

Benzol-1,2,4,5-tetrathiolato-Zweikernkomplexe des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems

H. Köpf * und H. Balz

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. November 1989)

Abstract

The reaction of the metallocene dichlorides $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{Ti}$, **1a**; Zr , **1b**; Hf , **1c**. $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **1d**) with 1,2,4,5-tetramercaptobenzene and triethylamine or 1,2,4,5-tetrasodium tetramercaptobenzene, gives the new chelate complexes $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{M}$ ($\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{Ti}$, **2a**; Zr , **2b**; Hf , **2c**. $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **2d**).

The new complexes have been characterized by ^1H NMR, IR and mass spectroscopy. The activation energy for the ring inversion of **2d** has been determined by temperature-dependent ^1H NMR spectroscopy in solution.

Zusammenfassung

Durch Reaktion der Metallocendichloride $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Cl}_2$ ($\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{Ti}$, **1a**; Zr , **1b**; Hf , **1c**. $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **1d**) mit 1,2,4,5-Tetramercaptobenzol und Triethylamin bzw. mit 1,2,4,5-Tetranatrium-tetramercaptobenzol konnten die neuen Chelatkomplexe $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{S}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{M}$ ($\text{R} = \text{H}$; $\text{M} = \text{Ti}$, **2a**; Zr , **2b**; Hf , **2c**. $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$; $\text{M} = \text{Ti}$, **2d**) erhalten werden.

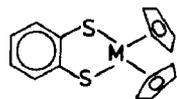
Die neuen Verbindungen wurden durch ^1H -NMR-, IR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Für **2d** konnte anhand eines temperaturabhängig gemessenen ^1H -NMR-Spektrums in Lösung die Aktivierungsenergie für die Ring-Inversion bestimmt werden.

Einleitung

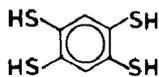
Metallorganische 1,2-Dithiolatokomplexe sind in den letzten Jahrzehnten in grosser Zahl synthetisiert worden [1,2]. Im eigenen Arbeitskreis wurden Chelat-Komplexe A des 1,2-Dimercaptobenzols mit Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Einheiten untersucht [2–5].

Mit der dynamischen $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde eine Faltung der Chelatfünfringe entlang der S-S-Achse in Lösung nachgewiesen, die auch für den festen Zustand durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte [2].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Untersuchung auf das 1,2,4,5-Tetra-mercaptobenzol **B** als neuartigen Chelatliganden ausgeweitet.

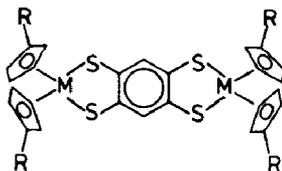


(A, M = Ti, Zr, Hf)



(B)

Bisher sind nur wenige, rein anorganische Verbindungen bekannt, die diesen Chelatliganden enthalten [6,7]. Andererseits wurde kürzlich über $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{C}_2\text{S}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}$ als ersten metallorganischen Tetrathiolato-Chelat-Komplex berichtet [8]. Es erschien daher interessant, Metallocendichloride der IV. Nebengruppe mit **B** zur Reaktion zu bringen, um neuartige Tetrathiolato-Komplexe zu erhalten. Dabei konnte in der vorliegenden Arbeit der neue Komplex **C** synthetisiert werden.



(C)

(2a: M = Ti, R = H;

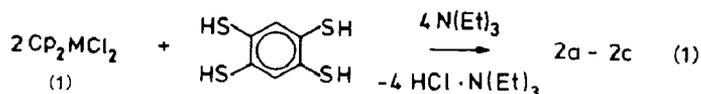
2b: M = Zr, R = H;

2c: M = Hf, R = H;

2d: M = Ti, R = Si(CH₃)₃)

