

Notizen / Notes

Schwefelverbindungen, 143¹⁾Synthese und Charakterisierung der neuen bicyclischen Schwefel-Kohlenstoff-Verbindungen C₆H₈S₈, C₄H₄S₇ und C₄H₄S₈²⁾

Ursula Westphal und Ralf Steudel*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Eingegangen am 30. März 1991

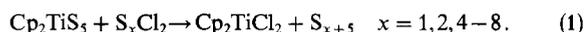
Key Words: Sulfur-carbon compounds, bicyclic / Titanocene chelate complexes

Sulfur Compounds, 143¹⁾. – Synthesis and Characterisation of the New Bicyclic Sulfur-Carbon Compounds C₆H₈S₈, C₄H₄S₇, and C₄H₄S₈

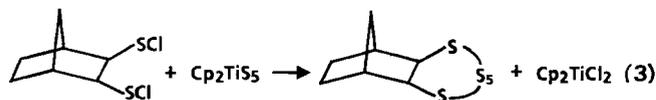
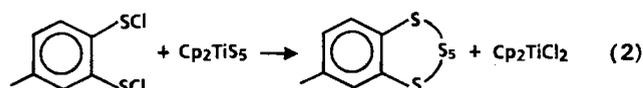
The reaction of Cp₂Ti₂C₂S₄ (**1**) with two equivalents of the bissulfenyl chloride 1,2-C₂H₄(SCL)₂ affords the new bicyclic compound C₆H₈S₈ (**2**). Treatment of **1** with one equivalent of S_xCl₂ (x = 1, 2) results in Cp₂TiC₂S₅ (**3**) and Cp₂TiC₂S₆ (**4**),

respectively, which on reaction with 1,2-C₂H₄(SCL)₂ give the asymmetric bicyclic polysulfides C₄H₄S₇ (**5**) and C₄H₄S₈ (**6**), respectively.

Zur Synthese schwefelreicher Verbindungen hat sich Titanocen-pentasulfid Cp₂TiS₅ (Cp = η⁵-C₅H₅) als Schwefeltransferreagenz bewährt. Durch Reaktion mit Chlorsulfanen S_xCl₂ oder organischen Bissulfenylchloriden Cl-S-C_xH_y-S-Cl können unter milden Bedingungen fünf Schwefelatome übertragen und dabei zwei neue Schwefel-Schwefel-Bindungen geknüpft werden. Auf diese Weise wurden viele neue Schwefelcyclen synthetisiert^{3–8)}.

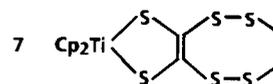
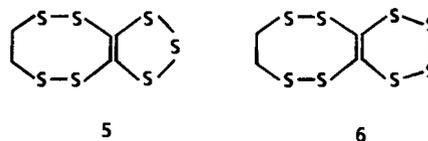
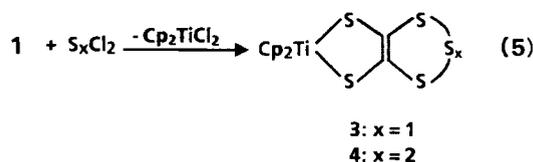
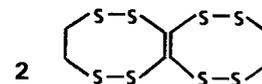
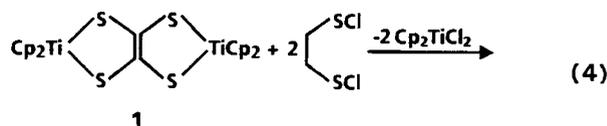


Die Reaktion von Cp₂TiS₅ mit verschiedenen Bissulfenylchloriden führte zu neuartigen cyclischen Polysulfiden (Gl. 2, 3)^{9,10)}.



Nach dem gleichen Prinzip konnten wir durch Einsatz eines Titanocen-Zweikernkomplexes, der das Tetrathiolat-Anion¹¹⁾ enthält, neue bicyclische ungesättigte Polysulfide synthetisieren, die auf anderem Wege kaum zugänglich wären. 2,3,6,7,9,10,13,14-Octathia-bicyclo[6.6.0]tetradec-1(8)-en (**2**) wurde nach Gleichung (4) hergestellt.

