

MONO(η^5 -CYCLOPENTADIENYL)-TITAN(IV)- UND -ZIRCONIUM(IV)-KOMPLEXE MIT EINEM ODER ZWEI TOLUOL-3,4-DITHIOLAT-LIGANDEN

H. KÖPF* und T. KLAPÖTKE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D 1000 Berlin 12 (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Dezember 1985)

Summary

The new toluene-3,4-dithiolate chelates $\text{CpMCl}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4})$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Ti}$ (III), Zr (IV)) can be prepared by the reaction of CpTiCl_3 (I) or CpZrCl_3 (II) with equimolar amounts of $(\text{LiS})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$. I and II react with an excess of $(\text{LiS})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$, via III and IV, to give the fivefold-coordinated anions which can be isolated as the tetraethylammonium salts $\text{NEt}_4[\text{CpM}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (V), Zr (VI)). ^1H NMR studies of III and V under variable temperatures indicate in both complexes the presence of only one sterically-promoted conformation of the five-membered TiS_2C_2 chelate rings.

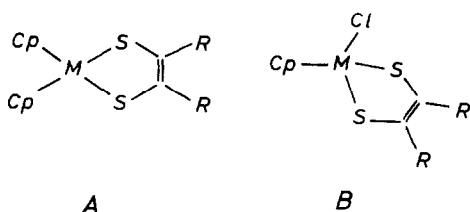
Zusammenfassung

Durch Reaktion von CpTiCl_3 (I) bzw. CpZrCl_3 (II) ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) mit äquimolaren Mengen $(\text{LiS})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$ können die neuen Toluol-3,4-dithiolat-Chelate $\text{CpMCl}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4})$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (III), Zr (IV)) dargestellt werden. I und II reagieren mit überschüssigem $(\text{LiS})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$ über III und IV zu den fünffach koordinierten Anionen, die als Tetraethylammonium-Salze $\text{NEt}_4[\text{CpM}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}$ (V), Zr (VI)) isoliert werden können. ^1H -NMR-Studien der Komplexe III und V bei variabler Temperatur deuten auf das Vorliegen jeweils nur einer sterisch begünstigten Konformation der fünfgliedrigen TiS_2C_2 -Chelatringe hin.

Einleitung

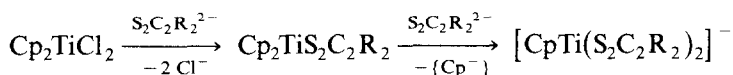
Obwohl *cis*-1,2-Endithiolato-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-metall(IV)-Komplexe A mit Zentralatomen der IV. Nebengruppe in grösserer Zahl bekannt sind [1–4], wurden

unseres Wissens bisher keine entsprechenden Monocyclopentadienyl-Komplexe des Typs **B** dargestellt.



Durch temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Lösung [4,5] sowie durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall [6,7] konnte bei den Metallocen-endithiolat-Chelaten **A** eine Faltung der Chelatfünfringe entlang der S-S-Achse nachgewiesen werden; allerdings findet bei Raumtemperatur in Lösung rasche Ringinversion statt. In der vorliegenden Arbeit wird ein allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung der ersten Monocyclopentadienyl-metall(IV)-endithiolate **B** angegeben und ein Strukturvorschlag diskutiert.

Salzartige Monocyclopentadienyl-endithiolat-Komplexe mit Anionen des Typs $[\text{CpTi}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]^-$ sind bisher durch Reaktion von Titanocen-dihalogenid mit überschüssigem Endithiolat-Liganden über die entsprechenden Metallocen-endithiolate dargestellt worden [8–10]:

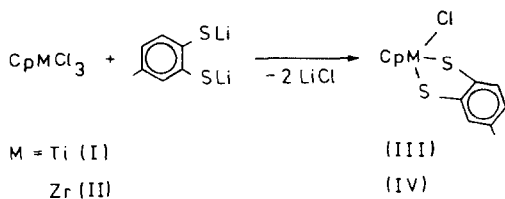


Die anionischen Komplexe mit Maleonitril-dithiolato- [8,9] und Tetrachlorobenzol-1,2-dithiolato-Liganden [10] konnten mit Tetraethylammonium- bzw. Tetraphenylphosphonium-Gegenionen isoliert werden. Ferner wurde kürzlich über den Neutralkomplex $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2)_2$ berichtet [11].

