

Hartmut Köpf, Barbara Block und Max Schmidt

Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentaselenid und -pentasulfid, zwei Hetero-cyclohexachalkogene in fixierter Konformation

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 21. Juli 1967)

Ausgehend von $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (1) und Ammonium- oder Alkalipolyseleniden bzw. -polysulfiden wurden die beständigen ringförmigen Pentachalkogenide $(C_5H_5)_2TiSe_5$ (2) und $(C_5H_5)_2TiS_5$ (3) dargestellt. Ihre 1H -NMR-Spektren zeigen eine charakteristische Temperaturabhängigkeit, die als thermisch angeregtes Umklappen von bei Raumtemperatur fixierten Konformationen der $Ti(\text{Chalkogen})_5$ -Sechsringe gedeutet wird.

Man weiß schon lange, daß kovalente Bindungen des vierwertigen Titans zu Sauerstoff recht beständig, solche zu Schwefel hingegen gewöhnlich instabil sind. Das Konzept der „harten und weichen Säuren und Basen“¹⁾ ermöglicht ein qualitatives Verständnis dieses Phänomens.

Nach dieser Arbeitshypothese sollte Ti^{4+} durch Komplexierung mit zwei Cyclopentadienyl-Anionen in die „weichere Säure“ $(C_5H_5)_2Ti^{2+}$ übergehen, wodurch sich die Stabilitätsverhältnisse in $(C_5H_5)_2Ti$ -Verbindungen umkehren würden.

Das ist in der Tat der Fall. So sind Verbindungen des Typs $(C_5H_5)_2Ti(OR)_2$ kaum oder nicht beständig, während die entsprechenden Schwefelverbindungen $(C_5H_5)_2Ti(SR)_2$ leicht zugänglich sind^{2–6)}. Auch entsprechende Selenverbindungen sind inzwischen bekannt geworden⁷⁾. Überraschenderweise konnte sogar das Bis-hydrogensulfid $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ in Substanz isoliert werden⁸⁾.

Versuche, nach



ein analoges Bis-hydrogenselenid zu erhalten, schlugen dagegen fehl. Wir isolierten dabei unerwartet in geringer Ausbeute das cyclische Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-

1) R. G. Pearson, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3533 (1963).

2) American Cyanamid Co (Erf. S. A. Giddings), Amer. Pat. 3030395 (17. 4. 1962), C. A. **57**, 9881 (1962).

3) H. Köpf und M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **340**, 139 (1965).

4) M. A. Chaudhari und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] (A) **1966**, 838.

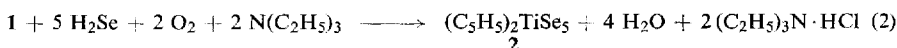
5) R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, J. M. Swan und P. C. Wailes, Austral. J. Chem. **19**, 1377 (1966).

6) S. A. Giddings, Inorg. Chem. **6**, 849 (1967).

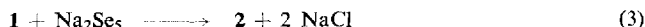
7) H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, Z. Naturforsch., im Druck.

8) H. Köpf und M. Schmidt, Angew. Chem. **77**, 965 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 953 (1965).

pentaselenid (2). Eine Aufklärung der Reaktion ergab dann, daß die im nachgereinigten Handelsstickstoff (der ohne Verwendung eines BTS-Katalysator- oder Kupfer-Turmes als Schutz- und Trägergas für Selenwasserstoff benutzt wurde) immer noch vorhandenen Sauerstoffmengen Selenwasserstoff oxydiert und eine Umsetzung nach folgender Bruttogleichung ermöglicht hatten:



Einfacher und in weit besserer Ausbeute erhielten wir 2 aus 1 und Natriumpolyselenid in wäßrigem Aceton nach



Dies spricht dafür, daß auch die Reaktion (2) über ein Polyselenid (intermediär gebildetes Triäthylammoniumpolyselenid) verläuft. 2 fällt in dunkelviolett, bei 211° schmelzenden Kristallen an, die in Wasser unlöslich, in Äther, Benzol usw. schwerlöslich und auch in Schwefelkohlenstoff und Dimethyldisulfid nur mäßig löslich sind. An der Luft ist die Verbindung stabil. Sie zeigt die Infrarotschwingungen (Tab.) des intakten Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-Systems, jedoch keine Se—H-Schwingung. Das Spektrum im Sichtbaren und Ultravioletten (Tab.) entspricht dem der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$?; zusätzlich tritt bei 2 eine kurzwellige Bande auf.

