

## ISOLIERUNG UND STRUKTUR EINES $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}$ -KOMPLEXES MIT DEM DIANION DES BIS(ETHOXYTHIOPHOSPHORSÄURE)DISULFIDS ALS CHELATLIGAND: $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$

ULF THEWALT\*, SIMONE KLIMA,

*Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)*

und HELMUT G. ALT

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. September 1986)

### Summary

Ethanolysis of  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in the presence of  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  and some  $\text{H}_2\text{O}$  produces the red air-stable complex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$  (A) in which the dianion of bis(ethoxythiophosphoric acid)-disulfide acts as chelating ligand, bonded via two oxygen atoms to Ti. The molecular structure of A has been determined by X-ray diffraction. A crystallizes in the orthorhombic space group  $Pca2_1$  with  $a$  15.559(4),  $b$  9.622(3),  $c$  14.326(4) Å and  $Z = 4$ .

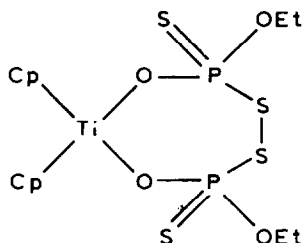
### Zusammenfassung

Bei der Ethanolyse von  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in Anwesenheit von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  und wenig Wasser bildet sich der luftstabile rote Komplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$  (A). Der über zwei O-Atome am Ti gebundene Chelatligand in A ist das Dianion des Bis(ethoxythiophosphorsäure)disulfids. Die Molekülstruktur von A wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. A kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit  $a$  15.559(4),  $b$  9.622(3),  $c$  14.326(4) Å und  $Z = 4$ .

### Einführung

*O,O'*-Dialkyldithiophosphorsäuren des Typs  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  sind durch die Umsetzung von  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  mit den Alkoholen ROH leicht zugänglich. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen wie Wassergehalt des Alkohols und der Temperatur können auch andere Phosphor-Schwefel-Verbindungen entstehen. Unter dem Einfluss von Oxidationsmitteln können sich aus den Dithiophosphorsäuren die entsprechenden Bis(*O,O'*-dialkylthiophosphoryl)disulfide,  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SS}(\text{S})\text{P}(\text{OR})_2$ , bilden [1].

Wir berichten im folgenden über den Chelatkomplex  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$  (A), der bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  in wasserhaltigem Ethanol bei Zutritt von Luft entsteht.



(A)

### Experimentelles und Strukturbestimmung

#### Darstellung

Zunächst lässt man 0.44 g  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (1 mmol) 30 min mit 30 ml siedendem, wasserhaltigem Ethanol reagieren. Dann gibt man 0.50 g  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (2 mmol) zu der Reaktionslösung und erhitzt noch 1 h. Der Rückflusskühler ist zur Atmosphäre hin offen. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in 15 ml  $\text{CHCl}_3$  aufgenommen. Beim Eindunsten der filtrierten Lösung kristallisiert A aus; rote, luftstabile, isometrisch ausgebildete Kristalle. Umkristallisation aus Diethylether, Fp. 160–162°C. Ausbeute 0.31 g (32%).

Gef.: C, 34.63; H, 4.17.  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Ti}$  (490.38) ber.: C, 34.29; H, 4.11%. Der für die höchste Masse im Massenspektrum auftretende Peak entspricht dem unzersetzten Molekül. A ist in  $\text{CHCl}_3$ , Aceton, Ether, Tetrahydrofuran und Benzol gut löslich.

IR (KBr; Interpretation der P–O- und P–S-Banden nach [2]): P–S, 535, 645; P–O, 960, 1015 und 1135; Cp, 828, 1025, 1115, 1440 und  $3100\text{ cm}^{-1}$ . NMR-Spektren von  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$  wurden in Chloroform- $d_1$  bei 0°C aufgenommen.