Wir beschreiben hier, ausgehend von CpMCl_3 , einen andersartigen Weg zur Synthese der neuen Komplexsalze $[\text{NEt}_4]^+[\text{CpM}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3)_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) mit Toluol-3,4-dithiolato-Liganden.

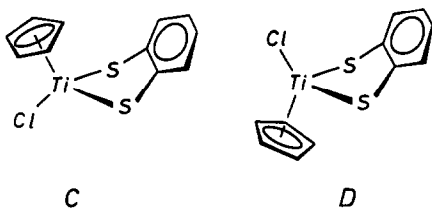
Mono(endithiolat)-Komplexe

Die Mono(cyclopentadienyl)-Komplexe CpTiCl_3 (I) und CpZrCl_3 (II) reagieren mit Dilithium-toluol-3,4-dithiolat bereitwillig zu Endithiolat-Chelaten. Die äquimolare Umsetzung führt unter schonenden Bedingungen (I: -45°C , II: 0°C) zur Substitution zweier Chloro-Liganden durch einen zweizähnigen Endithiolat-Liganden:



Die neuen Verbindungen III und IV zeigen, wie erwartet, gute Löslichkeit in aromatischen Solvenzien, Tetrahydrofuran (THF), Di- und Trichlormethan, Kohlenstoffdisulfid und Dimethylsulfoxid (DMSO), sind jedoch in unpolaren Kohlenwasserstoffen wie Pentan und Petrolether nahezu unlöslich. Im Gegensatz zu den analogen Bis(cyclopentadienyl)-endithiolat-Komplexen sind die schwarzroten bzw. orangeroten Lösungen von III und IV intensiver gefärbt als die Festsubstanzen, was auf zusätzliche Koordination von Solvensmolekülen in der Lösung hindeutet. Hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität und gegenüber Luft und Feuchtigkeit erweisen sich III und IV, besonders in Lösung, deutlich empfindlicher als die chloridfreien Komplexe $\text{Cp}_2\text{MS}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$.

Die IR-Spektren (exp. Teil) von III und IV zeigen die erwartete Absorption der Cyclopentadienyl- und Chelatliganden. In den Massenspektren (exp. Teil) sind für III und IV die Signale höchster Intensität jeweils dem Molekülion zuzuordnen; der dem Fragmentation $M^+ - \text{Cp}$ entsprechende Peak ist in beiden Fällen der zweitintensivste; sämtliche zugeordneten Signale stimmen in ihren Isotopenmustern mit den theoretisch berechneten in guter Näherung überein. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) von III und IV zeigt neben den Resonanzen des aromatischen Liganden im erwarteten Bereich nur ein scharfes Singulett der Cyclopentadienyl-Protonen. Die Cp-Resonanz von III ist um etwa 0.36 ppm gegenüber dem Edukt I hochfeldverschoben und zeigt bis -62°C weder eine Signalaufspaltung noch ein sich andeutendes Koaleszenzphänomen. Hieraus kann durch Vergleich mit den Aktivierungsgrößen der analogen Bis(cyclopentadienyl)-Verbindung $\text{Cp}_2\text{TiS}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$ [5] auf eine fixierte Konformation des TiS_2C_2 -Chelatfünfringes in III geschlossen werden. Da auch für die neuen Mono(cyclopentadienyl)-Komplexe III und IV eine Faltung der Chelatringe entlang der S-S-Achse entsprechend einer "Envelope"-Konformation zu erwarten ist, erscheinen die Strukturen C und D als möglich.



Das Auftreten nur einer Cp-Resonanz deutet auf eine starke sterische Begünstigung einer der Konformationen C oder D hin, wobei aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen mit $\text{Cp}_2\text{TiS}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-4}$ [5] die Konformation D als die wahrscheinlichere angesehen werden kann.