Modifizierung einer Ringhälfte ist durch Isolierung der Zwischenprodukte **3** bzw. **4** bei der Umsetzung mit einfachen Chlorsulfanen möglich¹²⁾. Nachfolgende Reaktion von **3** bzw. **4** mit 1,2-C₂H₄(SCL)₂ ergab die Verbindungen **5** (C₄H₄S₇) und **6** (C₄H₄S₈). Alle Reaktionen wurden durch Reversed-Phase-HPLC mit UV-Detektion verfolgt, um den optimalen Reaktionsverlauf zu überprüfen. Dabei wurde das in Reaktion (4) vermutete Zwischenprodukt **7** nicht beobachtet, da es wahrscheinlich schneller weiterreagiert, als es gebildet wird. Da die HPLC-Messungen auf unterschiedlichen Anlagen bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten durchgeführt wurden, bietet



sich zum Vergleich der Retentionszeiten von **2**, **5** und **6** die Verwendung von Retentionsindizes (RS)¹³⁾ an, die von der Apparatur unabhängig sind und die durch Vergleich mit den Retentionszeiten von Referenzsubstanzen berechnet werden. Die folgenden RS-Werte sind auf die Schwefelhomocyclen S₆–S₁₀ als Referenzverbindungen bezogen:

	2	5	6
RS-Werte	596	709	742

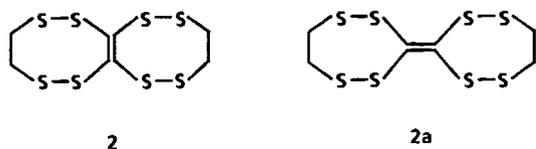
Man erkennt, daß die höhere Anzahl von C–S Bindungen durch deren Polarität¹⁴⁾ bei **2** eine deutlich geringere Retentionszeit als bei **5** und **6** bewirkt. Das Hinzukommen eines weiteren Schwefelatoms bei **6** bewirkt wiederum ein Ansteigen der Retentionszeit gegenüber **5**.

Die Verbindungen **2–6** wurden durch Gelfiltrationschromatographie vom Nebenprodukt Cp_2TiCl_2 abgetrennt. **2**, **5** und **6** sind an der Luft stabil, zersetzen sich aber im Licht. **2** ist ein blaßgelber, fast farbloser Feststoff, der bei Raumtemperatur stabil ist. **2** ist in chlorierten und unpolaren Lösungsmitteln und in CS_2 mäßig löslich. DSC-Messungen an **2** ergaben eine exotherme Umwandlung bei 113.9°C , die auf eine Polymerisation hindeutet. Eine endotherme Umwandlung erfolgte bei 144.5°C . Eine optische Veränderung der Verbindung war erst bei 204°C zu beobachten. Dabei bildete sich unter Sublimation von S_8 ein schwarzes C,S-haltiges Polymer. Das im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtete Singulett bei $\delta = 3.35$ liegt im Bereich der chemischen Verschiebung von Protonen anderer schwefelreicher Methylensulfide¹⁰⁾. Im Massenspektrum zeigte **2** unter EI-Bedingungen einen Molekülpeak und typische Fragmente, wobei der Basispeak dem Fragment $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3^+$ zugeordnet werden kann. Dieses Fragment tritt auch bei anderen Methylensulfiden als Basispeak auf¹⁰⁾.

Die Komplexe **3** und **4** wurden schon früher durch MS, $^1\text{H-NMR}$ und UV-Spektren eindeutig charakterisiert¹²⁾.

5 und **6** sind blaßgelbe, bei 20°C feste Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur in Lösung und im festen Zustand langsam zersetzen. Im festen Zustand sind sie bei -20°C über Wochen stabil. Einfall von diffusem Tageslicht auf Lösungen von **5** und **6** in CH_2Cl_2 induziert schnelle Zersetzung zu einem gelben, vollständig unlöslichen Polymer. In chlorierten Lösungsmitteln und CS_2 sind beide Verbindungen mäßig löslich, in reinen Kohlenwasserstoffen, THF und Aceton nahezu unlöslich. Verbindung **5** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein sehr breites Singulett bei $\delta = 3.32$, **6** ein scharfes Singulett bei $\delta = 3.56$. Unter EI-Bedingungen konnten im Massenspektrum für **5** und **6** keine Molekülpeaks beobachtet werden. Für **6** zeigten sich aber die typischen Fragment-Ionen $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2^+$, CH_2S_2^+ und S_2^+ .