#### Röntgenkristallographie

Die Röntgenmessungen erfolgten auf einem Philips-PW1100-Diffraktometer (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda$  0.71069 Å; Graphitmonochromator; 21°C). Kristallabmessungen: 0.18, 0.30, 0.30 mm. Kristalldaten: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$  (entsprechend den Auslöschungen:  $0\ k\ l$  fehlt für  $l=2n+1$ ;  $h\ 0\ l$  fehlt für  $h=2n+1$ ; die andere hiermit konsistente Raumgruppe,  $Pcam$ , trifft, wie die weiteren Rechnungen zeigten, nicht zu). Gitterkonstanten aus den  $2\theta$ -Werten von 11 Reflexen):  $a$  15.559(4),  $b$  9.622(3),  $c$  14.326(4) Å;  $Z=4$ ;  $D$ (berechnet):  $1.519\text{ g cm}^{-3}$ ;  $D$ (gemessen):  $1.52\text{ g cm}^{-3}$ . Intensitätsdaten:  $\theta/2\theta$ -Betrieb; Messbereich:  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ . 1977 unabhängige Reflexe erfasst. Lp-Korrektur, aber keine Absorptionskorrektur angebracht ( $\mu$   $8.8\text{ cm}^{-1}$ ). Die 1788 Reflexe mit  $F_o \geq 2\sigma F_o$  wurden zu den weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mit Hilfe des MULTAN-Programmes [3] und von  $\Delta F$ -Synthesen. Die H-Atome wurden ignoriert. Die Verfeinerung der Atome mit anisotropen Temperaturparametern führte zu

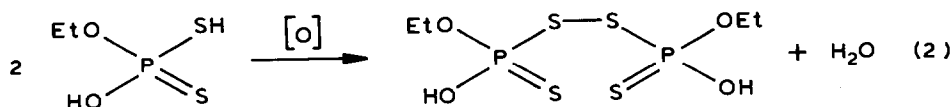
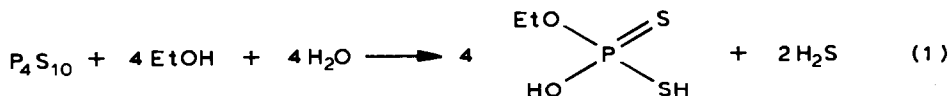
TABELLE 1  
 ATOMPARAMETER VON  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Ti(1)	0.1366(1)	0.4530(1)	0.5000(0)	0.043(1)
S(1)	0.0874(2)	0.8647(2)	0.5706(2)	0.068(1)
S(2)	0.1873(2)	0.8759(2)	0.4765(2)	0.069(1)
S(3)	-0.0950(2)	0.7187(3)	0.5922(3)	0.094(2)
S(4)	0.3659(2)	0.7283(3)	0.4316(3)	0.089(2)
P(1)	0.0004(1)	0.7258(2)	0.5076(2)	0.056(1)
P(2)	0.2739(1)	0.7222(2)	0.5214(2)	0.060(1)
O(1)	0.0485(3)	0.5932(5)	0.4842(5)	0.058(3)
O(2)	0.2242(3)	0.5907(5)	0.5365(4)	0.055(3)
O(3)	-0.0199(4)	0.7852(6)	0.4079(5)	0.072(4)
O(4)	0.2998(5)	0.7607(7)	0.6257(5)	0.082(4)
C(1)	-0.0666(8)	0.9150(11)	0.3975(10)	0.100(8)
C(2)	-0.0815(12)	0.9395(17)	0.3028(8)	0.149(14)
C(3)	0.3491(8)	0.8881(15)	0.6431(13)	0.123(11)
C(4)	0.3136(12)	0.9519(15)	0.7273(11)	0.141(13)
C(10)	0.1033(9)	0.4611(12)	0.6639(7)	0.086(8)
C(11)	0.1801(7)	0.3785(12)	0.6533(7)	0.076(6)
C(12)	0.1610(8)	0.2619(10)	0.6012(8)	0.081(7)
C(13)	0.0716(7)	0.2637(10)	0.5799(9)	0.077(6)
C(14)	0.0366(6)	0.3855(12)	0.6194(8)	0.079(6)
C(15)	0.1033(13)	0.4346(26)	0.3420(10)	0.132(14)
C(16)	0.1846(10)	0.4986(14)	0.3477(8)	0.098(9)
C(17)	0.2376(7)	0.4017(11)	0.3841(7)	0.077(6)
C(18)	0.1939(9)	0.2822(11)	0.4022(8)	0.091(8)
C(19)	0.1058(11)	0.3009(19)	0.3756(11)	0.115(11)