Bis(endithiolat)-Komplexe

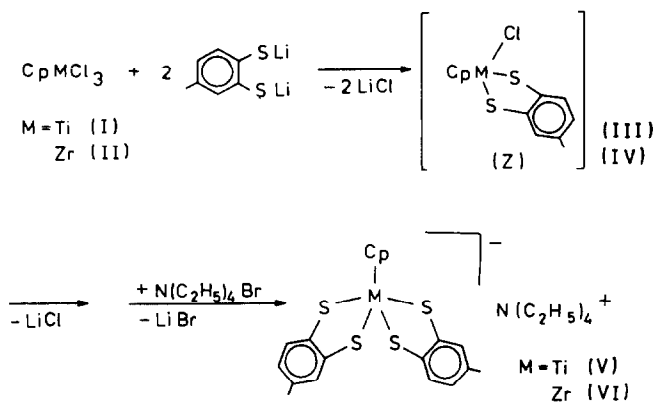
Die Reaktion von I und II mit überschüssigem Dilithium-toluol-3,4-dithiolat führt zur Substitution sämtlicher Chloro-Liganden unter Ausbildung eines ionischen Komplexanions, welches mit Tetraethylammonium-Kationen isoliert werden kann (Schema 1). Im Fall der Titanverbindung ist anhand des deutlichen Farbumschlages von gelb (I) über schwarzrot (III) nach tiefviolett (V) das Mono(endithiolat) III als Zwischenstufe (Z) nachweisbar.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE I UND III-VI ^a

Komplex	Solvens	δ (ppm)				³ J(Hz) C ₂ H ₅
		C ₆ H ₃	C ₅ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	
I	CDCl ₃		7.07s			
III	CDCl ₃	7.73–7.46m(3)	6.71s(5)	2.48s(3)		
IV	CDCl ₃	7.64–7.31m(3)	6.31s(5)	2.26s(3)		
V	CDCl ₃	7.38–6.60m(6)	6.22s(5)	2.22s(6)	2.38q(8) 0.68t(12)	7.15
	DMSO- <i>d</i> ₆	7.05–6.55m(6)	5.94s(5)	2.19s(6)	3.18q(8) 1.16t(12)	7.26
VI	DMSO- <i>d</i> ₆	6.82–6.27m(6)	5.85s(5)	2.08s(6)	3.14q(8) 1.13t(12)	7.30

^a Interne Standards: δ(CHCl₃) 7.24 ppm, δ(DMSO-*d*₅) 2.49 ppm; s = Singulett, m = Multipllett, q = Quartett, t = Tripllett.

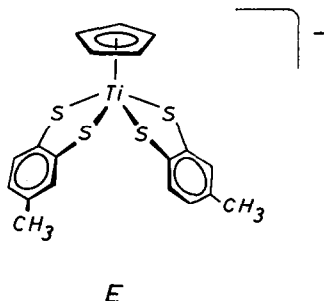


SCHEMA 1

Von den neu dargestellten, tieffarbigen, ionischen Komplexen V und VI erweist sich die Titanverbindung als erheblich stabiler und in aromatischen und chlorierten Solvenzien besser löslich als die Zirconiumverbindung. In festem Zustand ist V an der Luft tagelang, in Lösung stundenlang stabil, bevor ein gelbbrauner Feststoff als vermutlich sauerstoffüberbrücktes Zersetzungsprodukt ausfällt.

Im IR-Spektrum (exp. Teil) von V und VI sind neben den Banden der aromatischen Thiolat- und des Cyclopentadienyl-Liganden die intensiven Absorptionen des Tetraethylammonium-Ions zu beobachten. Die Massenspektren (exp. Teil) von V und VI zeigen als Peak mit höchstem *m/e*-Wert deutlicher Intensität erwartungsgemäss nicht den Molpeak, sondern ein dem Fragmentation $M^+ - \text{NEt}_3$ entsprechendes Signal, während der intensivste Peak in beiden Fällen dem Fragmentation $M^+ - \text{NEt}_4 - \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ zuzuordnen ist. Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) weist für beide Komplexe V und VI ausser dem Tripllett-Quartett-Muster der Ethyl-Protonen und einem komplexen Multipllett des aromatischen Liganden nur je ein scharfes Singulett der Cyclopentadienyl- und Methyl-Protonen auf. Im temperaturvariablen Kernresonanzspektrum der Verbindung V im Bereich zwischen

+100°C (DMSO- d_6) und -62°C (CDCl₃) zeigen weder die Cyclopentadienyl- noch die Methyl-Protonen Aufspaltung oder Koaleszenz, so dass auch bei den Komplexanionen V und VI auf das Vorliegen nur einer, sterisch begünstigten Konformation geschlossen werden kann. Als wahrscheinlichste Struktur in Lösung kann demnach für die komplexen Anionen V und VI die schon früher [8] für das analoge Maleonitril-Derivat des Titans vermutete angenommen werden (E).