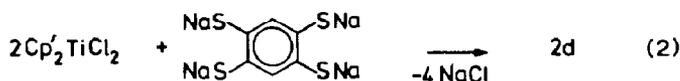
Synthese und präparative Befunde

Die Verbindungen **2a-c** wurden durch Umsetzung von **B** mit Metallocendichloriden unter Zusatz von Triethylamin als Hilfsbase in Dichlormethan dargestellt:

(a: M = Ti, b: M = Zr, c: M = Hf; Cp = C₅H₅)

Die Produkte fallen als intensiv gefärbte, in organischen Solvenzien nahezu unlösliche Feststoffe an. Für das Vorliegen von **2a-c** als monomere Chelate spricht die Tatsache, dass in den Massenspektren als Teilchen mit dem höchsten m/e -Wert jeweils das Molekülion mit hoher Intensität erscheint. Von **2b** und **2c** konnten wegen der Schwerlöslichkeit keine NMR-Spektren erhalten werden. Komplex **2a** war dagegen in flüssigem Schwefeldioxid ausreichend löslich, um ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu messen. Durch die Einführung eines Trimethylsilylrestes in den Cp-Ring konnte die Löslichkeit der Chelat-Komplexe deutlich verbessert werden, wie dies am Beispiel von **2d** demonstriert wurde. Die Synthese von **2d** erfolgte durch

Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)titanocendichlorid **1d** mit 1,2,4,5-Tetra-natrium-tetramercaptobenzol in Tetrahydrofuran:



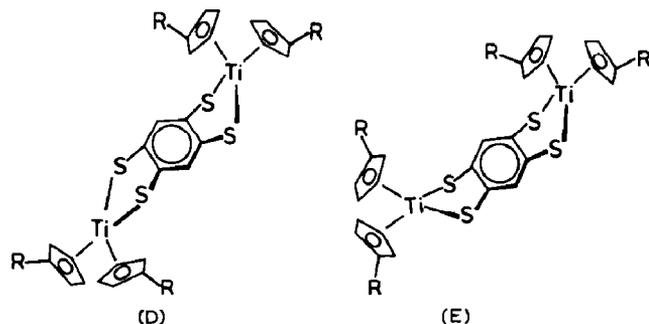
(Cp' = C₅H₄Si(CH₃)₃)

2d zeigt mässige Löslichkeit in Tetrahydrofuran, chlorierten Kohlenwasserstoffen und Benzol. **2a–d** sind als Feststoffe bei Raumtemperatur luftstabil. Beim Erhitzen an Luft sind im Heitzschmikroskop bis 250 °C keine Veränderungen erkennbar.

¹H-NMR-spektroskopische Befunde

Die ¹H-NMR-Daten für die Verbindungen **2a** und **2d** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die gemessenen Verschiebungswerte der Cyclopentadienyl- und Benzol-Protonen sowie, im Falle von **2d** der Trimethylsilyl-Protonen liegen im Erwartungsbereich. **2b** und **2c** konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht vermessen werden.

Für die Verbindungen **2a–d** sind zwei Konformationen denkbar, die Sesselform **D** und die Wannenförmigkeit **E**.



Aufgrund der paarweise unterschiedlichen Umgebungen der *endo*- und *exo*-ständigen Cyclopentadienyl-Liganden in **D** ebenso wie in **E** sollten die C₅H₅-Protonen von **2a** bzw. die (CH₃)₃Si-Protonen von **2d** im ¹H-NMR-Spektrum zwei scharfe Signale zeigen. Bei Raumtemperatur tritt jedoch jeweils nur ein scharfes Signal auf (Tab. 1). Dies spricht dafür, dass bei Raumtemperatur, ähnlich wie bei den Titano-

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe **2a** und **2d**

Komplex	Solvens	δ(ppm)			
		Si(CH ₃) ₃	C ₅ H ₄	C ₅ H ₅	C ₆ H ₂
2a	SO ₂ (l) ^a			6.16(s)	7.38(s)
2d	THF- <i>d</i> ₈	0.22(s)	6.15(s)br 6.38(s)br		7.52(s)

^a Interner Standard DMSO-*d*₅ (δ = 2.49 ppm); s = Singulett; br = breites Signal; Messtemperatur 25 °C.

