

*Journal of Organometallic Chemistry*, 363 (1989) C15–C18  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 9714PC

Preliminary communication

## Übergangsmetall–Heteroallen-Komplexe

### XXI \*. Synthese und Struktur von $(C_5H_5)_2Ti[(CF_3)_2CCS]_2$

Jörg Benecke und Ulrich Behrens \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Dezember 1988)

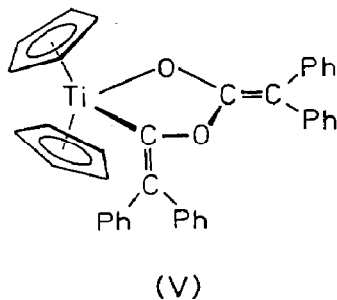
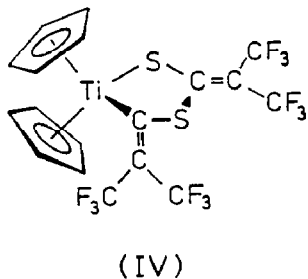
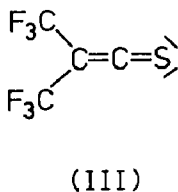
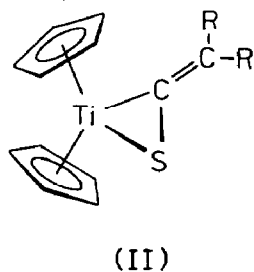
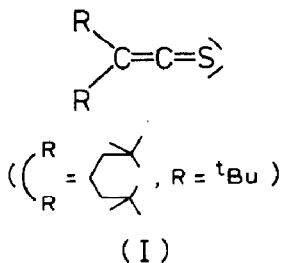
#### Abstract

The reaction of dicarbonyldicyclopentadienyltitanium,  $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ , with bis(trifluormethyl)thioketen,  $(CF_3)_2C=C=S$ , leads to the complex  $(C_5H_5)_2Ti[(CF_3)_2CCS]_2$  which contains a Ti–S–C–S–C ring as confirmed by X-ray structure analysis.

Dicarbonyldicyclopentadienyltitan,  $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$ , reagiert mit sterisch gehinderten Dialkylthioketenen I zu  $\eta^2(C,S)$ -koordinierten Komplexen II mit einer 16-Elektronenkonfiguration am Titanatom [2]. Wir fanden nun, daß Bis(trifluormethyl)thioketen III mit  $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$  zu einem Komplex der analytischen Zusammensetzung  $(C_5H_5)_2Ti[(CF_3)_2CCS]_2$  (IV) reagiert. Die röntgenographische Strukturbestimmung zeigt, daß ein Komplex vorliegt, der einen heterocyclischen Ring aus einem Titanatom, zwei Schwefel- und zwei Kohlenstoffatomen enthält. ROESKY synthetisierte vor kurzem einen ähnlichen Metall–Schwefel-Heterocyclus mit  $(Ph_3P)Pt$  anstelle von  $(C_5H_5)_2Ti$  [3]. Ein zu IV analog gebauter Komplex V, der aus  $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$  und Diphenylketen,  $Ph_2C=C=O$ , entsteht, wurde vor einiger Zeit von FLORIANI beschrieben und die Struktur röntgenographisch bestimmt [4].

Der Titankomplex IV bildet violett-rote, plättchenförmige Kristalle, die an der Luft längere Zeit stabil sind. Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum (75.33 MHz, Toluol- $d_8$ , 270 K) weist für die vier inäquivalenten  $CF_3$ -Gruppen zwei Quartetts bei  $-62.03$  und  $-59.75$  ppm sowie ein Multiplett bei  $-59.93$  ppm ( $2CF_3$ ) auf. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $C_6D_6$ , 300 K) erscheint die Resonanz der Cyclopentadienylringe bei 5.62 ppm. Die Bande der C=C-Streckschwingung ( $1565\text{ cm}^{-1}$ ; KBr) ist sehr intensiv.

\* XX. Mitteilung siehe Ref. 1.



### Röntgenographische Untersuchungen \*

Einkristalle von IV wurden durch Abkühlen ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) einer Lösung der Substanz in Toluol/Hexan erhalten.

**Kristalldaten:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_{12}\text{S}_2\text{Ti}$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.4 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  961.2(3),  $b$  1000.5(6),  $c$  1244.9(4) pm,  $\alpha$  107.63(4),  $\beta$  99.69(3),  $\gamma$  109.26(3) $^{\circ}$ ,  $V$  1028(1)  $\times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $d(\text{ber.})$  1.829  $\text{g cm}^{-3}$ ;  $\mu$  7.1  $\text{cm}^{-1}$ .

Auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden im Bereich  $5^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$  3563 symmetrieunabhängige, signifikante Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ), Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan) registriert. Die Struktur wurde mittels Direkter Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert

\* Der vollständige Datensatz wurde beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-53479 hinterlegt und kann von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, Der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

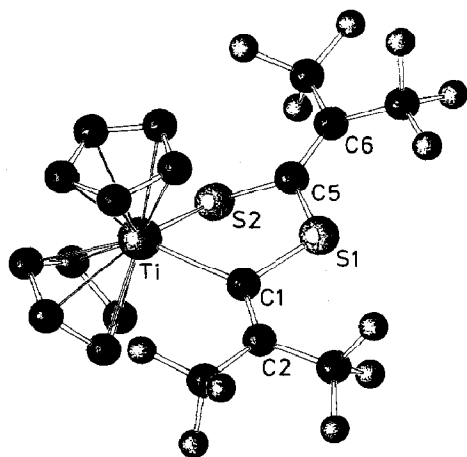


Fig. 1. SCHAKAL-Darstellung von IV.

