

## Preliminary Communication

### 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl und 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)dithiobenzoat als Liganden in Cobalt(II)- und Nickel(II)-Verbindungen \*

Mackele Belay und Frank T. Edelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 31. März 1994)

#### Abstract

$(R_F)_2Co$  (**1**) and  $(R_F)_2Ni$  (**2**) have been prepared by reacting anhydrous  $CoCl_2$  and  $NiCl_2$  with two equivalents of  $R_FLi$  ( $R_F = 2,4,6$ -tris(trifluoromethyl)phenyl). The compounds **1** and **2** are the first homoleptic transition metal derivatives containing  $\sigma$ -bonded  $R_F$  ligands. The previously unknown 2,4,6-tris(trifluoromethyl)dithiobenzoic acid,  $R_FCSSH$  (**3**), and its piperidinium salt,  $[C_5H_5NH_2][R_FCS_2]$  (**4**), have been synthesized and fully characterized. **3** reacts with  $CoCl_2$  and  $NiCl_2$  in diethylether/THF to give  $[R_FCS_2]_2Co(THF)$  (**5**) and  $[R_FCS_2]_2Ni(THF)$  (**6**), respectively.

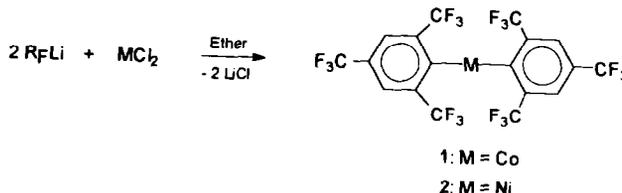
**Key words:** Nonfluoromesityl; 5-Aryl complexes; Cobalt; Nickel; Sulphur ligands

Unter den sterisch anspruchsvollen Liganden, die eine kinetische Stabilisierung reaktiver Spezies ermöglichen [1], hat besonders der Substituent 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)phenyl (=  $R_F$ ) Karriere gemacht [2]. Jüngst konnte gezeigt werden, daß er sich hervorragend zur Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen an schwereren Hauptgruppenelementen eignet. Ein typisches Beispiel ist das ungewöhnlich stabile Diphosphen  $R_FP = PR_F$  [3]. Diese Verbindung weist eine für Diphosphene erstaunlich niedrige Reaktivität auf. Die bemerkenswertesten Resultate wurden in der Chemie der schwereren Carbenhomologen erzielt. Neben dem stabilen Diarylstannylene-Derivat  $(R_F)_2Sn$  [4] konnte mit der Verbindung  $(R_F)_2Pb$  [5] erstmals eine kristalline Diarylblei(II)-Verbindung isoliert werden.  $(R_F)_2Zn$  war

die erste strukturell charakterisierte Diarylzink-Verbindung [6]. Ausschlaggebend für die hohe kinetische Stabilität dieser und anderer Nonfluoromesityl-Derivate ist die Ausbildung von Metall-Fluor-Wechselwirkungen zu den *ortho*- $CF_3$ -Gruppen. Übergangsmetall-Komplexe mit  $\sigma$ -gebundenen Nonfluoromesityl-Liganden wurden bislang in der Literatur noch nicht erwähnt [2]. Wir berichten hier über die Darstellung von  $(R_F)_2Co$  (**1**) und  $(R_F)_2Ni$  (**2**) sowie die Synthese der 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)dithiobenzoessäure (**3**) und einige ihrer Derivate.

#### 1. Ergebnisse und Diskussion

Läßt man auf eine Suspension von wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid in Diethylether zwei Äquivalente  $R_FLi$  (frisch hergestellt aus Nonfluoromesitylen und *n*-Butyllithium) einwirken, erhält man eine dunkelblaue Lösung. Abtrennen des gebildeten Lithiumchlorids und Umkristallisieren des Eindampfrückstands aus Toluol liefert tiefgrünes  $(R_F)_2Co$  (**1**) in 21% Ausbeute.