$R = 0.051$  und  $R_w(F) = 0.055$ . Atomparameter s. Tabelle 1 [4]. Die benutzten Formfaktorwerte für Neutralatome stammen aus [5], die Korrekturwerte aus [6].

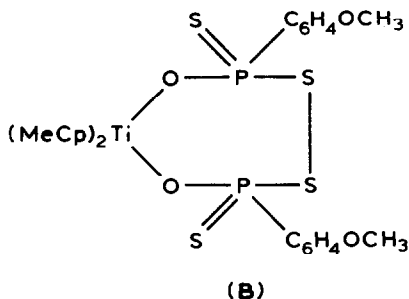
### Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung des Komplexliganden  $\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2^{2-}$  lässt sich durch die Gl. 1 bis 3 beschreiben. Die nach Gl. 1 gebildete *O*-Ethyl-Dithiophosphorsäure wird gemäss Gl. 2 durch Luftsauerstoff zum Bis(ethoxythiophosphorsäure)disulfid aufoxidiert. Diese Verbindung reagiert dann gemäss Gl. 3 mit dem  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .



Zu (1) und (2) analoge Reaktionen, die zu Alkoxyverbindungen des Typs  $(RO)_2PSSP(OR)_2$  führen, sind in grösserer Zahl bekannt [1].

Die Röntgenanalyse von A (s. unten) belegt, dass der Chelatligand über zwei O-Atome am Ti-Zentrum gebunden ist, analog dem Chelatligand der Thiophosphoryl-Verbindung B, deren Struktur kürzlich mitgeteilt wurde [7].



Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt für die beiden Cp-Ringe ein Signal bei 6.77 ppm und für die beiden Ethylgruppen ein Multiplett bei 4.03 ppm sowie ein Triplet bei 1.32 ppm ( $^3J(H,H)$  7.1 Hz). Im  $^{31}P$ -entkoppelten  $^1H$ -NMR-Spektrum vereinfacht sich das Multiplett in ein Signalmuster, das als  $ABM_3$ -Spinsystem interpretiert werden kann. Somit sind die beiden Wasserstoff-Substituenten einer  $OCH_2$ -Gruppe diastereotop, weil jedes P-Atom ein Chiralitätszentrum darstellt. Die beiden OEt-Gruppen sind aber magnetisch äquivalent. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erkennt man die beiden OEt-Substituenten an zwei Signalen bei 63.5 ( $^1J(C,H)$  147.7 Hz) und 15.8

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) FÜR  $Cp_2Ti(P_2S_4O_2(OEt)_2)^a$ 

