

Hartmut Köpf

Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, II¹⁾

Bildung von Titana-cyclohexaschwefel aus Chlorsulfanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 16. Oktober 1968)



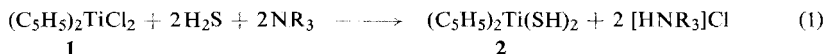
Das aus $(C_5H_5)_2TiCl_2$ (**1**) und H_2S zugängliche $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ (**2**) reagiert in Gegenwart von Pyridin nicht nur mit S_3Cl_2 , sondern überraschenderweise und entgegen anderslautenden Literaturangaben auch mit S_2Cl_2 und SCl_2 unter Bildung des Titana-cyclohexaschwefels $(C_5H_5)_2TiS_5$ (**5**). Die Reaktion von **2** mit elementarem Jod führt ebenfalls zu **5**.



Von salzartigen Polysulfiden unterschiedlicher Kettenlänge ausgehende Synthesversuche¹⁾ cyclischer Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-polysulfide ergaben das Pentasulfid $(C_5H_5)_2TiS_5$ ²⁾ als einziges Produkt. Dies konnte bei Reaktionen in wäßrigen Systemen auf Disproportionierungen bzw. Äquilibrierungen der Polysulfidketten zu Pentasulfid-Ionen zurückgeführt werden, ließ sich aber bei der in absolutem Benzol heterogen durchgeführten Umsetzung eines Heptasulfids nur durch Annahme einer besonders hohen Stabilität und bevorzugten Bildungstendenz des TiS_5 -Sechsrings erklären¹⁾.

Im Zusammenhang mit dem daraus abgeleiteten Chelatcharakter solcher Verbindungen war es von Interesse, die kürzlich behauptete³⁾ Existenzfähigkeit analoger Titan-Schwefel-Ringe der gleichfalls typischen Chelat-Ringgrößen fünf und vier, deren Bildung aus Polysulfiden wir nicht bestätigen können¹⁾, durch gezielte Synthese nachzuprüfen.

Als Ausgangsprodukt hierfür bietet sich das aus **1** und Schwefelwasserstoff in Gegenwart tertiärer Amine erhältliche⁴⁾ geminale Organometalldithiol **2** an,



dessen Thiolwasserstoff sich — z.B. mit Dimethylsulfat zum Bis-methylsulfid⁴⁾ — elektrophil substituieren läßt. Die Reaktion von **2** mit Chlorsulfanen S_nCl_2 der Kettenlänge $n = 1, 2$ und 3 sollte demgemäß zu den gewünschten Ringverbindungen **3**, **4** und **5** führen⁵⁾:

¹⁾ I. Mitteil.: H. Köpf und B. Block, Chem. Ber. 102, 1504 (1969), vorstehend.

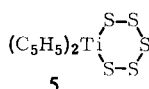
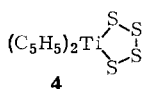
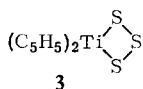
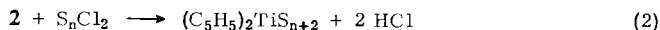
²⁾ H. Köpf, B. Block und M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).

³⁾ R. Ralea, C. Ungureanu und Ş. Cihodaru, Rev. roum. Chim. 12, 861 (1967).

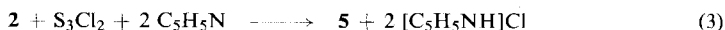
⁴⁾ H. Köpf und M. Schmidt, Angew. Chem. 77, 965 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 953 (1965).

⁵⁾ Durch Verwendung von Methandithiol anstelle von **2** wurde in einer analogen Reaktion kürzlich Pentathian erstmals dargestellt⁶⁾.

