

Hartmut Köpf und Barbara Block

Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, I

## Bildung von Titana-cyclohexaschwefel aus Polysulfiden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

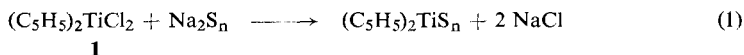
(Eingegangen am 23. September 1968)

(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (**1**) reagiert mit Natriumpolysulfiden Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> bis Na<sub>2</sub>S<sub>7</sub> sowie mit den Ammonium-polysulfiden (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>7</sub> unabhängig von deren Schwefelgehalt in allen untersuchten Reaktionsmedien selektiv zum *Pentasulfid* (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> (**2**), das die Struktur eines Titana-cyclohexaschwefels besitzt. Titana-cyclopolyschwefel mit von sechs abweichender Ringgröße tritt unter den Versuchsbedingungen nicht auf.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung und die NMR-spektroskopischen Besonderheiten der bei Raumtemperatur in Lösung konformativ fixierten Titana-cyclohexachalkogene Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid und -pentaselenid berichtet<sup>1)</sup>. Wie die Existenz dieser und einiger ähnlicher<sup>2,3)</sup> Verbindungen zeigt, sind anionische Polychalkogenid-Ketten offenbar in der Lage, als zweizählige Liganden mit bestimmten Metall-Ionen zu chelat-artigen Ringverbindungen zusammenzutreten, die zugleich als Hetero-cyclopolychalkogene etwa von der Art des Pentathians<sup>4)</sup> aufgefaßt werden können.

Weitere Untersuchungen sollen jetzt zunächst am Beispiel der Titanverbindungen klären, unter welchen Bedingungen und in welchen Ringgrößen sich derartige Polychalkogenid-Chelate darstellen lassen, um die gefundenen Syntheseprinzipien dann auf Verbindungen mit anderen Metallen<sup>5)</sup> als Zentralatom zu übertragen.

Für den Aufbau cyclischer Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan(IV)-polysulfide der Ringgröße  $n + 1$  erschien uns die Umsetzung von **1** mit Natriumpolysulfiden des Sulfurierungsgrades  $n = 2$  bis  $n = 7$  geeignet:



**1**

1) H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).

2) P. E. Jones und L. Katz, Chem. Commun. 1967, 842.

3) P. M. Treichel und G. P. Werber, J. Amer. chem. Soc. 90, 1753 (1968).

4) F. Fehér, B. Degen und B. Söhngen, Angew. Chem. 80, 320 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 301 (1968).

5) H. Köpf und B. Block, Proc. 11th Int. Conf. Coord. Chem., Haifa und Jerusalem 1968, D58.

Die Natriumpolysulfide wurden in Anlehnung an ein für  $\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $\text{Na}_2\text{S}_3$  ausgearbeitetes Verfahren<sup>6)</sup> aus den Elementen in flüssigem Ammoniak erhalten, in Wasser gelöst und unter Luftausschluß bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von **1** in Aceton versetzt. Die Reaktionsprodukte fielen als dunkelrote Niederschläge aus und wurden aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, in dem unumgesetztes **1** ungelöst, mitausgefällter Schwefel dagegen gelöst verblieb.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. In allen Fällen handelte es sich bei dem isolierten Reaktionsprodukt unabhängig vom Schwefelgehalt des eingesetzten Polysulfids ausschließlich um Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid (**2**), das durch vollständige Elementaranalyse, Schmp. und sein charakteristisches <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum<sup>1,7)</sup> identifiziert wurde. Die erwarteten Verbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_n$  mit  $n = 2, 3, 4, 6$  und  $7$  konnten ebenso wenig wie die vor allem bei  $n = 2$  und  $3$  wahrscheinlichen hexa- bzw. octacyclischen Dimeren  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_n]_2$  gefaßt werden.

