

## DI- $\pi$ -CYCLOPENTADIENYLZIRKON(IV)-DERIVATE MIT METALL-SCHWEFEL- UND METALL-SELEN-BINDUNGEN

HARTMUT KÖPF

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)*

(Eingegangen am 29. Mai 1968)

### SUMMARY

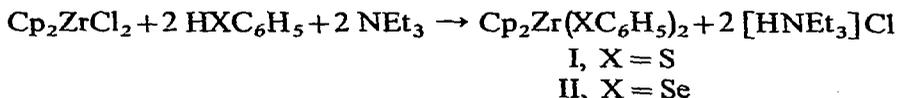
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  in the presence of triethylamine reacts in benzene solution with thiophenol and selenophenol to form the complexes  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  and  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ . Benzene-*o*-dithiols or sodium maleonitriledithiolate analogously give zirconium-containing five-membered ring chelates. All these complexes are yellow-colored and, in contrast to the corresponding titanium compounds, are extremely sensitive to air and solvolysis.

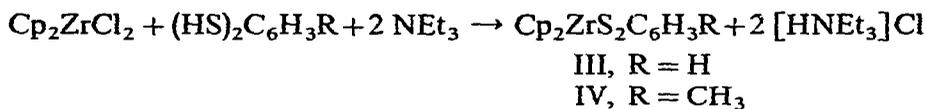
### ZUSAMMENFASSUNG

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  reagiert in benzolischer Lösung mit Thiophenol und Selenophenol in Gegenwart von Triäthylamin unter Bildung der Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ . In ähnlicher Weise setzen sich Benzol-*o*-dithiole oder Natrium-maleonitrildithiolat zu zirkon-haltigen Fünfring-Chelaten um. Sämtliche Komplexe sind gelb gefärbt und im Gegensatz zu den analogen Titan-Verbindungen äusserst luft- und solvolyseempfindlich.

Im Rahmen der vergleichenden Untersuchung von Organochalkogen-Derivaten von Übergangsmetall- $\pi$ -cyclopentadienyl-Komplexen sind Zirkon-Schwefel- und Zirkon-Selen-Verbindungen des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{XR})_2$  ( $\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_5$ ) von Interesse<sup>1</sup>. Sie wurden im Gegensatz zu den entsprechenden Titanverbindungen ( $\text{M}=\text{Ti}$ ,  $\text{X}=\text{O}^2$ ,  $\text{S}^{3-10}$ ,  $\text{Se}^{11}$ ) bislang noch kaum bearbeitet ( $\text{M}=\text{Zr}$ ,  $\text{X}=\text{O}^{12}$ ,  $\text{S}^{10}$ ).

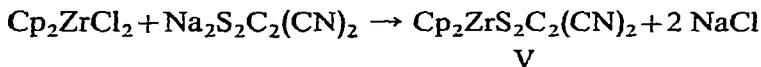
Beim Zutropfen äquivalenter Mengen Triäthylamin bei Raumtemperatur zu absolut luft- und feuchtigkeitsfreien Reaktionsmischungen von Di- $\pi$ -cyclopentadienylzirkon(IV)-chlorid<sup>13</sup> mit Thiophenol, Selenophenol, Benzol-1,2-dithiol oder Toluol-3,4-dithiol in Benzol bilden sich in sehr rascher Reaktion gelb bzw. orange, hellrot oder braunrot gefärbte Lösungen. Nach Absaugen von Triäthylammoniumchlorid und schonendem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum werden die besonders in gelöster Form äusserst luft- und solvolyseempfindlichen Komplexe I-IV als glasartig erstarrende Öle isoliert ( $\text{Et}=\text{C}_2\text{H}_5$ ):





Die Röntgenuntersuchung der beim Verreiben von I–IV entstehenden, kristallin erscheinenden Pulver zeigt, dass es sich um kristallisationsgehemmte Phasen mit schwacher Nahordnung handelt.