Aufgrund der sehr mäßigen Löslichkeit von **2**, **5** und **6** gelang es bisher nicht, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Während die Strukturen von **5** und **6** durch den Reaktionsverlauf und die spektroskopischen Daten als gesichert angesehen werden können, ist für Verbindung **2** ein Isomer **2a** denkbar.



Unserer Vorstellung nach ist Struktur **2a** unwahrscheinlich, da schon frühere Versuche¹⁵⁾ gezeigt haben, daß Zweikerntitanocenkomplexe mit SCl_2 - und SeCl_2 -Verbindungen in zwei Schritten reagieren, wobei zuerst eine Cp_2Ti -Gruppe als Titanocendichlorid abgespalten wird. **2a** müßte demgegenüber durch gleichzeitigen Angriff des Bissulfenylchlorids an beiden Cp_2Ti -Gruppen entstehen. Auch die UV-Spektren geben im Vergleich zu denen von **5** und **6** keinen Hinweis auf das Vorliegen einer exocyclischen Doppelbindung wie in **2a**.

Zu einem gewissen Grade sind die hier erstmals beschriebenen Polysulfide **2**, **5** und **6** strukturell verwandt mit den Kohlenstoff-sulfiden C_2S_8 ¹²⁾ und C_3S_8 ¹⁶⁾, die ebenfalls eine zentrale $\text{S}_2\text{C}=\text{CS}_2$ -Gruppe enthalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und der Technischen Universität Berlin (FIP-Programm) für die Unterstützung mit Sachmitteln, sowie Herrn S. Förster für die Herstellung von 1,2-Ethan-bissulfenylchlorid, Herrn M. Pridöhl für die DSC-Messungen und Herrn J. Albertsen für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

HPLC-Untersuchungen: Flüssigkeitschromatograph (Varian 5000) mit Mikroprozessorsteuerung in Verbindung mit einem Valco-Schleifeninjektor (10 μl), GAT LCD 501 UV-Detektor (254 nm), Schreiber und Hewlett-Packard-Integrator (3396 A). Die chromatographische Trennung erfolgte über eine Waters-Radial-Pak-Säule (Länge 10 cm, Innendurchmesser 8 mm, Octadecylsilan als stationäre Phase, 10 μm Teilchendurchmesser) und Methanol (über MgSO_4 destilliert und entgast) als Eluens. – UV: Direkte HPLC-Kopplung mit einem Waters-990-Dioden-Array-Detektor (512 Dioden, Wellenlängenbereich 190–800 nm) mit NEC-Datenverarbeitungsstation gemessen. Durch diese Meßmethode ist es nicht möglich, Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Signale anzugeben. – Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktsapparatur. – MS: Varian MAT 311 (EI, 70 eV). – DSC-Messungen: Perkin-Elmer DSC-7. – $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP80, interner Standard TMS.

Alle Umsetzungen wurden unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. CH_2Cl_2 wurde mit P_2O_{10} getrocknet und frisch abdestilliert, THF mit KOH getrocknet und über Na-Draht destilliert. SCl_2 und S_2Cl_2 wurden nach Literaturvorschriften¹⁷⁾ gereinigt. 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCl}_2)_2$ wurde aus dem entsprechenden Sulfan mit Sulfurylchlorid hergestellt¹⁸⁾.

Der Komplex **1** wurde nach Harris et al.¹¹⁾ aus Dicarboxyltitanocen mit CS_2 im Überschuß dargestellt. Das Dicarboxyltitanocen wurde nach Sikora et al.¹⁹⁾ aus Titanocendichlorid (Merck) mit aktiviertem Magnesium (HgCl_2) und Kohlenmonoxid in THF erhalten.

Darstellung der Komplexe 3 und 4: Eine Lösung von SCl_2 bzw. S_2Cl_2 in CH_2Cl_2 wurde zu einer verdünnten Lösung (ca. 1 mg/ml) von **1** in CH_2Cl_2 getropft, die Reaktionslösung wurde i. Vak. eingengt und **3** bzw. **4** durch langsame Gelchromatographie isoliert¹²⁾ (Säule 100 cm \times 2.5 cm, stationäre Phase Bio Beads SX 4, Eluens CH_2Cl_2 , Fließgeschwindigkeit 15 ml/h).