#### Darstellung und Charakterisierung von Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid (**2**)

Polysulfid (g)	Reaktionsmedium <sup>a)</sup>	Reinausb. g (%) <sup>b)</sup>	$\tau_a(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\tau_c(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\Delta\tau$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Ti}^{(c)}$	Mol.-Gew.
						Ber. 35.49 2.98 47.37 14.15 338.4	
$\text{Na}_2\text{S}_2$ (0.44)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	0.21 (16)	3.91	3.58	0.33	Gef. 35.98 2.86 47.00 13.72 345	
$\text{Na}_2\text{S}_3$ (0.57)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	0.54 (40)	3.86	3.54	0.32	Gef. 34.85 3.11 46.82 14.66 350	
$\text{Na}_2\text{S}_3^{(d)}$	$\ddot{\text{A}}/\text{Ac}$	0.83 (25)	3.91	3.58	0.33	Gef. 34.74 3.13 47.93 13.63 337	
$\text{Na}_2\text{S}_4$ (0.70)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	0.88 (65)	3.87	3.55	0.32	Gef. 36.23 2.77 47.90 13.87 326	
$\text{Na}_2\text{S}_4^{(d)}$	$\ddot{\text{A}}/\text{Ac}$	1.39 (42)	3.89	3.58	0.31	Gef. 35.12 2.96 47.35 13.75 349	
$\text{Na}_2\text{S}_5$ (0.82)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	1.09 (81)	3.87	3.54	0.33	Gef. 35.10 3.10 47.51 14.24 333	
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_5^{(e)}$	$\text{H}_2\text{O}/\ddot{\text{A}}/\text{Ac}$	1.31 (97)	3.89	3.57	0.32	Gef. 35.83 2.90 47.41 14.20 332	
$\text{Na}_2\text{S}_6$ (0.95)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	0.73 (54)	3.88	3.56	0.32	Gef. 35.70 3.00 47.67 14.03 330	
$\text{Na}_2\text{S}_7$ (1.08)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	0.67 (50)	3.86	3.53	0.33	Gef. 36.09 2.94 47.47 14.65 321	
$(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2)_2\text{S}_7$ (1.59)	Benzol	0.70 (52)	3.89	3.57	0.32	Gef. 34.97 2.95 46.55 14.16 344	
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x^{(e)}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}$	0.58 (43)	3.90	3.58	0.32	Gef. 35.66 2.72 46.94 13.68	

<sup>a)</sup> Ac = Aceton,  $\ddot{\text{A}}$  = Äthanol,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ac} = 30 : 50$ ,  $\ddot{\text{A}}/\text{Ac} = 100 : 100$ . <sup>b)</sup> Bezogen auf eingesetztes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  (I). <sup>c)</sup> Zum Vergleich  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_6\text{Ti}$  (370.5) Ber. C 32.42 H 2.72 S 51.93 Ti 12.93;  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_4\text{Ti}$  (306.3) Ber. C 39.21 H 3.29 S 41.87 Ti 15.64. <sup>d)</sup> Nacharbeitung von I.c. <sup>e)</sup> unter genauer Einhaltung der dort angegebenen Vorschrift. <sup>e)</sup> Etwa fünffacher Überschuß.

Die Angaben von *Ralea* und Mitarbb.<sup>8)</sup>, wonach  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_3$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_4$  unter etwas abweichenden Bedingungen — Darstellung von  $\text{Na}_2\text{S}_n$  in absol. Äthanol und Umsetzung mit **1** in äthanolischem Aceton — als stabile Verbindungen entstehen sollen, können wir nicht bestätigen<sup>9)</sup>. Beim Nacharbeiten erhielten wir gleichfalls **2** als einziges Produkt.

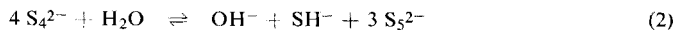
<sup>6)</sup> F. Fehér und H. J. Berthold, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 144 (1953).

<sup>7)</sup> Allerdings müssen andere  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_n$ -Ringe, sofern sie gleichfalls bei Raumtemperatur in nicht ebenen Konformationen fixiert sind, sich in den IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, die praktisch nur auf den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden zurückgehende Signale zeigen, nicht notwendig von **2** unterscheiden.

<sup>8)</sup> R. Ralea, C. Ungureaşu und Ş. Cihodaru, Rev. roum. Chim. **12**, 861 (1967).