Eine ähnliche Reaktion mit Natrium-maleonitrildithiolat in Tetrahydrofuran führt zum schwerer löslichen, relativ beständigen Endithiolatkomplex V, der durch Auswaschen mit Wasser von Natriumchlorid befreit werden kann:

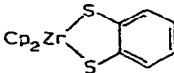
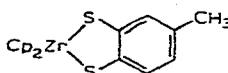
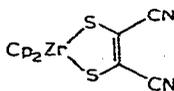


Das unsubstituierte *cis*-1,2-Äthendithiolat  $\text{Cp}_2\text{ZrS}_2\text{C}_2\text{H}_2$  ist als orange-gelbe, sublimierbare, aber sehr solvolyseempfindliche Verbindung unabhängig von uns<sup>14</sup> kürzlich beschrieben worden<sup>10</sup>.

Angesichts der Stabilität, Kristallisierbarkeit und tiefen Farbigkeit der entsprechenden Titanverbindungen<sup>4,5,11</sup> fällt die enorm verminderte Beständigkeit gegen Luftoxydation und solvolyseartige Prozesse, das mangelnde Kristallisationsvermögen und die starke kurzweilige Verschiebung der Lichtabsorptionen der neuen zirkonhaltigen Komplexe I–V (Tabelle 1) ins Auge. Bezieht man das farblose  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ <sup>12</sup> und das gelbe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$  in den Vergleich mit ein, so beobachtet man für die  $\text{Cp}_2\text{Ti}$ -Systeme eine beachtliche Farbvertiefung in der Reihe Phenolat < Thiophenolat < Selenophenolat sowie beim Übergang von den Dithiolaten zu den cyclischen Dithiolaten, während die gleichen Veränderungen an der offenbar stärker polaren Zr–Chalkogen-Bindung nur einen vergleichsweise schwachen Farbeffekt hervorrufen.

TABELLE 1

EIGENSCHAFTEN DER DI- $\pi$ -CYCLOPENTADIENYLZIRKON(IV)-THIOLATE, -SELENOLATE UND -DITHIOLATE (I)–(V)

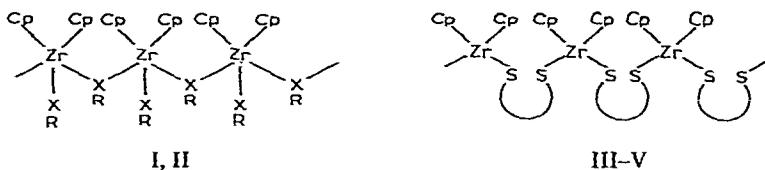
Verbindung	Struktur	Farbe <sup>a</sup>	Schmelzbereich (°C)	Ausbeute (%)
I	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$	Hellgelb (dunkelrot)	147–154 (Zers.)	72
II	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$	Goldgelb (blauviolett)	103–108 (Zers.)	81
III		Zitronengelb (blauschwarz)	187–190	92
IV		Ockergelb (blauschwarz)	179–185	89
V		Hellgelb (olivgrün)	Zers. ab 200	28

<sup>a</sup> In Klammern Farbe der analogen Ti-Verbindung.

Dagegen zeigen die Verbindungen I–V eine vom Chalkogenliganden abhängige deutliche Abstufung der Stabilität. Die cyclischen Dithiolate III–V sind beständiger als die Dichalkogenolate I und II; von diesen ist umgekehrt wie bei den entsprechenden Titanverbindungen<sup>4,11</sup> das Dithiolat I labiler als das Diselenolat II.

Da sämtliche zirkonhaltige Verbindungen bei Reinigungsversuchen nach konventionellen Verfahren nur Zersetzungsprodukte lieferten, wurden die bei der Darstellung aus sorgfältig gereinigten Ausgangsmaterialien anfallenden Festsubstanzen I–V ohne weitere Reinigung sofort durch Analyse, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektrum charakterisiert. Versuche, bei veränderten Reaktionsbedingungen oder durch Auffinden geeigneter Reinigungsmethoden doch noch zu kristallinen Produkten zu gelangen, sind im Gange.

Kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zufolge sind die Komplexe nur in frisch vorbereitetem Zustand monomer, entsprechend der Formulierung von I–V in Tabelle 1. Die Bildung höhermolekularer Aggregate bei der Alterung in Lösung oder in Substanz äussert sich in beiden Fällen in einem allmählich eintretenden Verlust der Löslichkeit. Bei Anwesenheit von Luft oder Feuchtigkeit ist dafür die oxydative bzw. hydrolytische Kondensation zu Zr–O–Zr-Brücken verantwortlich, wie sich IR-spektroskopisch<sup>13</sup> nachweisen lässt. Bei Lagerung unter Schutzgas oder Vakuum hingegen tritt vermutlich Bildung von Koordinationspolymeren bei I und II bzw. von Dithiolat-Brücken unter Aufgabe der Chelatstrukturen im Falle von III–V ein:



Bei V, an dem wegen seiner geringen Löslichkeit noch keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden konnte, ist die Existenz einer monomeren cyclischen Struktur unsicher.