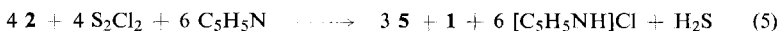
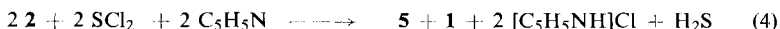
⁶⁾ F. Fehér, B. Degen und B. Söhngen, Angew. Chem. 80, 320 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 301 (1968).



Tatsächlich erhielten wir beim Zutropfen einer pyridinhaltigen Acetonlösung von **2** zu Dichlortrisulfan in Aceton das erwartete **5** in dunkelroten Kristallen vom Schmp. 201—202°:

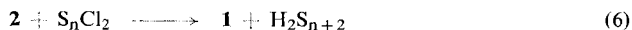


Dagegen zeigte eine genaue Untersuchung der von *Ralea* und Mitarbb.³⁾ unter ähnlichen Bedingungen erstmals durchgeführten entsprechenden Umsetzungen von Dichlorsulfan und Dichlordisulfan, daß hierbei nicht die vom Syntheseweg nahegelegten Verbindungen **3** und **4** entstehen. Vielmehr ergab die Nacharbeitung der in l.c.³⁾ angegebenen Vorschriften einen Reaktionsverlauf nach folgenden Bruttogleichungen:



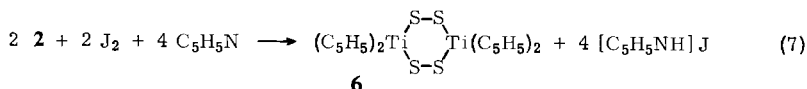
Bei den in l.c.³⁾ für **3** und **4** angesehenen dunkelroten, bei 205—210° bzw. 185—190° unter Zersetzung schmelzenden kristallinen Substanzen handelt es sich in Wirklichkeit um **5**, dessen Reinigung mit den dort angegebenen Methoden nicht einwandfrei gelingt. Nach Umkristallisieren dieser Produkte aus Schwefelkohlenstoff liegt dagegen jeweils analysenreines (Tab.) **5** vor, das bei 201—202° schmilzt und das für **5** charakteristische^{2,7)} ¹H-NMR- (τ -Werte der Tab.) und IR-Spektrum aufweist.

Auch in Abwesenheit von Pyridin ließ sich Gleichung (2) für $n = 1$ und 2 nicht verwirklichen. Mit Dichlordisulfan beispielsweise reagiert **2** in Methylenchlorid spontan unter Rückbildung von **1**:

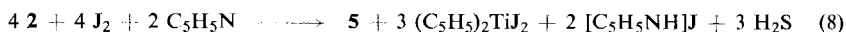


Reaktion (6) wird im Hinblick auf eine Isolierung der Sulfankomponente z. Zt. weiter untersucht.

Ergänzend sei vermerkt, daß beim Nacharbeiten eines Versuches³⁾ zur cyclisierenden Oxydation von **2** mit Jod in Gegenwart von Pyridin weder der nach



erwartete 1,4-Dititana-cyclohexaschwefel **6** noch das in l.c.³⁾ beschriebene Derivat des dreiwertigen Titans, sondern nach der Bruttogleichung



wiederum **5** in geringer Ausbeute isoliert wurde.

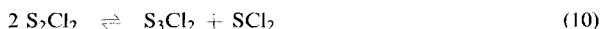
⁷⁾ Vgl. aber Fußnote⁷⁾ in l.c.¹⁾.

