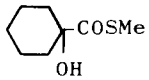
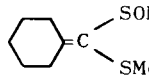


Table 2. Controlled-potential electrolysis of ketene-S,S-acetals (1)^a

Compound	Products (% yield) ^b
(1a)	(2a) n-PrCH ₂ COSMe (7) (3a) n-PrCH(SMe)COSMe (13) (4a) n-PrCH(OH)COSMe (7) (5a) (n-PrCH(COSMe) ₂) ₂ (47) ^c
(1b)	(4b)  (30) (6b)  (30)
(1c)	(2c) C ₆ H ₅ CH ₂ COSMe (25) (3c) C ₆ H ₅ CH(SMe)COSMe (25)
(1d)	(3d) 4-MeO-C ₆ H ₄ CH(SET)COSEt (17) (7d) 4-MeO-C ₆ H ₄ COCOSEt (17) (5d) (4-MeO-C ₆ H ₄ CHCOSEt) ₂ (33) ^c

^a Electrolysis conditions: MeCN-H₂O 9:1 (v/v)/0.2M NaClO₄; Pt foil anode (4cm²); 1.5 - 1.8 Fmol⁻¹; [1] = 0.10 - 0.30M; solid NaHCO₃ (2 equiv.) added to the anodic compartment;

^b Isolated by column chromatography after aqueous work-up;

^c Mixture of meso and d,l forms.

Acknowledgments: The authors thank FINEP for financial support and CNPq for a scholarship for one of us (M.P.).

References:

1. Nsunda, K.M.; Hevesi, L.; *J.Chem.Soc.Chem. Commun.* (1985) 1000 and references therein.
2. Gröbel, B.T.; Bürstinghaus, R.; Seebach, D.; *Synthesis* (1976) 121.
3. Matsumoto, A.; Suda, K.; Yijima, C.; *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* (1981) 263.
4. Yoshida, K.; "Electrooxidation in Organic Chemistry", John Wiley & Sons Inc., New York (1984) 37-72.

MÉTODOS ALTERNATIVOS DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS DE DITIOCARBAMATO

S.I. Klein, A.E. Mauro, M.A. Momesso e C.C. Porta - Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Caixa Postal 174, 14 800 Araraquara (SP), Brasil.

R.H.A. Santos e M.T.P. Gambardella - Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, Caixa Postal 396, 13 560 São Carlos (SP), Brasil.

Recebido em 1/7/87

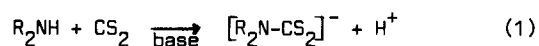
ABSTRACT: ALTERNATIVE METHODS FOR THE FORMATION OF DITHIOCARBAMATE COMPLEXES

Two new methods for the formation of dithiocarbamate complexes are proposed: the direct reaction of CS₂ over amin-copper complexes and the transference of dithiocarbamate groups from dithiocarbamatophosphines to transition metal ions. The possible mechanisms for these reactions are discussed.

INTRODUÇÃO

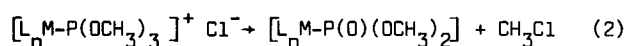
Há grande interesse na química de ditio-carbamato-complexos, principalmente devido à sua potencial ação fungicida e anti-tumor. Os ligantes ditio-carbamato são em geral preparados pela ação de CS₂

em aminas (eq.1). Esta reação porém não pode ser usada com aminas primárias¹.



É pois de interesse a investigação de outros métodos sintéticos que venham a ser úteis na preparação de ditiocarbamatos e de seus complexos metálicos.

Recentemente um de nós descreveu o fácil rearranjo que ocorre de um fosfito coordenado a fosfonato, em complexos de cobalto, ródio e irídio em baixos estados de oxidação^{2,3} (eq.2). Nesses trabalhos foi mostrado que o rearranjo é devido ao ataque nucleofílico do íon cloreto a um dos grupos metil do fosfito coordenado².



Sabendo-se que ditiocarbamatofosfinas sofrem reações de alcoólise com a formação de um fosfito e liberação de ácidos ditiocarbâmicos⁴, foram efetuadas reações desta fosfina com sais de metais de transição, objetivando a utilização do metal como captor para os ácidos liberados. Alternativamente, foram feitas reações, em etanol, de cloreto de cobre(I) e dietilenotriamina(dien) com CS₂. Em ambos os casos houve a formação de ditiocarbamato complexos.

EXPERIMENTAL

Método A: Reação de P{SC(S)NMe₂}₃ com MX₂ (M = Co, Cu, X = Cl; M = Hg, X = SCN): a fosfina⁴, em excesso, foi adicionada às soluções etanólicas, ou de acetona, dos sais de metais de transição, exceto para o sal de mercúrio que foi dissolvido em tetrahydrofurano. Os precipitados formados foram separados e recristalizados em misturas de diclorometano/etanol. Os complexos [CuL₂], [CoL₃] e [Hg(SCN)L] (L = S₂CNMe₂) foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho. [Cu(S₂CNMe₂)₂] requer 23,70% C; 3,97% H; encontrados 23,83% C; 3,75% H. [Co(S₂CNMe₂)₃] requer 25,76% C; 4,32% H; encontrados 25,79% C; 4,82% H. [Hg(SCN)(S₂CNMe₂)] requer 12,68% C; 1,59% H; encontrados 12,59% C; 2,03% H.