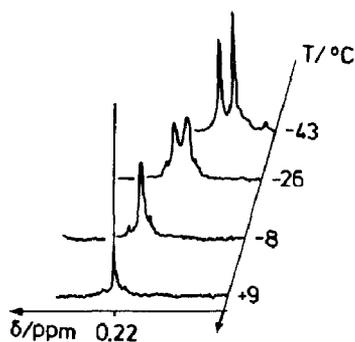


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums von **2d** im Bereich der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen (Solvens $\text{THF-}d_8$).

cenkomplexen des 1,2-Dimercaptobenzols, rasche Inversion der Chelatfünfringe entlang der S–S-Achse erfolgt. Bei tieferen Temperaturen ist dann jedoch ein Koaleszenzphänomen und eine Signalaufspaltung entsprechend einem Einfrieren des Komplexmoleküls in einer der beiden Konformationen **D** oder **E** zu erwarten. Tatsächlich trifft dies im Falle von **2d** für das Singulett bei $\delta = 0,22$ ppm zu (Fig. 1).

Mit Hilfe der Eyring-Gleichung [2] lässt sich aus den experimentellen Daten ($T_c = 256$ K, $\Delta\nu = 8$ Hz) die Aktivierungsenthalpie für die Ring-inversion zu $\Delta G^\ddagger = 56$ kJ mol $^{-1}$ abschätzen. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den Metallocen-Komplexen des Typs **A**. Die Anwesenheit zweier Chelatfünfringe am Benzolkern scheint demnach keinen Einfluss auf die Aktivierungsenthalpie der Ringinversion zu haben.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Es wurden absolutierte, mit Argon gesättigte Lösungsmittel verwendet. Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid getrocknet und frisch destilliert. Die Darstellung des 1,2,4,5-Tetramercaptobenzols und 1,2,4,5-Tetranatrium-tetramercaptobenzols erfolgte nach Literaturvorschrift [9].

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren (Bruker WP 80) erfolgte einschliesslich der Tieftemperaturmessung mit unter Argon eingeschmolzenen Proben. Die IR-Spektren (Perkin Elmer 457) wurden an Kaliumbromid-Presslingen, die MS-Spektren (Varian MAT 311 A) nach der EI-Technik aufgenommen.

Tetrakis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^2 , η^2 -1,2,4,5-benzoltetrathiolato)ditan(IV) (**2a**)

Zu einer Lösung von 0.10 g (0.48 mmol) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SH})_4$ und 0.24 g (0.96 mmol) **1a** in Dichlormethan werden unter Rühren 0.24 g (1.98 mmol) Triethylamin gegeben. Es bildet sich sofort ein intensiv grün gefärbter Niederschlag. Nach 24 h Rühren bei 25°C wird der Niederschlag abgefrittet und im Vakuum getrocknet. Reste von Triethylammoniumchlorid im Produkt werden durch Vakuumsublimation bei 100°C entfernt. Ausbeute: 0.17 g (62%).

Tetrakis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^2 , η^2 -1,2,4,5-benzoltetrathiolato)dizirconium(IV) (**2b**)

0.22 g (1.07 mmol) $\text{C}_6\text{H}_2(\text{SH})_4$ und 0.63 g (2.14 mmol) **1b** werden mit 0.44 g (4.35 mmol) Triethylamin wie bei **2a** umgesetzt. Ausbeute: 0.24 g (35%).

Tetrakis(η^5 -cyclopentadienyl)(μ - η^2 , η^2 -1,2,4,5-benzotetrathiolato)dihafnium(IV) (**2c**)

0.22 g (1.07 mmol) $C_6H_2(SH)_4$ und 0.81 g (2.14 mmol) **1c** werden mit 0.44 g (4.35 mmol) Triethylamin wie bei **2a** umgesetzt. Ausbeute: 0.59 g (67%).