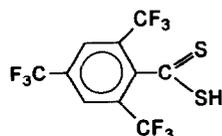
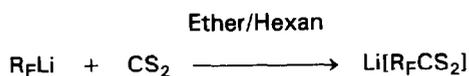


In gleicher Weise läßt sich auch die braune, kristalline Nickel(II)-Verbindung **2** darstellen. Beide Substanzen sind nur mäßig luftempfindlich und lösen sich leicht in Ether, THF oder Toluol. Nach den spektroskopischen und analytischen Daten handelt es sich um solvatreie, homoleptische Diarylmetall(II)-Verbindungen.  $(R_F)_2Co$  ist unzersetzt verdampfbar und liefert im EI-Massenspektrum den Molekülpeak ( $m/z$  621) mit 100% relativer Intensität. Im Falle von **2** ist  $R_FNi$  ( $m/z$  339) das massenhöchste nachweisbare Fragment-Ion. Die  $^1H$ -NMR-Spektren zeigen jeweils nur ein Singulett für die Aromatenprotonen der Nonfluoromesityl-Liganden. Koordiniertes Lösungsmittel läßt sich nicht nachweisen.

Das Vorliegen solvatreier Verbindungen ist besonders bemerkenswert, da homoleptische Diarylderivate des Cobalts und Nickels normalerweise nur in Gegenwart von Donorliganden stabil sind [7,8]. Gut bekannt sind beispielsweise Komplexe des Typs  $CoR_2(PR'_3)_2$

Correspondence to: Dr. Frank T. Edelmann.

\* Professor Eberhard Stupp zum 65. Geburtstag gewidmet.



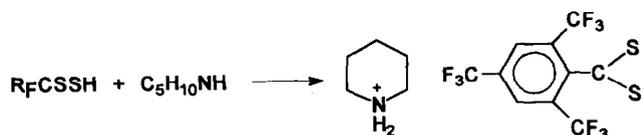
(R, R' = Alkyl, Aryl) [7]. Bis(pentafluorophenyl)cobalt,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Co}$ , wurde bei der Umsetzung von Cobaltbromid mit Pentafluorophenylmagnesiumbromid als blaues Pulver erhalten, das sowohl koordiniertes Lösungsmittel als auch Magnesiumbromid enthält [9]. Auch die Dimesitylverbindungen des Cobalts und Nickels sind hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität nicht annähernd mit **1** und **2** vergleichbar. Dimesitylnickel zerfällt in THF-Lösung ab ca.  $-10^\circ\text{C}$  [10]. Wesentlich stabiler sind erst Komplexe wie  $\text{NiMes}_2(\text{bipy})$  [11] oder  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{CoMes}_3]$  [12]. Ähnlich wie in anderen Verbindungen des Typs  $(\text{R}_F)_2\text{M}$  (M = Sn, Pb, Zn, Cd, Hg [4–6]) dürfte die ungewöhnliche Beständigkeit von **1** und **2** auf der Ausbildung von Metall-Fluor-Kontakten zu Fluoratomen der *ortho*- $\text{CF}_3$ -Gruppen beruhen.

Mit der bisher nicht beschriebenen 2,4,6-Tris(trifluormethyl)dithiobenzoessäure,  $\text{R}_F\text{CSSH}$  (**3**), wurde ein weiteres Nonafluormesityl-Derivat synthetisiert, das sich als neuer Ligand für Übergangsmetalle eignet. Frisch hergestelltes  $\text{R}_F\text{Li}$  reagiert in Diethylether/Hexan mit  $\text{CS}_2$  zu einer tiefroten Lösung. Nach Ansäuern und Aufarbeitung läßt sich  $\text{R}_F\text{CSSH}$  (**3**) in relativ geringer Ausbeute als dunkelrotes Öl isolieren.

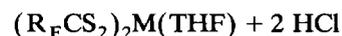
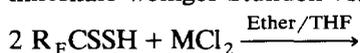
Die 2,4,6-Tris(trifluormethyl)dithiobenzoessäure besitzt einen nur schwachen, unangenehmen Geruch. Spektroskopisch (IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR) und elementaranalytisch läßt sich die Substanz problemlos charakterisieren. Ihre leichte Bildung ist insofern unerwartet, als einfache Carbonylverbindungen mit dem Nonafluormesityl-Substituenten oft sterisch stark gehindert sind. So ist die Verbindung  $\text{R}_F\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  aus sterischen Gründen nicht darstellbar [13]. Auch über Schwierigkeiten bei der Isolierung verschiedener Derivate der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)benzoessäure,  $\text{R}_F\text{COOH}$ , wurde mehrfach berichtet [13,14]. Sterische Faktoren sind sicherlich auch für die geringe Ausbeute bei der Synthese von **3** verantwortlich.