Ti-O(1)	1.936(5)	Ti-O(2)	1.970(5)
Ti-Z(1)	2.068	Ti-Z(2)	2.023
Ti-C(10)	2.41(1)	Ti-C(15)	2.33(2)
Ti-C(11)	2.41(1)	Ti-C(16)	2.35(1)
Ti-C(12)	2.37(1)	Ti-C(17)	2.34(1)
Ti-C(13)	2.38(1)	Ti-C(18)	2.34(1)
Ti-C(14)	2.40(1)	Ti-C(19)	2.36(2)
P(1)-O(1)	1.516(5)	P(2)-O(2)	1.499(5)
P(1)-O(3)	1.571(7)	P(2)-O(4)	1.591(8)
P(1)-S(1)	2.105(3)	P(2)-S(2)	2.102(3)
P(1)-S(3)	1.918(4)	P(2)-S(4)	1.926(4)
O(3)-C(1)	1.45(1)	O(4)-C(3)	1.47(2)
C(1)-C(2)	1.40(2)	C(3)-C(4)	1.46(3)
S(1)-S(2)	2.061(4)		
O(1)-Ti-O(2)	93.0(2)	Z(1)-Ti-Z(2)	132.1
Ti-O(1)-P(1)	155.4(4)	Ti-O(2)-P(2)	152.4(4)
O(1)-P(1)-S(1)	108.2(2)	O(2)-P(2)-S(2)	107.8(2)
O(3)-P(1)-S(3)	115.6(3)	O(4)-P(2)-S(4)	115.6(3)
P(1)-S(1)-S(2)	103.7(2)	P(2)-S(2)-S(1)	104.3(1)

<sup>a</sup> Mit Z(1) und Z(2) sind die Zentren der  $C_5$ -Ringe bezeichnet, welche C(11) bzw. C(16) enthalten.

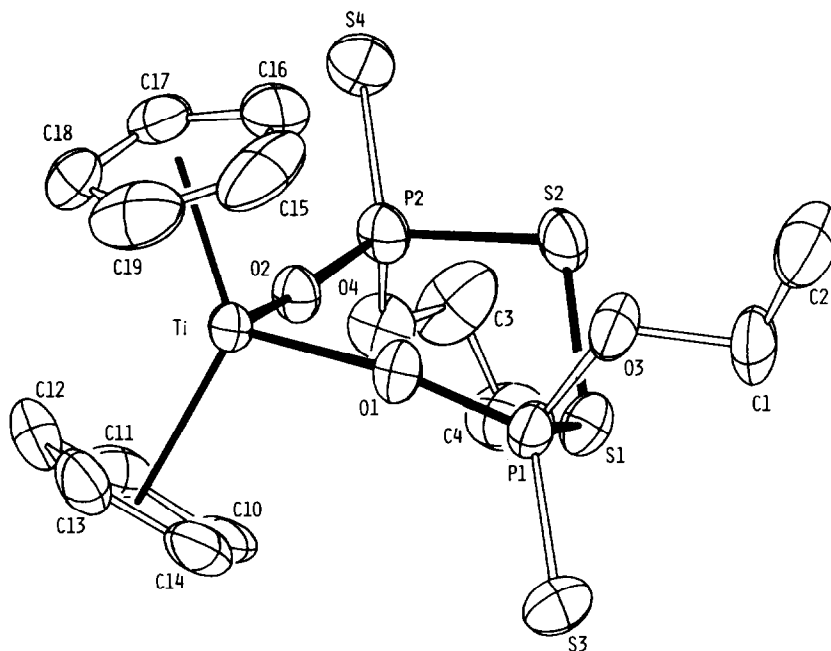
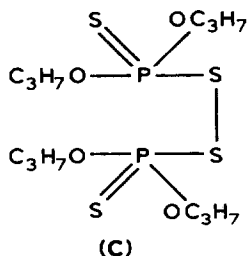


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$ -Moleküls.

ppm ( $^1J(\text{C},\text{H})$  128.2 Hz), die beide infolge der Kopplung mit dem Phosphor schwach aufgespalten sind ( $^2J(\text{P},\text{C})$  3.7,  $^3J(\text{P},\text{C})$  9.8 Hz). Die beiden Cp-Liganden liefern ein einziges Signal bei  $\delta$  120.7 ppm ( $^1J(\text{C},\text{H})$  178.2 Hz). Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein einziges Signal bei  $\delta$  70.9 ppm ( $^3J(\text{P},\text{H})$  9.8 Hz) und beweist zusammen mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Befunden die  $\text{C}_2$ -Symmetrie des Moleküls. Die Tatsache, dass die beiden Cp-Liganden im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jeweils nur ein einziges Signal ergeben, lässt den Schluss zu, dass der nicht eben gebaute Metallacyclus in Lösung rasch umklappt und dass daher für die beiden Cp-Ringe nur ein einziges, ausgemitteltes Signal registriert wird.