Die in Schwefelkohlenstoff-Lösungen aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren\* von I–IV zeigen C<sub>6</sub>H<sub>n</sub>-Multipletts um  $\tau$  2.5–3.0, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Singulets um  $\tau$  4.0 und im Falle von IV ein zusätzliches CH<sub>3</sub>-Singulett bei  $\tau$  7.6 ppm und sind somit mit den in Tabelle 1 angegebenen Strukturen in Einklang und mit den Spektren der analogen Titanverbindungen<sup>4,5,11</sup> annähernd identisch. Dies gilt auch für die IR-Spektren von I–V (Tabelle 2), die neben den Schwingungen der  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylringe charakteristische Banden der monosubstituierten (I, II), *o*-disubstituierten (III) oder 1,2,4-trisubstituierten (IV) C<sub>6</sub>H<sub>n</sub>-Kerne bzw. eine intensive CN-Streckschwingung (V) aufweisen. Die im Bereich von 750–775 cm<sup>-1</sup> zu erwartende symmetrische Zr–O–Zr-Streckschwingung<sup>13</sup>, die bei I–V im Idealfall fehlen sollte, ermöglicht eine einfache Reinheitskontrolle der Verbindungen.

\* TMS als äusserer Standard (Varian A 60).

TABELLE 2

INFRAROTSPEKTREN<sup>a</sup>

Ver- bindung	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> und andere				
	$\nu(\text{CH})$	$\omega(\text{CC})$	$\delta(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH})$					
I	3100m	1440st	1020st	845sh	3080sh	1580m	1085m	740st	
		1120s	1010st	840sh		1480st	1065m	698st	
				805st		1460sh	995sh	692st	
II	3100sh	1430st	1015st	805st	3060m	1570st	1060m	730st	
		1120s	1010sh			1470st	995m	695st	
						1360s			685st
									660m
									465m
III	3090s	1430m	1020st	850sh	3060s	1580m	1260m	745st	
		1100m		840sh	2930m	1450st	1235m	665m	
				820st		1380s	1100m		
							1040m		
IV	3080s	1450st	1015st	805st	2920m	1580s	1260s	680m	
		1110s				1380s	1250s	550s	
V <sup>b</sup>	3100s	1450st	1020m	815st		1360s	1260s	870s	
		1115s	1010m				1150m	510s	
							1065s		

<sup>a</sup> In  $\text{cm}^{-1}$ . Aufgenommen an KBr-Presslingen (Perkin-Elmer Modell 337); s = schwach, m = mittelstark, st = stark, sh = Schulter. <sup>b</sup>  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2200st  $\text{cm}^{-1}$ .

## EXPERIMENTELLER TEIL

## (1). Allgemeines

Sämtliche Operationen müssen unter reinem Stickstoff und mit absolut trockenen, luftfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Thiole und Selenole werden durch mehrfache Vakuumdestillation,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$  und  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Selenophenol<sup>15</sup>, Benzol-1,2-dithiol<sup>16</sup> und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2$ <sup>17</sup> werden nach Literaturvorschriften dargestellt.

C, H, N und Zr werden verbrennungsanalytisch, S nach Schöniger-Aufschluss<sup>18</sup> titrimetrisch<sup>19</sup> und Se nach Aufschluss mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  jodometrisch<sup>20</sup> bestimmt.