Zur Gewinnung kristalliner Derivate von flüssigen Dithiocarbonsäuren haben sich die Piperidiniumsalze

als besonders nützlich erwiesen [15–17]. Auch im Falle von **3** läßt sich durch Neutralisation mit Piperidin ein kristallines Produkt erhalten.



Durch Waschen mit Pentan erhält man **4** als leuchtend orangeroten Feststoff. Cobalt- und Nickel-Komplexe des  $\text{R}_F\text{CS}_2$ -Anions sind in sehr einfacher Weise direkt aus der freien Säure zugänglich. Läßt man **3** auf eine Suspension von wasserfreiem  $\text{CoCl}_2$  bzw.  $\text{NiCl}_2$  in Ether/THF einwirken, so geht das Metallhalogenid innerhalb weniger Stunden vollständig in Lösung:



Die Cobaltverbindung **5** fällt als tiefgrüner, kristalliner Feststoff an, während **6** schwarze Kristalle bildet. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen in beiden Fällen jeweils ein Singulett, das den Aromatenprotonen der  $\text{R}_F$ -Substituenten zuzuordnen ist, sowie die Signale von koordiniertem THF. In den EI-Massenspektren wird bei beiden Verbindungen das Fragment-Ion  $\text{M}^+\text{-THF}$  mit 100% relativer Intensität beobachtet.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, daß sich der Nonafluormesityl-Substituent auch als  $\sigma$ -Ligand für Übergangsmetalle eignet. Die homoleptischen Diarylmetall(II)-Verbindungen  $(\text{R}_F)_2\text{Co}$  (**1**) und  $(\text{R}_F)_2\text{Ni}$  (**2**) zeichnen sich durch hohe thermische Beständigkeit und gute Löslichkeit aus. Auch das bisher nicht beschriebene 2,4,6-Tris(trifluormethyl)dithiobenzoat-Anion  $[\text{R}_F\text{CS}_2]^-$  eignet sich als Ligand für Übergangsmetalle, wie am Beispiel der Cobalt- und Nickel-Verbindungen **5** und **6** gezeigt werden konnte.

### 3. Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben zur Arbeitstechnik und den verwendeten Geräten finden sich in Lit. [6]. Die Ausgangsverbindungen Nonafluormesitylen [3,14],  $\text{R}_F\text{Li}$  [3,14],  $\text{CoCl}_2$  [18] und  $\text{NiCl}_2$  [18] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.

#### 3.1. Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]cobalt(II) (**1**)

Zur Suspension von 2.94 g (15.5 mmol)  $\text{CoCl}_2$  in 50 ml Ether/Pentan (1:1) tropft man eine frisch herge-

stellte Lösung von 8.68 g (30 mmol)  $R_FLi$ . Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der blaue Rückstand mit 100 ml Toluol extrahiert. Ausgefallenes  $LiCl$  läßt sich durch Filtration über eine dünne Schicht Celite vollständig abtrennen. Das klare Filtrat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 20 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.6 g (21%) **1** als dunkelgrünen Feststoff vom Fp. 286°C (Zers.). Gef.: C, 32.6; H, 0.7.  $C_{18}H_4CoF_{18}$  (621.1) ber.: C, 34.8; H, 0.7%. IR (Nujol): 1620 st, 1304 st, 1280 sst, 1264 st, 1188 st, 1151 sst, 1126 st, 904 st, 849 st, 839 st, 800  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.55 (s, 4 H,  $C_6H_2$ ) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -63.1 (s, 12 F,  $o$ - $CF_3$ ), -66.1 (s, 6 F,  $p$ - $CF_3$ ) ppm. EI-MS (rel. Int. %) 621 (M, 100), 340 ( $R_FCo$ , 32), 282 ( $R_F$ , 56), 263 ( $R_F$ -F, 100).