Darstellung und Charakterisierung von Di- π -cyclopentadienyl-titan(IV)-pentasulfid (**5**)

Reagens	g (mMol)	Reinausb. g (%) ^{a)}	$\tau_a(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\tau_c(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\Delta\tau$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_5\text{Ti}^{b)}$				Mol.- Gew.
						C	H	S	Ti	
						Ber. 35.49	2.98	47.37	14.15	338.4
S_2Cl_2	1.34 (8)	1.82 (67)	3.90	3.58	0.32	Gef. 35.32	3.11	47.84	13.86	325
$\text{S}_2\text{Cl}_2^c)$	1.65 (12)	1.41 (52)	3.86	3.54	0.32	Gef. 34.88	2.74	47.06	14.35	347
$\text{SCl}_2^c)$	1.23 (12)	0.84 (31)	3.87	3.56	0.31	Gef. 36.05	3.09	47.36	14.67	331
$\text{J}_2^c)$	1.00 (4)	0.25 (9)	3.88	3.57	0.31	Gef. 34.33	2.78	46.74	13.23	320

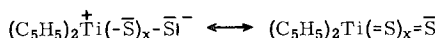
^{a)} Nach Umkristallisieren aus CS_2 , bez. auf eingesetztes **1**. ^{b)} Zum Vergleich **4**: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_4\text{Ti}$ (306.3) Ber. C.39.21 H 3.29 S 41.87 Ti 15.64; **3**: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Ti}$ (274.3) Ber. C.43.79 H 3.67 S 35.07 Ti 17.46. ^{c)} Nacharbeitung von 1. c.³⁾

Offenbar spielt für den zunächst überraschenden Verlauf der Reaktionen (4), (5) und (8) die besondere Bildungstendenz des stabilen TiS_5 -Sechsrings eine entscheidende Rolle. Im Falle von (4) und (5) können dabei basekatalysierte Disproportionierungsgleichgewichte wie (9)⁸⁾ und (10)

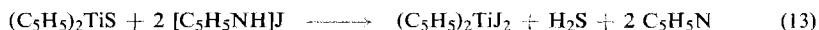
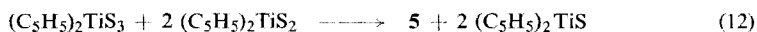
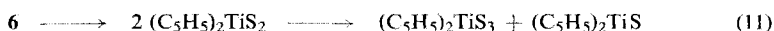


für das Vorhandensein von Dichlortrisulfan im Reaktionsgemisch sorgen und so eine teilweise Umsetzung nach (3) ermöglichen.

Die selektive Bildung von **5** aus **2** und so verschiedenartigen Reaktionspartnern wie Chlorsulfanen, Jod oder elementarem Schwefel²⁾ ebenso wie aus **1** und intakten Heptasulfidketten¹⁾ legt jedoch die Vermutung nahe, daß allen derartigen Reaktionen ein gemeinsames mechanistisches Prinzip zugrundeliegt. Als solches kommt das intermediäre Auftreten der ylidartigen Strukturen⁹⁾



in Betracht, die man sich aus den instabilen Ringen **3** ($x = 2$), **4** ($x = 3$) und **6** ($x = 1$) durch Ringöffnung entstanden denken kann. Diese titanhaltigen Zwischenstufen könnten sodann als Matrizen für den Auf- und Abbau von Schwefelketten so lange gegenseitig Schwefel austauschen, bis einerseits von der Fünferkette ($x = 4$) aus der Ringschluß zu **5** erfolgt und andererseits das schließlich verbleibende $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}$ zu den Nebenprodukten **1** bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiJ}_2$ und Schwefelwasserstoff abgebaut wird. Ein Beispiel zeigt die Reaktionsfolge (11)–(13), die zusammen mit Gleichung (7) die Summengleichung (8) ergibt:



Herrn Prof. Dr. Max Schmidt sei an dieser Stelle für anregende Diskussionen und für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln herzlich gedankt.

⁸⁾ G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 336 ff. Stuttgart 1960.

⁹⁾ Für eine Wechselwirkung mit Elektronen der Schwefelkette im Sinne der formulierten Mesomerie stehen am $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{i+}$ -Zentrum drei in einer Ebene liegende leere Orbitale (Ψ_{+y} , Ψ_0 und Ψ_{-y})¹⁰⁾ zur Verfügung.

¹⁰⁾ C. J. Ballhausen und J. P. Dahl, Acta chem. scand. **15**, 1333 (1961).