(2). Di- $\pi$ -cyclopentadienylzirkon(IV)-thiophenolat (I), -selenophenolat (II), -benzol-1,2-dithiolat (III) und -toluol-3,4-dithiolat (IV)

In einem 250 ml-Kolben werden unter Feuchtigkeitsausschluss und Stickstoffschutz 20 mMol (2.02 g, 2.78 ml) Triäthylamin unter Rühren bei Raumtemperatur zu Mischungen von 10 mMol (2.92 g)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  und 20 mMol monofunktionellem bzw. 10 mMol bifunktionellem Liganden (Einzeldaten siehe Tabelle 3) in Benzol (100 ml) zugetropft, wobei sich die Lösungen sofort gelb bis hellrot färben. Nach einstündigem Rühren wird durch eine Umkehrfritte von ausgefallenem Triäthylammoniumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Die glasartig erstarrten Verbindungen I–IV werden direkt für die weiteren Untersuchungen verwendet.

TABELLE 3

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN

Ligand (g)	Ver- bindung	Analysen (%)				Mol- Gew.	
		C	H	Zr	X		
HSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (2.20)	I	Ber.	60.09	4.58	20.74	14.58 <sup>a</sup>	439.75
		Gef.	58.36	4.21	21.62	13.11 <sup>a</sup>	459
HSeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (3.14)	II	Ber.	49.53	3.78	17.10	29.60 <sup>b</sup>	533.54
		Gef.	48.92	4.03	17.57	29.34 <sup>b</sup>	548
1,2-(HS) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (1.42)	III	Ber.	53.14	3.90	25.22	17.73 <sup>a</sup>	361.64
		Gef.	52.88	3.27	24.29	17.00 <sup>a</sup>	378
3,4-(HS) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (1.56)	IV	Ber.	54.35	4.29	24.28	17.07 <sup>a</sup>	375.66
		Gef.	52.96	3.55	23.15	17.27 <sup>a</sup>	383
1,2-(NaS) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> (1.86)	V <sup>c</sup>	Ber.	46.50	2.79	25.23	17.73 <sup>a</sup>	361.60
		Gef.	46.26	3.62	24.87	16.98 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> X=S. <sup>b</sup> X=Se. <sup>c</sup> N ber. 7.75, gef. 8.77%.(3). Di- $\pi$ -cyclopentadienylzirkon(IV)-maleonitrildithiolat (V)

Die Lösung von 10 mMol (2.92 g) Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> in 100 ml Tetrahydrofuran und 10 mMol Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> (Tabelle 3) wird 1 Std. gerührt und anschliessend 15 min unter Rückfluss gekocht. Der beim Absaugen durch eine Umkehrfritte hinterbleibende Rückstand wird mehrfach mit Tetrahydrofuran und dann mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene V wird im Vakuumexsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

DANK

Herrn Prof. Dr. M. SCHMIDT danke ich für sein förderndes Interesse und die Unterstützung durch Institutsmittel. Herrn Dr. A. KUTOGLU (Mineralogisches Institut der Universität Marburg) danke ich für röntgenographische Untersuchungen.

## LITERATUR

- 1 H. KÖPF, B. BLOCK UND M. SCHMIDT, *Proc. 9th Int. Conf. Coord. Chem.*, St. Moritz-Bad, 1966, p. 178.
- 2 K. ANDRÄ, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 567.
- 3 S. A. GIDDINGS, *U.S. Pat.* 3030395 (17.4.1962).
- 4 H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 340 (1965) 139.
- 5 H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 426.
- 6 M. A. CHAUDHARI UND F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc., A* (1966) 838.
- 7 R. S. P. COUTTS, J. R. SURTEES, J. M. SWAN UND P. C. WAILES, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1377.
- 8 J. LOCKE UND J. A. MCCLEVERTY, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1157.
- 9 S. A. GIDDINGS, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 849.
- 10 R. B. KING UND C. A. EGGERS, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 340.
- 11 H. KÖPF, B. BLOCK UND M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch.*, 22b (1967) 1077.
- 12 K. ANDRÄ UND E. HILLE, *Z. Chem.*, 8 (1968) 65.
- 13 E. SAMUEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3548.
- 14 H. KÖPF, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 15 HOUBEN-WEYL, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. IX, 4. Aufl., 1955, p. 959.

- 16 W. R. H. HURTLLEY UND S. SMILES, *J. Chem. Soc.*, (1926) 1821.
- 17 G. BÄHR UND G. SCHLEITZER, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1771; 90 (1957) 438.
- 18 W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta*, (1956) 869.
- 19 J. S. FRITZ UND S. S. YAMAMURA, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 1461.
- 20 E. S. GOULD, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 1502.

*J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 353–358