<sup>9)</sup> Siehe auch H. Köpf, 2. Mitt. über Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, Chem. Ber. **102**, 1509 (1969), nachstehend.

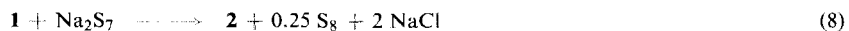
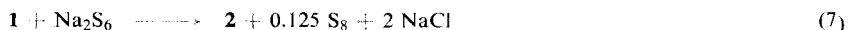
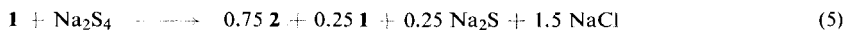
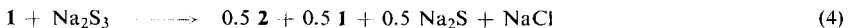
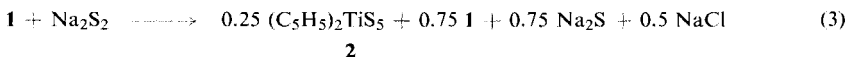
Bei der Deutung dieser Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß von den zur Anwendung gelangten Natriumpolysulfiden mit Sicherheit nur  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}_5$  in festem Zustand röntgenographisch einheitliche Gitter bilden und somit als echte chemische Verbindungen definierter Kettenlänge anzusprechen sind<sup>6)</sup>. Überdies sind von den Alkalipolysulfiden  $\text{M}_2\text{S}_n$  in Wasser lediglich die Pentasulfide unzersetzt löslich und in  $\text{S}_5^{2-}$  dissoziiert; höhere Polysulfide mit  $n > 5$  bilden unter Ausscheidung des überschüssigen Schwefels gleichfalls Pentasulfid-Ionen, während die niedrigeren ( $n < 5$ ) in Monosulfid-, Tetrasulfid- und Pentasulfid-Ionen disproportionieren, die untereinander in einem pH-abhängigen Gleichgewicht stehen<sup>10)</sup>:



Entsprechend dem mit steigendem Sulfurierungsgrad von  $\text{M}_2\text{S}_n$  steigenden Anteil von Pentasulfid im Gleichgewicht (2)<sup>10)</sup> fanden wir wachsende Ausbeuten an **2** beim Übergang von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{S}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_4$ . Sie erreichten bei  $\text{Na}_2\text{S}_5$  naturgemäß ein Maximum und fielen bei den höheren Polysulfiden wegen der hier durch ausgeschiedenen Schwefel erschwerten und verlustreicheren Reinigung von **2** wieder ab.

Die ausschließliche Bildung von **2** aus  $\text{Na}_2\text{S}_n$  in wäßrigen Systemen läßt sich somit bei  $n \geq 5$  zwanglos erklären, und bei  $n < 5$  kommt als konkurrierende Reaktion nur die Bildung von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_4$  in Betracht, wenn man von Reaktionen mit  $\text{OH}^-$  und  $\text{SH}^-$  absieht. Die Befunde zeigen demnach, daß der Ti-S-Sechsring **2** stabiler oder im Reaktionsmedium schwerer löslich ist als der Ti-S-Fünfring  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_4$ . Durch die laufende Entfernung von  $\text{S}_5^{2-}$  aus dem Gleichgewicht (2) wird dieses völlig nach rechts verschoben, und man erhält als Endprodukte neben Natriumchlorid nur Natriumsulfid, **2** und – bei 1:1-Ansätzen – unumgesetztes **1**. Ähnliche Verhältnisse liegen offenbar bei den in äthanolischen Medien durchgeführten Umsetzungen vor.

Der Bruttoverlauf der einzelnen Umsetzungen wird durch folgende Gleichungen beschrieben:



Ammoniumpolysulfide reagieren grundsätzlich gleich (Tabelle), wie die von Samuel<sup>11)</sup> und uns<sup>1)</sup> zur Synthese von **2** herangezogene Reaktion von Ammoniumpolysulfid unbekannter Zusammensetzung mit **1** in Wasser bzw. wäßrigem Aceton zeigt. Auch der erst kürzlich als Pentasulfid-Chelat erkannte<sup>2)</sup> Komplex  $(\text{NH}_4)_2\text{[PtS}_{15}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde gleichfalls in einer stöchiometrisch unspezifischen Reaktion aus

<sup>10)</sup> G. Schwarzenbach und A. Fischer, Helv. chim. Acta **43**, 1365 (1960).