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen durchgeführt. Die Darstellung von CpTiCl₃ (I) erfolgte nach Literaturvorschrift [12,13]. CpZrCl₃ (II) und Toluol-3,4-dithiol wurden von den Firmen Alfa-Ventron bzw. Fluka bezogen. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit unter Vakuum eingeschmolzenen Proben, die der Infrarotspektren (Perkin-Elmer 457) an KBr-Presslingen. Die Massenspektren (Varian MAT 311 A) wurden nach der EI-Methode (70 eV) aufgenommen, die angegebenen m/e -Werte entsprechen den Isotopen ⁹⁰Zr, ⁴⁸Ti, ³⁵Cl und ³²S. ¹H-NMR-Daten finden sich in Tabelle 1.

Toluol-3,4-dithiolato-η⁵-cyclopentadienyl-chloro-titan(IV) (III)

740 mg (4.72 mmol) Toluol-3,4-dithiol werden in 75 ml Toluol gelöst und durch Zutropfen mit der stöchiometrischen Menge (9.45 mmol) in Hexan gelösten n-Butyllithiums in das unlösliche Dilithium-dithiolat überführt. Nach 30 min Nachrühren wird auf -45°C abgekühlt und innerhalb 1 h das in 100 ml Toluol gelöste I zutropft. Die jetzt tiefrote Reaktionslösung wird nach 8 h Nachrühren und Erwärmen auf Raumtemperatur über eine Umkehrfritte filtriert, auf 50 ml eingeeengt und mit der gleichen Menge Pentan versetzt. Nach 2 Tagen im Trockeneis wird der feinkristalline Niederschlag über eine Umkehrfritte abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur 24 h getrocknet.

Ausbeute 112 mg (78%). Schmp. 69°C. (Gef.: C, 47.44; H, 3.75, C₁₂H₁₁ClS₂Ti ber.: C, 47.62; H, 3.66%). MS (70°C): m/e (I_r) 302 (100; M^+), 286 (18; $M^+ - CH_4$), 266 (47; $M^+ - HCl$), 237 (92; $M^+ - Cp$), 221 (18; $M^+ - Cl - CH_2S$), 201 (26; $M^+ - Cp - HCl$), 193 (22; $M^+ - Cp - CS$), 148 (25; CpTiCl⁺). IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3120m, 3100m, 2800w, 2520w, 1740w, 1560w, 1460m, 1440m, 1272w, 1020s, 872m, 845m, 815vs, 695w.

Toluol-3,4-dithiolato- η^5 -cyclopentadienyl-chloro-zirconium(IV) (IV)

Die Darstellung erfolgt analog III, jedoch bei 0°C, da II unterhalb -20°C keine Reaktion mit dem Dilithium-dithiolat zeigt. 615 mg (3.94 mmol) Toluol-3,4-dithiol werden mit 7.87 mmol n-Butyllithiumlösung in Hexan und anschliessend mit 103 mg (3.94 mmol) II umgesetzt, wobei IV nach Einengen zur Trockne im Vakuum – in der gleichen Farbe wie als Lösung in aromatischen Solvenzien – als gelboranger, glasartiger Feststoff anfällt.

Ausbeute 845 mg (62%). Schmp. 80°C. (Gef.: C, 41.75; H, 3.33; C₁₂H₁₁ClS₂Zr ber.: C, 41.65; H, 3.20%). MS (230°C): *m/e* (*I_r*) 344 (100; *M*⁺), 308 (44; *M*⁺ – HCl), 279 (52; *M*⁺ – Cp), 243 (21; *M*⁺ – Cp – HCl). IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3100m, 2960w, 2910m, 2815m, 1718w, 1610m, 1580m, 1460m, 1438s, 1375m, 1260m, 1118m, 1015s, 920m, 865m, 835sh, 820s, 810vs, 760m.

Tetraethylammonium-bis(toluol-3,4-dithiolato)- η^5 -cyclopentadienyl-titan(IV) (V)

Zu der Lösung von 1.22 g (7.81 mmol) Toluol-3,4-dithiol in 30 ml Petrolether wird die stöchiometrische Menge (15.61 mmol) in Hexan gelösten n-Butyllithiums getropft. Anschliessend wird 30 min nachgerührt, innerhalb 1 h das in 70 ml Aceton gelöste I unter Rühren zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefviolette Reaktionslösung wird über eine Fritte in 40 ml Ethanol, in dem 820 mg (3.9 mmol) Tetraethylammoniumbromid gelöst sind, filtriert, 2 h nachgerührt und absitzen gelassen. Nach Filtration wird auf etwa 70 ml eingengt und das bei -20°C ausfallende, feinkristalline, tiefschwarzviolette V aus einem Ethanol/Aceton-Gemisch umkristallisiert.