Ein einzelnes  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{OEt})_2)$ -Molekül ist in Fig. 1 dargestellt. In der Elementarzelle nimmt es eine allgemeine Lage ein. Bindungsabstände und -winkel werden in Tabelle 2 aufgeführt. Bezüglich der Koordinationsgeometrie des Titan-zentrums (Mittelwerte: Ti–O 1.95, Ti–Z 2.05 Å; O–Ti–O 93.0, Z–Ti–Z 132.1°) stimmt A in engen Grenzen mit anderen  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OR})_2$ -Verbindungen überein, beispielsweise Titanocendicarboxylaten [8]. Der siebengliedrige  $\text{TiO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ -Ring ist stark gewellt, und zwar so, dass das Molekül näherungsweise  $\text{C}_2$ -Symmetrie aufweist. Eine gleichartige Wellung wird auch für den  $\text{TiO}_2\text{P}_2\text{S}_2$ -Ring in dem verwandten Thiophosphorylkomplex  $(\text{MeCp})_2\text{Ti}(\text{P}_2\text{S}_4\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2)$  (B) [7] angetroffen.



Die Zahlwerte für die Abweichungen der Atome P(1), S(1), S(2) und P(2) von der jeweiligen O-Ti-O-Ebene belegen dies:

**A:** 0.38, 0.75, -0.97, bzw. -0.55 Å

**B:** 0.68, 0.88, -0.92, bzw. -0.52 Å.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, stimmen auch die P-O-, P-S-, P=S- und S-S-Abstände von **A** recht gut mit den entsprechenden Abständen in den vergleichbaren Verbindungen **B** und **C** [9] überein (Angaben in Å):

	P-O <sub>Ti</sub>	P-OR	P-S	P=S	S-S
<b>A</b>	1.516(5)	1.571(7)	2.105(3)	1.918(4)	2.061(4)
	1.499(5)	1.591(8)	2.102(3)	1.926(4)	
<b>B</b>	1.531(2)	-	2.108(1)	1.944(1)	2.070(1)
	1.539(2)		2.119(1)	1.950(1)	
<b>C</b>	-	1.557(4)	2.072(2)	1.908(3)	2.109(4)
		1.564(4)			

Während der P-S-S-P-Torsionswinkel im offenkettigen **C** 0° ist, beträgt er für die Ringverbindungen **A** und **B** etwa 90° (**A**: 92.3, **B**: 94.8°).

Zwischen benachbarten Molekülen im Kristall treten keine bemerkenswert enge Kontakte auf.

## Dank

Wir danken dem Land Baden-Württemberg für die Förderung dieser Untersuchung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes "Strukturforschung" sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für eine Sachbeihilfe.

## Literatur

- 1 Zusammenfassende Übersichten: H. Hoffman und M. Becke-Goehring, Topics in Phosphorous Chemistry, 8 (1976) 193; J.R. Wasson, G.M. Woltermann und H.J. Stoklosa, Fortschr. Chem. Forsch., 35 (1973) 65.
- 2 C.L. Thomas und R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta, A26 (1970) 781.
- 3 MULTAN Programm; J.P. Declercq, G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Cryst., A, 29 (1973) 231.
- 4 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52102, angefordert werden.
- 5 D.T. Cromer und J.B. Mann, Acta Cryst., A, 24 (1968) 321.
- 6 D.T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys., 53 (1970) 1891.
- 7 G.A. Zank und T.B. Rauchfuss, Inorg. Chem., 25 (1986) 1431.
- 8 Zusammenstellung entsprechender Daten vergl. H.-P. Klein, K. Döppert und U. Thewalt, J. Organomet. Chem., 280 (1985) 203.
- 9 S.L. Lawton, Inorg. Chem., 9 (1970) 2269.