As estruturas cristalinas e moleculares dos

complexos de cobalto e de mercúrio⁵ foram determinadas por difração de raios-X.

Método B: Reação de CuCl, dietilenotriamina(dien) e CS₂: à uma solução etanólica de CuCl e dien foi adicionado um ligeiro excesso de CS₂. O precipitado formado foi analisado por espectroscopia de absorção no infravermelho. [Cu{S₂CN(C₂H₄NH₂)₂}] requer 24,83% C; 5,01% H; encontrados 24,73% C; 4,72% H.

DISCUSSÃO

A formação de ditiocarbamato complexos nas reações efetuadas é facilmente evidenciada por espectroscopia de absorção no infravermelho. Em particular, as bandas atribuíveis ao estiramento ν(CS) são indicativas de ligações isobidentadas ou não do fragmento NCS₂ ao metal^{6,7}. No complexo de cobre(I) com o ditiocarbamato derivado da dien aparecem duas bandas, em 995 e 950 cm⁻¹, indicando que a ligação não é isobidentada. Tal fato talvez reflita a natureza polimérica para o composto. Os complexos contendo metais bi e trivalentes apresentaram apenas uma banda nessa região: [CuL₂], 980; [CoL₃], 990; [Hg(SCN)L], 955 cm⁻¹. A presença de tiocianato no complexo de mercúrio foi evidenciada por uma banda forte, em 2110 cm⁻¹, correspondente ao modo de estiramento ν(CN) do pseudohalogênio.

Considerando que essas reações são vias alternativas de preparo de ditiocarbamato complexos, é importante que se discuta seus possíveis mecanismos. Naquelas reações efetuadas pelo método A utilizando-se etanol como solvente o mecanismo mais provável deve envolver a alcoólise da ditiocarbamatofosfina. A formação do ditiocarbamato complexo deve ser então auxiliada pela eliminação de HCl (HSCN no caso de Hg(SCN)₂) que pode ser intermediada pelo fosfito resultante da própria reação de alcoólise. Entretanto existe a possibilidade de uma coordenação prévia da ditiocarbamatofosfina em uma etapa anterior à alcoólise. A coordenação da fosfina neste caso deveria ocorrer sem o envolvimento do átomo de fósforo, que

estaria portanto livre para sofrer a alcoólise. A coordenação prévia da fosfina provavelmente, é uma etapa determinante na formação de $[\text{Hg}(\text{SCN})\text{S}_2\text{CNMe}_2]$, visto que o solvente neste caso foi o tetrahidrofurano, que havia sido previamente seco pelos métodos usuais. É interessante ressaltar que hidrogêniofosforatos foram observados nas soluções resultantes destas reações, como evidenciado pelo aparecimento de estiramento $\nu(\text{PH})$ e $\nu(\text{PO})$ a 2400 e 1500 cm^{-1} , respectivamente, exceção feita à solução de THF resultante da reação da fosfina com $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

Dois mecanismos também podem ser propostos para a formação de $[\text{Cu}\{\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2\}]$. O primeiro envolveria a coordenação prévia da dien ao íon metálico. Sabe-se que soluções de CuI e dien absorvem monóxido de carbono produzindo cátions $[\text{Cu}(\text{dien})(\text{CO})]^+$ que podem ser isolados pela adição de tetrafenilborato de sódio⁸. A coordenação de CS_2 conduziria a um intermediário similar, e uma reação entre os ligantes dentro da esfera de coordenação do metal levaria à eliminação de HCl e à formação do ditiocarbamato complexo. O segundo mecanismo menos provável envolveria a formação de um intermediário entre a amina livre e o CS_2 em reação análoga à eq. 1. Estamos atualmente estudando variações destes sistemas para coletar mais dados sobre os possíveis mecanismos em operação.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam agradecer o apoio financeiro concedido pela FAPESP a M.A.M. e C.C.P.

REFERÊNCIAS

1. Coucouvanis, D. - "The chemistry of dithioacid and 1,1-dithiolate complexes" em "Progress in Inorganic Chemistry, vol. XI, S.J. Lippard, Ed. Interscience, N.Y. 1970.
2. Klein, S.I., Nixon, J.F. - J. Organomet.Chem.,(1986) 302, 87.
3. Klein, S.I., Nixon, J.F. - J. Organomet. Chem., (1986) 304, 371.
4. Vetter, H.G., Noth, H. - Chem. Ber., (1963)96, 1308.
5. Klein, S.I., Mauro, A.E., Francisco, R.H.P. e Santos, R.H. (resultados não publicados).
6. Manoussakis, G.E., Bolos, C.A. - Inorg. Chim. Acta, (1985) 108, 215.
7. Bonati, F., Ugo, R. - J. Organomet. Chem., (1967) 10, 257.
8. Pasquali, M., Marchetti, F., Floriani, C. - Inorg. Chem., (1978) 17, 1684.