

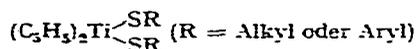
## ÜBER EINIGE $\pi$ -KOMPLEXSTABILISIERTE TITAN-SCHWEFEL-HETEROCYCLLEN

HARTMUT KÖPF UND MAX SCHMIDT

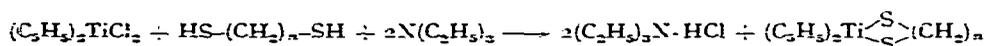
*Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 24. Mai 1965)

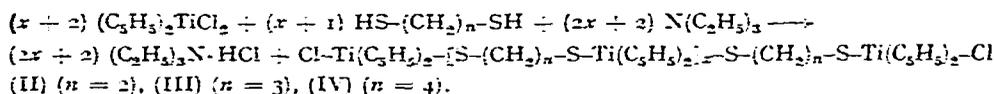
Di- $\pi$ -cyclopentadienyltitan-dichlorid (I) reagiert in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Triäthylamin glatt mit Mercaptanen und Thiophenolen unter Bildung von Di- $\pi$ -cyclopentadienyltitan-bismercaptiden<sup>1</sup> vom Typ:



Beim Versuch, unter ähnlichen Bedingungen aus (I) und Alkan- $\alpha,\omega$ -dithiolen nach



entsprechende ringförmige *Ti*-Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-2-titana-1,3-dithiacycloalkane zu synthetisieren, erhielten wir im Falle der Äthan- ( $n = 2$ ), Propan- ( $n = 3$ ) und Butan-Verbindung ( $n = 4$ ) nicht die gesuchten fünf- bzw. sechs- bzw. siebengliedrigen Ringe, sondern vielmehr (in siedendem Toluol) die chlorhaltigen Oligomeren (II), (III) und (IV) nach

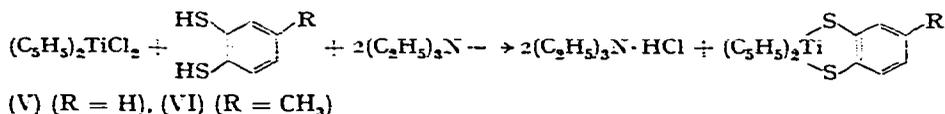


(II), (III) und (IV) fallen als violett-rote Festkörper an, die thermisch bis etwa 200° beständig sind, sich aber an Luft unter Hellfärbung langsam zersetzen. Auffallend ist die – auch unter Luftausschluss zu beobachtende – Lichtempfindlichkeit der Substanzen. In Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen fanden wir für  $x$  Werte von 0 bis  $\sim 4$ . Wegen der Schwerlöslichkeit der Oligomeren konnten weder Molegewichte ermittelt noch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Infrarotspektren\* zeigen jedoch eindeutig das Vorliegen der aromatisierten C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ringe ( $\delta_{\text{C-H}}$  805–815 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C-H}}$  3130–3150 cm<sup>-1</sup>) und der aliphatischen  $-(\text{CH}_2)_n$ -Brücken ( $\nu_{\text{C-H}}$  2940 cm<sup>-1</sup>).

Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, dass unter Ausnutzung des Verdünnungsprinzips aus (I) und Alkan- $\alpha,\omega$ -dithiolen die gesuchten Heterocyclen darstellbar sind, so bot doch die Verwendung von planar gebauten Benzol-*o*-dithiolen oder *cis*-1,2-Dimercaptoäthenen grössere Erfolgsaussichten für den Aufbau titanhaltiger Ringsysteme, weil die beiden HS-Gruppen in diesen Ausgangsmaterialien in einer für den Ringschluss günstigen Lage fixiert sind.

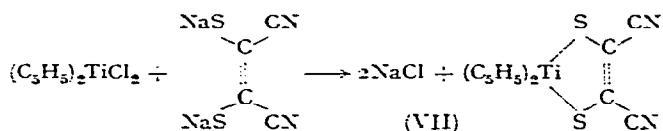
\* Aufgenommen an KBr-Presslingen (Perkin-Elmer Infracord).

Tatsächlich reagieren Benzol-1,2-dithiol und Toluol-3,4-dithiol in ätherischer Lösung bereits bei Raumtemperatur äusserst rasch mit (I), wenn äquivalente Mengen Triäthylamin zugetropft werden:



Nach Abtrennen des gebildeten Hydrochlorids lassen sich aus den tiefgrünen Lösungen die neuen Heterocyclen *Ti*-Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-benzo-2-titana-1,3-dithiolan (V) und *Ti*-Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-5-methylbenzo-2-titana-1,3-dithiolan (VI) in 90 % bzw. 75 % Ausbeute isolieren. Die blauschwarzen Nadeln von (V) (aus Benzol/*n*-Propanol 1:4) schmelzen bei 222–224°, die blauschwarzen Schuppen von VI (aus Benzol/Äther 1:2) bei 158–160°. Sie sind beide an Luft und Licht stabil. Von Wasser werden sie bei Raumtemperatur nicht benetzt und nicht angegriffen. In unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff sind sie sehr gut, in Äther und Alkoholen dagegen nur mässig löslich. Die intensiv grüne Farbe benzolischer Lösungen von (V) und (VI) (monomer gelöst) steht in auffälligem Gegensatz zu der roten Farbe der nicht ringförmigen Di- $\pi$ -cyclopentadienyltitan-bismercaptide<sup>1</sup>.