### 3.2. Bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl]nickel(II) (2)

Analog erhält man ausgehend von 2.94 g (15.5 mmol)  $NiCl_2$  3.42 g (31%) **2** als braunen, kristallinen Feststoff vom Fp. 192°C (Zers.). Gef.: C, 33.8; H, 0.8.  $C_{18}H_4F_{18}Ni$  (620.9) ber.: C, 34.8; H, 0.6%. IR (Nujol): 1620 st, 1304 st, 1280 sst, 1265 st, 1190 st, 1151 sst, 1126 st, 904 st, 849 st, 839 st, 800  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.65 (s, 4 H,  $C_6H_2$ ) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -57.8 (s, 12 F,  $o$ - $CF_3$ ), -60.2 (s, 6 F,  $p$ - $CF_3$ ) ppm. EI-MS (rel. Int. %) 339 ( $R_FNi$ , 30), 244 ( $R_F$ -2F, 100).

### 3.3. 2,4,6-Tris(trifluormethyl)dithiobenzoensäure (3)

Zur frisch bereiteten Lösung von 0.1 mol  $R_FLi$  in Ether/Hexan gibt man 12.1 ml (0.2 mol)  $CS_2$  unverdünnt zu und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Dabei erfolgt eine allmähliche Farbvertiefung nach dunkelrot. Das intermediär gebildete Lithiumsalz wird durch Zugabe von verd. HCl zersetzt, die organische Phase abgetrennt und über  $Na_2SO_4$  getrocknet. Destillation im Ölpumpenvakuum liefert 2.80 g (8%) eines dunkelroten Öls, das bei 120°C/0.1 Torr siedet. Gef.: C, 35.6; H, 0.8; S, 16.3.  $C_{10}H_3F_9S_2$  (358.2) ber.: C, 33.5; H, 0.8; S, 17.9%.  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.82 (s, 2 H,  $C_6H_2$ ), 5.43 (s, 1 H, SH) ppm.  $^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  220.0 (s,  $CS_2$ ), 132.9 (m,  $q$ - $C_6H_2$ ,  $^3J(^{13}C-^{19}F) = 1.2$  Hz), 131.8 (m,  $o$ - $C_6H_2$ ,  $^2J(^{13}C-^{19}F) = 30$  Hz), 130.5 (m,  $p$ - $C_6H_2$ ,  $^2J(^{13}C-^{19}F) = 30$  Hz), 127.8 (m,  $m$ - $C_6H_2$ ,  $^3J(^{13}C-^{19}F) = 3$  Hz,  $^5J(^{13}C-^{19}F) = 1.5$  Hz), 126.0 (m,  $o$ - $CF_3$ ,  $^2J(^{13}C-^{19}F) = 270$  Hz), 124.8 (m,  $p$ - $CF_3$ ,  $^2J(^{13}C-^{19}F) = 270$  Hz) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -57.4 (s, 6 F,  $o$ - $CF_3$ ), -64.0 (s, 3 F,  $p$ - $CF_3$ ) ppm. EI-MS:  $m/z$  (rel. Int. %) 358 (M, 20), 325 (M-SH, 100), 281 ( $R_F$ , 40), 243 ( $R_F$ - $CF_3$ , 60).

### 3.4. Piperidinium-2,4,6-tris(trifluormethyl)dithiobenzoat (4)

3.58 g (10 mmol) **3** und 0.85 g (10 mmol) Piperidin werden in 50 ml THF gelöst und 12 h bei Raumtempe-

ratur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 50 ml Pentan versetzt und der ausgefallene rote Feststoff durch Filtration isoliert. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 1.83 (41%) **4** als orangefarbenes, hygroskopisches Pulver, das bei 161°C schmilzt. Gef.: C, 41.6; H, 3.2; N, 3.3; S, 13.7.  $C_{15}H_{14}F_9NS_2$  (443.4) ber.: C, 40.6; H, 3.1; N, 3.1; S, 14.4%. IR (Nujol): 1630 st, 1588 st, 1300 st, 1276 sst, 1262 st, 1181 st, 1129 st, 838 st, 800  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  8.21 (s, 2 H,  $NH_2$ ), 7.83 (s, 2 H,  $C_6H_2$ ), 2.72 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 1.21 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 0.93 (m, 2 H,  $CH_2$ ) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -56.4 (s, 6 F,  $o$ - $CF_3$ ), -62.9 (s, 3 F,  $p$ - $CF_3$ ) ppm.