Darstellung von 2: Zu 106 mg **1** in 70 ml CH_2Cl_2 wurden bei 5°C in 30 min 68 mg 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCl}_2)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 getropft, wobei sich die Farbe der Lösung von violett nach gelbrot veränderte. Die vollständige Umsetzung wurde durch HPLC-Analyse überprüft. Nach Einengen der Reaktionslösung i. Vak. auf ca. 20 ml wurde zur Abtrennung des gebildeten Cp_2TiCl_2 eine Gelchromatographie durchgeführt (Dimensionen und Phasen s.o., Fließgeschwindigkeit 120 ml/h). Nach ca. 3 h wurde hinter einer roten Lösungsmittelfront (Cp_2TiCl_2) das farblose, HPLC-reine Produkt eluiert. Die Ausbeuten betragen zwischen 30 und 40%. – UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 210$ nm, 312. – $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 3.35$ (s, br). – MS (70 eV): m/z (%) = 336 (28) [M^+], 212 (44) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3^+$], 124 (100) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2^+$], 92 (41) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2^+$], 60 (55) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}^+$]. – DSC: exothermer Umwandlungspunkt 113.9°C , endothermer Umwandlungspunkt 144.5°C , Zers.-P. 204°C .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_8$ (336.6) Ber. C 21.40 H 2.39 Gef. C 21.81 H 2.35

Darstellung von 5 und 6: Analog zu **2** aus **3** und **4**, Ausbeuten bei 20%. Die Schmelzpunkte beider Verbindungen waren wegen Zersetzung im Licht sehr uneinheitlich.

5: UV (Methanol): λ_{\max} = 232 nm, 306. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.32 (s, br).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_7$ (276.5) Ber. C 17.37 H 1.45 Gef. C 17.46 H 1.39

6: UV (Methanol): λ_{\max} = 228 nm, 305. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.56 s. — MS (70 eV): m/z (%) = 124 (100) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3^+$], 92 (24) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2^+$], 88 (64) [CH_2S_2^+], 64 (51) [S_2^+].

$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_8$ (308.6) Ber. C 15.57 H 1.31 Gef. C 16.58 H 1.55

CAS-Registry-Nummern

1: 109242-42-4 / 2: 134736-86-0 / 3: 129484-93-1 / 4: 129484-94-2 / 5: 134736-87-1 / 6: 134736-88-2 / 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SCl})_2$: 24127-98-8 / SCl_2 : 10545-99-0 / S_2Cl_2 : 10025-67-9

¹⁾ 142. Mitteilung: J. Pickardt, M. Kustos, R. Steudel, *Acta Crystallogr., Sect. C*, Manuskript eingereicht.

²⁾ Diese Ergebnisse wurden bereits als Poster auf dem „14th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur“ in Lodz vom 2.–7. September 1990 vorgestellt.

³⁾ M. Schmidt, *Angew. Chem.* **85** (1973) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 445.

⁴⁾ M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, *Angew. Chem.* **80** (1968) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 660.

⁵⁾ R. Steudel, *Top. Curr. Chem.* **102** (1982) 149.

⁶⁾ R. Steudel, J. Steidel, T. Sandow, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 958.

⁷⁾ R. Steudel, R. Strauss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1775.

⁸⁾ R. Strauss, R. Steudel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1151.

⁹⁾ R. Steudel, M. Kustos, *Phosphorus Sulfur Silicon*, im Druck.

¹⁰⁾ R. Steudel, S. Förster, J. Albertsen, *Chem. Ber.*, im Druck.

¹¹⁾ H. A. Harris, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4739.

¹²⁾ R. Steudel, U. Westphal, *J. Organomet. Chem.* **388** (1990) 89.

¹³⁾ R. Steudel, E.-M. Strauss, D. Jensen, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1990) 1282.

¹⁴⁾ R. Steudel, E.-M. Strauss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 719.

¹⁵⁾ R. Steudel, D. Jensen, M. Papavassiliou, *Phosphorus Sulfur Silicon* **41** (1989) 349.

¹⁶⁾ X. Yang, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3465.

¹⁷⁾ F. Fehér in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer Hrsg.), 3. Auflage, Bd. 1, S. 380, Kapitel 6 (Schwefel, Selen, Tellur), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.

¹⁸⁾ W. H. Müller, M. Dines, *J. Heterocycl. Chem.* **6** (1969) 627.

¹⁹⁾ D. J. Sikora, K. J. Moriarty, M. D. Rausch, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 149.

[147/91]