Der Einsatz von Natrium-*cis*-1,2-dicyanoäthendithiolat anstelle der Benzol-*o*-dithiole führt in Benzol nach



zur Gewinnung von *Ti*-Di- $\pi$ -cyclopentadienyl-2-titana-1,3-dithia-4,5-dicyano-cyclopenten (VII) in 85 % Ausbeute. (VII) fällt nach Extraktion des NaCl-haltigen Niederschlags mit Chloroform in Form feiner olivgrüner Nadeln an, die sich oberhalb ~ 300° langsam unter Dunkelfärbung zersetzen, bis 350° aber nicht schmelzen. Im Gegensatz zu (V) und (VI) ist (VII) in Benzol nur mehr wenig löslich (heller Grünton), dagegen bereits etwas wasserlöslich. Gegen Luftsauerstoff und Licht ist es beständig.

Die neuen Heterocyclen (V), (VI) und (VII) gleichen formal den in unserem Arbeitskreis früher dargestellten Ringen, die anstelle des IVa-Elementes Ti die IVb-Elemente Si, Ge und Sn enthalten<sup>2</sup>. Die Beständigkeit der titanhaltigen Ringe, besonders gegen Solvolyse, ist darauf zurückzuführen, dass die Koordinationslücken am Heteroatom Titan durch  $\pi$ -Bindungen von den Cyclopentadienylringen aus aufgefüllt werden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### (1) Reaktion von Di- $\pi$ -cyclopentadienyltitan-dichlorid (I) mit Alkan- $\alpha,\omega$ -dithiolen

Die Reaktionen werden unter Stickstoff und unter Vermeidung intensiverer Belichtung durchgeführt. (I) (4 mMol, 1.0 g) wird in 20 ml absol. Toluol nach Zugabe von 4 mMol Äthan-1,2-dithiol (Dithioglykol) (0.38 g) bzw. Propan-1,3-dithiol (0.43 g) bzw. Butan-1,4-dithiol (0.50 g) sowie 8 mMol (0.81 g, 1.1 ml) Triäthylamin 3 Std. unter Rückfluss gekocht, bis die Lösung tief violett-rot gefärbt ist. Der nach Abziehen

des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum verbleibende Rückstand wird in Benzol aufgenommen, durch eine Umkehrfritte abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Aus der eingeeengten Benzollösung lassen sich nur geringe Mengen schmieriger Produkte isolieren. Nach Trocknen in der evakuierten Fritte wird der Rückstand mehrfach mit Wasser und zuletzt mit etwas Methanol gewaschen; das durch Eindampfen der wässrigen Waschlösungen erhaltene Triäthylammoniumchlorid wird zur Kontrolle ausgewogen (ber. Menge 1.10 g, gef. 0.90–0.92 g entsprechend 82–84 % Umsetzungen). Der wasserunlösliche, zuerst in der evakuierten Fritte, dann in einer evakuierten Trockenpistole bei 80° über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknete Rückstand ergibt die violett-roten Pulver (II) bzw. (III) bzw. (IV).

TABELLE I

ANALYSENWERTE

Bruttoformel		C	H	Cl	S	Ti	Mol.-Gew. <sup>a</sup>
(II) C <sub>34</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>	ber.: (n = 2, x = 1) gef.:	51.72 52.10	4.85 5.13	8.98 9.57	16.24 15.57	18.20 18.00	789.6
(III) C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub>	ber.: (n = 3, x = 0) gef.:	51.80 52.07	4.91 4.68	13.30 12.10	12.02 13.24	17.96 18.29	533.3
(IV) C <sub>32</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>6</sub> Ti <sub>4</sub>	ber.: (n = 4, x = 2) gef.:	54.59 55.83	5.64 5.13	6.20 5.33	16.82 17.80	16.75 16.85	1144.0
(V) C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> Ti	ber.: gef.:	60.37 60.72	4.43 4.01		20.15 19.55	15.05 14.14	318.3 321
(VI) C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> S <sub>2</sub> Ti	ber.: gef.:	61.44 61.81	4.85 5.16		19.30 20.09	14.41 12.99	332.3 352
(VII) C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ti	ber.: gef.:	52.83 52.78	3.17 3.40		20.15 19.78	15.05 14.73	318.3 285

<sup>a</sup> Osmometrisch in Benzol (Mechrolab-301-A).