### 3.5. Tetrahydrofuran-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)dithiobenzoat]cobalt(II) (5)

Zur Suspension von 0.13 g (1.0 mmol)  $CoCl_2$  in 70 ml THF tropft man eine Lösung von 0.72 g (2.0 mmol) **3** in 50 ml Ether und läßt 3 h bei Raumtemperatur rühren. Der Ansatz wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Waschen des Rückstands mit 20 ml Pentan und Trocknen im Vakuum liefert 0.63 g (82%) eines dunkelgrünen Kristallpulvers vom Fp. 266°C. Gef.: 29.7; H, 1.3; S, 15.7.  $C_{24}H_{12}CoF_{18}OS_4$  (845.5) ber.: C, 34.1; H, 1.4; S, 15.2%. IR (Nujol): 1629 st, 1295 st, 1282 sst, 1195 st, 1190 sst, 1150 st, 916 sst, 841  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  7.62 (s, 4 H,  $C_6H_2$ ), 3.59 (m, 4 H, THF), 1.41 (m, 4 H, THF) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -56.3 (s, 12 H,  $o$ - $CF_3$ ), -63.2 (s,  $p$ - $CF_3$ ) ppm. EI-MS:  $m/z$  (rel. Int. %) 773 ( $M^+$ -THF, 100), 325 ( $R_FCS$ , 100).

### 3.6. Tetrahydrofuran-bis[2,4,6-tris(trifluormethyl)dithiobenzoat]nickel(II) (6)

Analog zu **5** erhält man aus 0.13 g (1.0 mmol)  $NiCl_2$  0.53 g (65%) **6** als kristallinen, schwarzen Feststoff vom Fp. 204°C. Gef.: 32.7; H, 1.3; S, 13.7.  $C_{24}H_{12}F_{18}NiOS_4$  (845.3) ber.: C, 34.1; H, 1.4; S, 15.2%. IR (Nujol): 1629 st, 1298 st, 1281 st, 1192 sst, 1150 sst, 915 st, 841  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  8.99 (s, 4 H,  $C_6H_2$ ), 3.56 (m, 4 H, THF), 1.41 (m, 4 H, THF) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -53.0 (s, 12 H,  $o$ - $CF_3$ ), -63.0 (s,  $p$ - $CF_3$ ) ppm. EI-MS:  $m/z$  (rel. Int. %) 773 ( $M^+$ -THF, 100), 325 ( $R_FCS$ , 100).

## Literatur

- 1 A.H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 386.
- 2 F.T. Edelmann, *Comments. Inorg. Chem.*, 12 (1992) 259.
- 3 M. Scholz, H.W. Roesky, D. Stalke, K. Keller und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 73.
- 4 H. Grützmacher, H. Pritzkow und F.T. Edelmann, *Organometallics*, 10 (1991) 23.
- 5 S. Brooker, J.-K. Buijink und F.T. Edelmann, *Organometallics*, 10 (1991) 25.

- 6 S. Brooker, N. Bertel, D. Stalke, M. Noltemeyer, H.W. Roesky, G.M. Sheldrick und F.T. Edelmann, *Organometallics*, 11 (1992) 192.
- 7 R.D.W. Kemmitt und D.R. Russell, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Herausg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Band 5, S. 1.
- 8 P.W. Jolly, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Herausg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Band 6, S. 37.
- 9 C.F. Smith und C. Tamborski, *J. Organomet., Chem.*, 32 (1971) 257.
- 10 M. Tsutsui und H. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6255.
- 11 W. Seidel, *Z. Chem.*, 25 (1985) 411.
- 12 W. Seidel und I. Burger, *Z. Chem.*, 17 (1977) 31.
- 13 R. Filler, W.K. Gnannt, W. Chen und S. Lin, *J. Fluor. Chem.*, 52 (1991) 99.
- 14 G.E. Carr, R.D. Chambers, T.F. Holmes und D.G. Parker, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 13.
- 15 S. Kato und M. Mizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45 (1972) 3492.
- 16 S. Kato, T. Mitani und M. Mizuka, *Int. J. Sulfur. Chem.*, 8 (1973) 359.
- 17 S. Kato, S. Chiba, M. Mizuka und M. Ishida, *Z. Naturforsch.*, B37 (1982) 736.
- 18 H. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 254 (1947) 37.