<sup>11)</sup> E. Samuel, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3548.

„gelbem Schwefelammon“ gewonnen<sup>12)</sup>. Als präparativ ergiebigste Methode zur Darstellung von **2** fanden wir die Reaktion von **1** mit Ammoniumpentasulfid definierter Kettenlänge<sup>13)</sup> in wäßrig-äthanolischem Aceton.

In einer weiteren Umsetzung versuchten wir, ausgehend von **1** und Piperidiniumheptasulfid<sup>14)</sup> unter Vermeidung von Disproportionierung und Äquilibration der Heptasulfidkette in Benzol unter Luft- und Wasserausschluß zum Titana-cyclooctaschwefel  $(C_5H_5)_2TiS_7$  zu gelangen, der als  $S_8$ -Derivat relativ gute Bildungschancen haben sollte. Auch in diesem Falle ergab die nichtwäßrige Aufarbeitung jedoch reines **2**.

Während bei niedermolekularen reinen Schwefelringen mittlerweile u. a. Sechs-, Sieben-<sup>15)</sup> und Achtringe bekannt sind, gelang also beim Titana-cyclopolyschwefel  $(C_5H_5)_2TiS_n$  bislang nur<sup>9)</sup> die Darstellung des  $TiS_5$ -Sechsrings **2** als offensichtlich stabilster Verbindung dieser Art. Angesichts der allgemeinen Stabilität von Metall-Sechsring-Chelaten wird damit zugleich der Chelat-Charakter von **2** und verwandten Polychalkogenid-Komplexen<sup>2,5)</sup> unterstrichen.

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt sind wir für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln und für wertvolle Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Herrn A. Wirl danken wir für experimentelle Mitarbeit.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Allgemeines

Sämtliche Reaktionen mit Polysulfiden werden unter Stickstoff durchgeführt. Wasser wird vor der Verwendung als Lösungsmittel ausgekocht und mit Stickstoff gesättigt. Bei der weiteren Aufarbeitung des luftstabilen **2** kann auf Stickstoffschutz verzichtet werden.

Bezüglich der *Analysenmethoden* wird auf l. c.<sup>1)</sup> verwiesen. *Molekulargewichte* wurden in Benzol teils kryoskopisch, teils osmometrisch bestimmt. *Schmelzpunkts-Bestimmungen* erfolgten an zweimal umkristallisierten Proben mit einem Kofler-Heiztischmikroskop. Die für **2** erhaltenen unkorrigierten Werte schwanken je nach Reinheitsgrad zwischen 196 und 202°; bester Wert 201–202°.

### 2. Umsetzungen mit Natriumpolysulfiden

a) *In wäßrigem Aceton*: Aus 0.18 g (8 mg-Atom) Natrium und der berechneten Menge Schwefel werden nach l. c.<sup>6)</sup> in 50 ccm flüss. Ammoniak jeweils 4 mMol (Einzelaten siehe Tab.) des betreffenden *Polysulfids* hergestellt. Nach Abblasen des Ammoniaks mit Stickstoff und Aufnehmen des Rückstandes in 30 ccm Wasser werden bei Raumtemp. unter Rühren 1.0 g (4 mMol)  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (**1**) in 50 ccm Aceton zugetropft. Der dunkelrote feinkristalline Niederschlag wird nach 1stdg. Rühren abfiltriert, im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet und dreimal mit je 30 ccm reinem siedendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Aus den heiß filtrierten, vereinigten und i. Vak. auf 10–20 ccm eingengten Lösungen kristallisiert *Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid* (**2**) bei  $-40^\circ$  in dunkelroten Säulen.