IR-, UV- und ^1H -NMR-Spektren von Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentaselenid (2) und -pentasulfid (3)

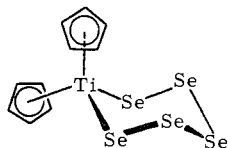
	ν_{CH}	ω_{CC}	δ_{CH} [cm^{-1}]	γ_{CH}	$\nu_{\text{Ti-C}_5\text{H}_5}$	λ_{max} [$\text{m}\mu$]	log ϵ	$\tau(\text{C}_5\text{H}_5)$ bei 30° [ppm]	
								in CS_2	in $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$
2	3090 s	1425 st	1017 st	840 sh	420 ss	555	3.35	3.56	3.60
	3070 s		1008 st			398	3.59	und	und
	2915 ss	1122 s		820 sst	312	4.03	4.02	4.02	
3	3100 m	1430 m	1022 sh	835 sh	420 s	492	3.32	3.58	3.60
			1009 m			380	3.29	und	und
	2915 s	1126 m		815 sst	317	4.06	3.90	3.89	

ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sh = Schulter.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab.) der diamagnetischen Verbindung erscheinen bei Raumtemperatur unabhängig vom Lösungsmittel zwei intensitätsgleiche Signale, die in Dimethyldisulfid bei Temperaturerhöhung reversible Bandenverbreiterung und schließlich Koaleszenz zeigen. Der Vorgang wird oberhalb 100° durch Reaktion von 2 mit dem Lösungsmittel irreversibel. Verwendet man anstelle von $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ Dimethyldiselenid als Solvens, so tritt damit bereits bei Raumtemperatur eine Reaktion ein, die zur Zeit noch studiert wird.

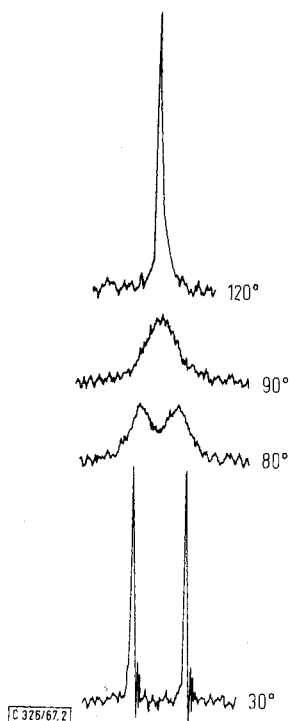
Dieses unseres Wissens erste Beispiel der Aufspaltung des Protonensignals der beiden Cyclopentadienyl-Liganden in $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindungen durch andere Liganden am Zentralatom deuten wir so, daß bei Raumtemperatur und darunter der

Sechsring aus einem Titanatom und fünf Selenatomen konformativ fixiert ist. Abbild. 1 zeigt eine Möglichkeit.



Abbild. 1. Strukturmodell für Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentaselenid (**2**) in der „Sesselform“

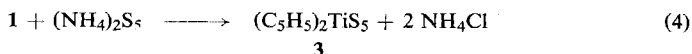
Das Zusammenfallen der Protonensignale bei Temperaturerhöhung ist danach durch rasches Umklappen der möglichen Ring-Konformationen ineinander bedingt, wie dies etwa von Cyclohexanderivaten her bekannt ist (vgl. z. B. I. c. ⁹⁾).



Abbild. 2

¹H-NMR-Spektrum von Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid (**3**) in $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ zwischen 30 und 120°

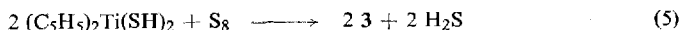
Unabhängig von uns wurde kürzlich das **2** entsprechende ringförmige Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid (**3**) analog aus **1** und Ammoniumpolysulfid dargestellt; spektroskopische Daten wurden jedoch nicht mitgeteilt¹⁰⁾. Wir haben **3** sowohl nach



⁹⁾ R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein und W. G. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6098 (1958).

¹⁰⁾ E. Samuel, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3548.

als auch in einer Schwefelabbaureaktion nach



in guten Ausbeuten erhalten. **3** bildet rotviolette Nadeln vom Schmp. 201–202°, die gleichfalls luftbeständig und etwas besser löslich sind als **2**.

Da **3** im Gegensatz zu **2** in Dimethyldisulfid auch oberhalb der Siedetemperatur stabil ist, kann die reversible temperaturabhängige Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abbild. 2) über die Koaleszenz bei etwa 90° hinaus bis zum Auftreten eines einzelnen scharfen Signals bei 120°, das durch rasches thermisches Umklappen der TiS_5 -Sechsring-Konformationen zu erklären ist, bei **3** besonders schön beobachtet werden.

Auch die UV- und IR-spektroskopischen Daten von **2** und **3** (Tab.) zeigen erwartungsgemäß weitgehende Analogie. Im IR-Spektrum von **3** ist zusätzlich eine S–S-Ringschwingung schwacher Intensität bei 460 und 470/cm zu erkennen.

Die chemischen Reaktionen der eigenartig stabilen Ringverbindungen mit Lewis-Basen und Lewis-Säuren werden zur Zeit weiter untersucht.

Herrn Dr. D. Scheutzwow und Frau M. Bischoff sind wir für die Aufnahme der temperaturabhängigen NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet. Finanziell wurden die Untersuchungen vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt.