Tetrakis(η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl)(μ - η^2 , η^2 -1,2,4,5-benzotetrathiolato)ditan-
(IV) (**2d**)

1.30 g (4.42 mmol) $C_6H_2(SNa)_4$ werden mit 3.48 g (8.84 mmol) **1d** in Tetrahydrofuran 6 h unter Rückfluss gekocht. Dabei färbt sich die Lösung langsam von rotbraun nach grün. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Trichlormethan extrahiert. Aus der Extraktionslösung kristallisiert **2d**. Ausbeute: 4.86 g (55%).

2a: IR($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3100w ν (CH)Cp, 1430m ω (CC)Cp, 1010m δ (CH)Cp, 820vs γ (CH)Cp. MS, 290 °C: m/e (I_r) 558 (71, M^+), 493 (100, $M^+ - Cp$), 428 (47, $M^+ - 2Cp$), 362 (29, $M^+ - 3Cp$), 171 (74, $C_6H_2(SH)_2^+$), 65 (25, Cp^+). Gef.: C, 55.72; H, 4.03. $C_{26}H_{22}S_4Ti_2$ (558.52) ber.: C, 55.91; H, 3.98%.

2b: IR($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3100w ν (CH)Cp, 1410m ω (CC)Cp, 1010m δ (CH)Cp, 810vs γ (CH)Cp. MS, 290 °C: m/e (I_r) 642 (10, M^+), 577 (8, $M^+ - Cp$), 512 (8, $M^+ - 2Cp$), 91 (42, ZrH^+), 65 (100, Cp^+). Gef.: C, 47.81; H, 3.54. $C_{26}H_{22}S_4Zr_2$ (645.20) ber.: C, 48.39; H, 3.44%.

2c: IR($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 3100w ν (CH)Cp, 1430w ω (CC)Cp, 1010m δ (CH)Cp, 820vs γ (CH)Cp. MS, 290 °C: m/e (I_r) 820 (100, M^+), 755 (30, $M^+ - Cp$), 689 (22, $M^+ - 2Cp - H$). Gef.: C, 37.86; H, 2.51. $C_{26}H_{22}S_4Hf_2$ (819.74) ber.: C, 38.09; H, 2.71%.

2d: IR($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}): 2960m ν (CH)CH₃, 1400m ω (CC)Cp, 1050s δ (CH)Cp, 820vs γ (CH)Cp. MS, 255 °C: m/e (I_r) 846 (20, M^+), 709 (20, $M^+ - Cp$), 234 (10, $Ti_2S_2C_6H_2^+$), 123 (8, $C_5H_5Si(CH_3)_2^+$), 93 (95, $C_5H_5Si^+$), 73 (93, $Si(CH_3)_3^+$), 44 (100, $SiHCH_3^+$). Gef.: C, 53.31; H, 6.23. $C_{38}H_{54}S_4Si_4Ti_2$ (847.32) ber.: C, 53.86; H, 6.44%.

Dank

Frau D. Bernhardt sind wir für die Anfertigung von CH-Analysen, Frau A. Stöckel für die Messung der Massenspektren und Herrn M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 R.P. Burns, C.A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 22 (1979) 303.
- 2 T. Klapötke, H. Köpf, J. Organomet. Chem. Library, 20 (1988) 343.
- 3 H. Köpf, M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 4 (1965) 426.
- 4 H. Köpf, J. Organomet. Chem., 14 (1968) 353.
- 5 H. Köpf, T. Klapötke, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) 1338.
- 6 C.W. Dirk, H.M. Bousseau, P.H. Barret, F. Moraes, F. Wudl, A.J. Heeger, Macromolecules, 19 (1986) 266.
- 7 J. Larsen, K. Bechgaard, J. Org. Chem., 52 (1987) 3285.
- 8 H.A. Harris, A.D. Rae, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 4739.
- 9 L. Testaferrri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, Synthesis, 9 (1983) 751.