Bei den niederen Polysulfiden ( $n = 2-4$ ) läßt sich aus dem in Schwefelkohlenstoff ungelösten Rückstand durch Heißextraktion mit Chloroform ein Teil der Gleichung (3)–(5)

<sup>12)</sup> K. A. Hofmann und F. Höchtlen, Ber. dtsh. chem. Ges. **36**, 3090 (1903).

<sup>13)</sup> H. Mills und P. L. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1928**, 2326.

<sup>14)</sup> H. Krebs, E. F. Weber und H. Balters, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 147 (1954).

<sup>15)</sup> M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf und E. Wilhelm, Angew. Chem. **80**, 660 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 632 (1968).

entsprechenden Menge von **1** zurückgewinnen. In diesen Fällen erhöhen sich die in der Tab. angegebenen Ausbeuten an **2** prozentual, wenn sie unter Zugrundelegung der Gleichungen (3)–(5) auf das eingesetzte Polysulfid bezogen werden.

b) In *äthanolischem Aceton*: 2.4 g (9.65 mMol) **1** werden in 100 ccm Aceton genau nach der in l.c.<sup>8)</sup> mitgeteilten Vorschrift mit einem schwachen Überschuß von *Natriumtrisulfid* bzw. *-tetrasulfid* in 100 ccm absol. Äthanol umgesetzt. Die in der vorgeschriebenen Weise isolierten und aus Benzol umkristallisierten dunkelroten Kristalle werden aufgrund ihrer analytischen und spektroskopischen Eigenschaften (Tab.; außerdem Übereinstimmung der IR-Spektren mit authent. Spektrum<sup>1)</sup> von **2**; Misch-Schmp. mit **2** ohne Depression) als **2** erkannt.

Die bei diesen Umsetzungen abfiltrierten Reaktionsfällungen enthalten nach unserer Erfahrung größere Mengen **2**, die durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff rein erhalten werden können, bei den Ausbeute-Angaben der Tabelle jedoch nicht berücksichtigt wurden.

### 3. Umsetzungen mit Ammoniumpolysulfiden

a) Die Umsetzung von *Ammoniumpolysulfid* unbekannter Zusammensetzung in etwa fünffachem Überschuß mit 1.0 g (4 mMol) **1** erfolgte in der bereits beschriebenen<sup>1)</sup> Weise.

b) Man läßt 10 ccm einer wäßr.-äthanol. (1:1) Lösung von *Ammoniumpentasulfid*<sup>13)</sup> (etwa 20 mMol) bei Raumtemp. unter starkem Rühren rasch zu 1.0 g (4 mMol) **1** in 50 ccm Aceton laufen. Der dunkelrote kristalline Niederschlag wird abgesaugt, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

c) 1.59 g (4 mMol) *Piperidiniumheptasulfid*<sup>14)</sup> werden in 30 ccm absol. Benzol suspendiert und bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise mit 1.0 g (4 mMol) **1** in 50 ccm absol. Benzol versetzt. Die abfiltrierte Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

### 4. Aufnahme der Spektren

Die an KBr-Preßlingen im Bereich von 400–4000/cm (Perkin-Elmer Modell 337) aufgenommenen *IR-Spektren* von **2** stimmen mit dem authent. Spektrum<sup>1)</sup> überein. Die an gesättigten Schwefelkohlenstoff-Lösungen von **2** gegen TMS als äußeren Standard (Varian A 60) erhaltenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab.) zeigen gleichfalls übereinstimmend mit dem ursprünglichen Spektrum<sup>1)</sup> zwei intensitätsgleiche Signale mit innerhalb der Meßgenauigkeit konstantem Abstand  $\Delta\tau$ . Unter Annahme des Vorliegens von Sesselkonformationen des  $\text{TiS}_5$ -Sechsrings wird dabei das bei höherem Feld erscheinende Signal  $\tau_a(\text{C}_5\text{H}_5)$  versuchsweise den durch einen  $\text{TiS}_5$ -Ringstrom stärker abgeschirmten Protonen des axialständigen,  $\tau_e(\text{C}_5\text{H}_5)$  dagegen den Protonen des äquatorialständigen Cyclopentadienylrings zugeordnet.

[448/68]