#### (2) Reaktion von (I) mit Benzol-*o*-dithiolen

Zur hellroten Suspension von 4 mMol (1.0 g) (I) in 20 ml absol. Äther werden nach Zugabe von 4 mMol Benzol-1,2-dithiol (Dithiobrenzkatechin)<sup>3</sup> (0.57 g) bzw. Toluol-3,4-dithiol (0.62 g) unter magnetischem Rühren 8 mMol (0.81 g, 1.1 ml) Triäthylamin zugetropft, wobei die Lösung augenblicklich eine tiefgrüne Färbung annimmt. Der beim Absaugen in einer Umkehrfritte hinterbleibende grünschwarze Rückstand wird mit Benzol mehrfach ausgewaschen, bis er nur noch hellgefärbtes Triäthylammoniumchlorid enthält, das zur Kontrolle ausgewogen wird (ber. Menge 1.10 g, gef. 1.00–1.05 g entsprechend 91–95 % Umsetzungen). Aus den vereinigten benzolischen Filtraten erhält man beim völligen Einengen am Vakuum rohes (V) bzw. (VI) als blauschwarzes kristallines Pulver in einer Ausbeute von 1.17 g (91.7 %) bzw. 1.00 g (75.2 %). (V) lässt sich aus Benzol/*n*-Propanol (1:4) in Form blauschwarzer Nadeln vom Schmp. 222–224° und (VI) aus Benzol/Äther (1:2) in Form blauschwarzer Schuppen vom Schmp. 158–160° kristallisieren.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum\* von VI (ppm): 2.43 s (CH)<sub>3</sub>, 5.90 s (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.08 m (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). IR-Spektrum\* (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>CH</sub> 2900 (CH<sub>3</sub>); δ<sub>CH</sub> 817 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); δ<sub>CH</sub> 731, 695, 682 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>).

\* Aufgenommen in gesättigter CS<sub>2</sub>-Lösung gegen TMS als ext. Standard (Varian-A-60); s = Singulett, m = Multiplett.

(3) *Reaktion von (I) mit Natrium-cis-1,2-dicyanoäthendithiolat*

Die Suspension von 40 mMol (10.0 g) (I) und 40 mMol (7.4 g) Natrium-cis-1,2-dicyanoäthendithiolat<sup>1</sup> in 300 ml absol. Benzol wird bei Raumtemperatur 3 Std. magnetisch gerührt, wobei sie eine dunkelgrüne Farbe annimmt. Der beim Absaugen durch eine Fritte erhaltene Rückstand wird mehrere Tage mit Chloroform heiss extrahiert, wobei (VII) bereits in der heissen Extraktionslösung teilweise auskristallisiert. Nach dem Erkalten wird die Extraktionslösung am Vakuum stark eingeeengt. Das Kristallisat wird abgesaugt, mit wenig kaltem Chloroform gewaschen und im Trockenschrank bei 50° getrocknet. Man erhält 11.0 g (86.1 %) (VII) in Form feiner, glänzender, dunkelolivgrüner Nadeln, Schmp. > 350°, langsame Zersetzung unter Dunkelfärbung ab ~ 300°. Der Extraktionsrückstand ist NaCl.

IR-Spektrum\* (cm<sup>-1</sup>):  $\delta_{\text{CH}}$  830 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>);  $\nu_{\text{CN}}$  2180.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

## ZUSAMMENFASSUNG

Di- $\pi$ -cyclopentadienyltitan-dichlorid reagiert in Gegenwart von Triäthylamin mit Alkan- $\alpha,\omega$ -dithiolen unter Bildung wenig beständiger chlorhaltiger Oligomere. Mit Benzol-*o*-dithiolen und Triäthylamin bzw. mit Natrium-cis-1,2-dicyanoäthendithiolat bilden sich dagegen in guten Ausbeuten beständige fünfgliedrige Heterocyclen aus zwei Kohlenstoff-, zwei Schwefel- und einem Titan-Atom, dessen Koordinationslücken durch zwei aromatisierte Cyclopentadienylringe koordinativ abgesättigt sind.

## SUMMARY

Di- $\pi$ -cyclopentadienyltitanium dichloride reacts with alkane- $\alpha,\omega$ -dithiols in the presence of triethylamine, forming unstable oligomers which still contain chlorine. The reaction with benzene-*o*-dithiols or sodium-cis-1,2-dicyanoethenedithiolate, on the other hand, leads in good yields to stable five-membered heterocycles consisting of two carbon, two sulphur, and one titanium atom. In these compounds, the coordination vacancies of titanium are filled by two aromatic cyclopentadienyl rings.

## LITERATUR

- 1 H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
- 2 M. WIEBER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 129.
- 3 W. R. H. HURLEY UND S. SMILES, *J. Chem. Soc.*, (1926) 1821.
- 4 G. BÄHR UND G. SCHLEITZER, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 1771, 90 (1957) 438.

\* Aufgenommen an KBr-Presslingen (Perkin-Elmer Infracord).