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Alle Reaktionen werden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Pyridin wird über festem KOH, Aceton über P_2O_5 entwässert und Schwefelwasserstoff mit $CaCl_2$ getrocknet. Zum Umkristallisieren von **5** und als Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wird analysenreiner Schwefelkohlenstoff des Handels verwendet. Die Reinigung der käuflichen Chlorsulfane SCl_2 und S_2Cl_2 unmittelbar vor der Anwendung erfolgt ebenso wie die Darstellung von S_3Cl_2 nach bekannten Verfahren⁸⁾.

Für die *Analysenmethoden*, die *Molekulargewichts-* und *Schmelzpunkts-Bestimmungen* und die *Aufnahme der Spektren* gelten die Anmerkungen in I.c.¹⁾ sinngemäß.

Sämtliche erhaltenen Proben von **5** wurden durch vollständige Elementaranalyse (Tab.), durch den Schmp. von 201–202° und durch Vergleich der 1H -NMR- (τ -Werte der Tab.) und IR-Spektren mit authent. Spektren²⁾ identifiziert.

2. *Reaktion von Dichlortrisulfan mit 2 zum Di- π -cyclopentadienyl-titana-cyclohexaschwefel (5)*: Durch einstdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur in eine Mischung von 2.0 g (8 mMol) **1**, 50 ccm Aceton und 1.27 g (16 mMol) Pyridin wird eine rotbraune Lösung von **2** hergestellt, die nach dem Austreiben von überschüss. Schwefelwasserstoff mit Stickstoff mit weiteren 1.27 g (16 mMol) Pyridin versetzt und sodann unter Rühren und Eiskühlung zu 1.34 g (8 mMol) frisch dargestelltem Dichlortrisulfan in 50 ccm Aceton getropft wird. Durch diese Arbeitsweise wird eine vorherige Zersetzung des baseempfindlichen Chlorsulfans durch Pyridin vermieden. Nach einstdg. Reaktionsdauer wird i.Vak. zur Trockne eingedampft, mit Wasser das Pyridiniumchlorid ausgezogen und der Rückstand nach Vakuumtrocknen mehrfach mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt. Aus den heiß filtrierten, vereinigten und i.Vak. eingegengten Lösungen kristallisieren 1.82 g (67%) **5** bei –40° in dunkelroten Säulen vom Schmp. 201–202°.

3. *Reaktionen von Dichlordisulfan, Dichlorsulfan und Jod mit 2*: Die aus 2.0 g (8 mMol) **1**, Schwefelwasserstoff und Pyridin in Aceton erhaltenen Lösungen von **2** werden unter Einhaltung der Versuchsvorschriften von I.c.³⁾ mit den Chlorsulfanen bzw. Jod umgesetzt (bez. auf die Gleichungen (4), (5) und (7) liegt dabei Pyridin in etwa 30fachem und das Chlorsulfan in 0.5fachem Überschuß, Jod dagegen nur in der Hälfte der berechneten Menge vor). Während der Reaktion wird Schwefelwasserstoff-Entwicklung beobachtet. Die aus den Reaktionslösungen in der vorgeschriebenen Weise isolierten dunkelroten Substanzen ergeben schwankende, weder für **5** noch für **3**, **4** bzw. **6** zutreffende Analysenwerte, zeigen jedoch in von Ungelöstem abfiltrierter Schwefelkohlenstofflösung bereits das NMR-Spektrum von **5**. Durch Umkristallisieren der Produkte aus Schwefelkohlenstoff wird reines **5** erhalten (Tab.). Die Nebenprodukte **1** (Schmp. 287–291°) bzw. $(C_5H_5)_2TiJ_2$ (Schmp. unter Zers. 316–322°) werden durch Extraktion der vereinigten Reaktions- und Umkristallisationsrückstände mit Chloroform bzw. Toluol isoliert.