[5]. Die Lagen der H-Atome wurden berechnet [ $U_{\text{H-Atome}} = 0.118(6)$ ]. Eine der vier  $\text{CF}_3$ -Gruppen weist eine leichte Fehlordnung auf. Die Verfeinerung konvergierte gegen  $R = 0.047$  ( $R_w = 0.050$ ; Gewichtung  $w = [\sigma^2(F) + 0.0005F^2]^{-1}$ ). Figur 1 zeigt eine SCHAKAL-Darstellung des Moleküls [6]; in Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

Die beiden  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe der Verbindung IV sind mit  $50.2^\circ$  stärker gegeneinander geneigt als in den Komplexen II und V ( $45.3$  bzw.  $45.7^\circ$ ) [2,4]. Der fünfgliedrige heterocyclische Ring besitzt eine ausgeprägte Briefumschlag-Konformation (Puckeringsparameter  $q_2 = 2.18$ ;  $\phi_2 = -0.6^\circ$  [7]), wobei das Titanatom 111 pm oberhalb der LSQ-Ebene durch die Atome C(1), S(1), C(5), S(2) liegt. Der Fünfring von Komplex V besitzt die gleiche, aber weniger starke Briefumschlag-Konformation. Die Winkel im Heterocyclenring von beiden Verbindungen IV und V sind deutlich unterschiedlich. So ist z.B. der Winkel Ti–C–O in V erstaunlich klein ( $106.2(8)^\circ$ ) [4]; vergl. Ti–C(1)–S(1)  $114.3(1)^\circ$ . Naturgemäß sind die Winkel am Schwefel im Komplex IV mit  $105.5(1)$  und  $102.2(1)^\circ$  kleiner als die entsprechenden Winkel am Sauerstoff im Komplex V ( $116(1)$  und  $115(1)^\circ$ ), da Schwefel im Vergleich zu Sauerstoff weniger dazu neigt Hybridorbitale für Bindungen zu verwenden. Die Längen der Bindungen Ti–C(1) ( $226.5(3)$  pm) und Ti–S(2) ( $238.9(1)$  pm) sind nicht ungewöhnlich (vergl. z.B.  $227(1)$  pm in  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiPh}_2$  [8];  $241(1)$  in  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SPh})_2$  [9]).

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von IV

Ti–S(2)	238.9(1)	Ti–C(1)	226.5(3)
Ti–C(Cp)	233.9(3)–241.4(3)	Ti–Cp <sup>a</sup>	206.5(2)
C(1)–S(1)	177.2(3)	C(5)–S(1)	176.0(3)
C(5)–S(2)	174.7(3)	C(1)–C(2)	134.9(4)
C(5)–C(6)	135.3(4)	C–CF <sub>3</sub> <sup>a</sup>	150.7(5)
C(1)–Ti–S(2)	80.9(1)	Ti–C(1)–S(1)	114.3(1)
C(1)–S(1)–C(5)	105.5(1)	S(1)–C(5)–S(2)	114.9(2)
C(5)–S(2)–Ti	102.2(1)	Cp–Ti–Cp'	129.8(1)

<sup>a</sup> Mittelwerte.

*Experimenteller Teil*

Unter N<sub>2</sub>-Schutz gibt man zu einer Lösung von 1.32 g (5.6 mmol) frisch sublimiertem (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> [10] in 50 ml Toluol 2.2 g (11.3 mmol) Bis(trifluor-methyl)thioketen [11] gelöst in 25 ml Toluol und rührt 7 h bei 55° C. Dabei findet ein allmählicher Farbwechsel von dunkelrot nach dunkelgrün statt. Die Lösung wird im Vakuum eingengt und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Toluol). Das Eluat wird erneut eingengt und mit dem gleichen Volumen Pentan überschichtet. Nach dem Abkühlen auf -35° C fällt das Produkt in Form violett-roter, plättchenförmiger Kristalle aus. Ausb. 0.63 g (1.1 mmol; 20%). Schmp. 134° C. Elementaranalyse: Gef. C, 38.3; H, 1.8. C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>F<sub>12</sub>S<sub>2</sub>Ti (566.3) ber. C, 38.1; H, 1.8%.

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Literatur**

- 1 T. Sielisch, W. Ziegler und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 359 (1989) 315.
- 2 K. Seitz und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) C47.
- 3 P.G. Jones, H.W. Roesky, Th. Gries, K. Meyer-Bäse und G.M. Sheldrick, *Z. Anorg. Chem.*, 542 (1986) 46.
- 4 G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani, A. Chiesi Villa und C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2995.
- 5 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 6 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.
- 7 M. Nardelli, *PARST7: Programs for Crystallographic Calculations*, Parma 1981.
- 8 V. Kocman, J.C. Rucklidge, R.J. O'Brien und W. Santer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 1340.
- 9 E.G. Muller, S.F. Watkins und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 73.
- 10 B. Demersman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) C24.
- 11 M.S. Raasch, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3470.