Ausbeute 1.2 g (56%). Schmp. 165°C (Zers.). (Gef.: C, 58.91; H, 6.39; N, 2.44; C₂₇H₃₇NS₄Ti ber.: C, 58.78; H, 6.76; N, 2.54%). MS (185°C): *m/e* *I_r*(450 (15; *M*⁺ – NEt₃), 421 (10; *M*⁺ – NEt₃ – Et), 389 (4; *M*⁺ – NEt₃ – S), 385 (5; *M*⁺ – NEt₃ – Cp), 356 (4; *M*⁺ – NEt₃ – Et – Cp), 332 (21; *M*⁺ – Cp – C₆H₃S₂CH₃), 304 (7; *M*⁺ – Cp – C₆H₃S₂CH₃ – C₂H₄), 302 (14; *M*⁺ – Cp – C₆H₃S₂CH₃ – C₂H₆), 267 (100; *M*⁺ – NEt₃ – Et – C₆H₃S₂CH₃), 201 (4; *M*⁺ – NEt₃ – Et – C₆H₃S₂CH₃ – CpH). IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3090w, 2980m, 2940w, 1630m, 1610m, 1555m, 1475s, 1445s, 1435m, 1385m, 1360m, 1330w, 1170s, 1020m, 1000m, 875m, 818vs, 800vs, 690m.

Tetraethylammonium-bis(toluol-3,4-dithiolato)- η^5 -cyclopentadienyl-zirconium(IV) (VI)

Die Darstellung erfolgt analog V. Da das Produkt instabiler, ausser in polaren Solvenzien wie DMSO und DMF schwerlöslich und bei Reinigungsversuchen zersetzlich ist, wird auf Umkristallisation verzichtet. 1.23 g (7.87 mmol) Toluol-3,4-dithiol werden mit 15.74 mmol n-Butyllithium und anschliessend mit 1.03 g (3.94 mmol) II umgesetzt. Mit 3.94 mmol Tetraethylammoniumbromid wird VI als rotbrauner Feststoff aus tiefroter Lösung isoliert.

Ausbeute 1.13 g (48%). Schmp. 170°C (Zers.). MS (195°C): *m/e* (*I_r*) 492 (45; *M*⁺ – NEt₃), 463 (27; *M*⁺ – NEt₃ – Et), 431 (15; *M*⁺ – NEt₃ – Et – S), 427 (5; *M*⁺ – NEt₃ – Cp), 374 (9; *M*⁺ – Cp – C₆H₃S₂CH₃), 344 (11; *M*⁺ – Cp – C₆H₃S₂CH₃ – C₂H₆), 309 (100; *M*⁺ – NEt₃ – Et – C₆H₃S₂CH₃), 243 (14; *M*⁺ – NEt₃ – Et – C₆H₃S₂CH₃ – CpH). IR ($\tilde{\nu}$ in cm⁻¹): 3115w, 2980m, 2930m, 1700m, 1625m, 1575m, 1480s, 1448vs, 1425m, 1390m, 1365w, 1340w, 1170s, 1140m, 1010s, 1000s,br, 870s, 815m, 805vs, 800sh, 788sh, 690m.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau A. Stöckel sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau D. Szebenyi für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 H. Köpf und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 426.
- 2 H. Köpf, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1531.
- 3 H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 353.
- 4 H. Köpf und T. Klapötke, *Z. Naturforsch., B*, 40 (1985) 1338.
- 5 H. Köpf, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 146.
- 6 A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 390 (1972) 195.
- 7 A. Kutoglu, *Acta Crystallogr.*, B29 (1973) 2891.
- 8 J. Locke und J.A. McCleverty, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1157.
- 9 J.A. McCleverty, T.A. James und E.J. Wharton, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1340.
- 10 T.A. James und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3318.
- 11 K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi, M. Kohsaka und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 355.
- 12 R. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 4744.
- 13 R. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4211.