Beschreibung der Versuche

1. Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentaselenid (**2**)

a) In einem 100-ccm-Kolben wurden unter Stickstoff 1.76 g (4 mMol) *Natriumpolyselenid*, dargestellt aus 1.58 g (0.02 g-Atom) *Selen* und 0.18 g (0.008 g-Atom) *Natrium* in 50 ccm flüss. Ammoniak, in 30 ccm sauerstofffreiem Wasser gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 1.0 g (4 mMol) **1** in 30 ccm Aceton versetzt. Unter Dunkelviolettfrärbung trat sofort Reaktion ein. Nach einstdg. Rühren wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet und dreimal mit je 100 ccm siedendem Benzol ausgezogen. Aus den vereinigten benzolischen Extrakten kristallisierten nach dem Einengen auf 50 ccm und Abkühlen 1.99 g (87%) reines **2** in violetten, glitzernden Blättchen vom Schmp. 211°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Se}_5\text{Ti}$ (572.9) Ber. C 20.97 H 1.76 Se 68.91 Ti 8.36

Gef. C 21.00 H 2.00 Se 67.90 Ti 8.41

Mol.-Gew. 590.1 (Dampfdruck-osmometr. in CS_2)

b) Einstündiges Einleiten von überschüss. trockenem *Selenwasserstoff* im schwach sauerstoffhaltigen Stickstoffstrom unter Rühren in eine absol. ätherische Suspension von 1.0 g (4 mMol) **1** mit 1.1 ccm (8 mMol) *Triäthylamin*, die durch Rückfluß von kondensiertem unumgesetztem Selenwasserstoff auf –42° gekühlt wurde, und Aufarbeitung des entstandenen Niederschlages wie oben ergab 0.87 g (38%) **2**.

2. Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid (**3**)

a) *Umsetzung von 1 mit Ammoniumpolysulfid*: In einem 100-ccm-Kolben wurden 20 ccm einer gelben *Ammoniumpolysulfid*-Lösung vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 0.5 g (2 mMol) **1** in 50 ccm Aceton zugegeben. Dabei fiel sofort ein hellroter glänzender Niederschlag von **3** und mitgefälltem Schwefel aus. Nach der Extraktion des abfiltrierten unreinen

Produkts mit 100 ccm kaltem Chloroform blieb die Hauptmenge des Schwefels ungelöst zurück. Einengen der dunkelroten Chloroformlösung bis zur Trockne und Umkristallisieren des Rückstandes aus Dibutyläther führte zu 0.29 g (43 %) **3**, das in glänzenden dunkelroten Säulen anfiel, Schmp. 201–202°.

b) *Umsetzung von Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-hydrogensulfid mit Cyclooctaschwefel:* In einem 100-ccm-Kolben wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.49 g (2 mMol) $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ ⁸⁾ in 40 ccm Chloroform unter Rühren zu 0.51 g (0.016 g-Atom) Schwefelblume in 20 ccm Chloroform getropft und eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen, Filtrieren und Einengen des Filtrats i. Vak. bis zur Trockne ergab die Umkristallisation des Rohproduktes aus Dibutyläther 0.45 g (67 %) reines **3** vom Schmp. 201–202°. Die Umsetzung kann auch in Schwefelkohlenstoff durchgeführt werden.

$C_{10}H_{10}S_5Ti$ (338.4) Ber. C 35.49 H 2.98 S 47.38 Ti 14.15
Gef. C 35.76 H 3.02 S 47.50 Ti 14.01
Mol.-Gew. 332.4 (Dampfdruck-osmometr. in Benzol)

3. Analysenmethoden

Die C-, H- und Ti-Bestimmungen wurden verbrennungsanalytisch von Frau *B. Steinle* durchgeführt. Se wurde nach Aufschluß mit H_2SO_4 und HNO_3 jodometrisch¹¹⁾, S nach *Schöniger*-Aufschluß¹²⁾ gleichfalls titrimetrisch¹³⁾ bestimmt.

4. Aufnahme der Spektren

Die *IR-Spektren* wurden an KBr-Preßlingen im Bereich von 400–4000/cm (Perkin-Elmer Modell 337), die *UV-Spektren* an 10^{-4} bis 10^{-5} m Lösungen in $CHCl_3$ (Cary Modell 14) und die *1H -NMR-Spektren* an gesättigten Lösungen in CS_2 und $(CH_3)_2S_2$ gegen TMS als äußeren Standard (Varian A 60) vermessen. Zur Aufnahme der NMR-Spektren bei höheren Temperaturen wurden die Probelösungen im Probenrohr unter Vakuum eingeschmolzen.

¹¹⁾ *E. S. Gould*, Analytic. Chem. **23**, 1502 (1951).

¹²⁾ *W. Schöniger*, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **1956**, 869.

¹³⁾ *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analytic. Chem. **27**, 1461 (1955).