

Kurze Mitteilung

**(CH₃)₂Si(C₅H₄)₂ZrS₅: Ein verbrücktes
Zirconocen-Pentasulfid-Chelat**

Nikolaos Klouras

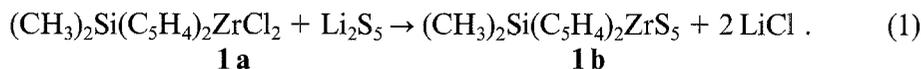
Institut für Anorganische Chemie, Universität Patras, GR-26000 Patras, Griechenland

(CH₃)₂Si(C₅H₄)₂ZrS₅: A Bridged Zirconocene Pentasulfide Chelate (Short Commun.)

Summary. By reaction of the [1]zirconocenophane(CH₃)₂Si(C₅H₄)₂ZrCl₂ with equivalent amounts of LiEt₃BH and sulfur, (CH₃)₂Si(C₅H₄)₂ZrS₅ can be prepared as chelate complex. The structure of this ZrS₅ chelate is discussed on the basis of its ¹H NMR spectrum.

Keywords. [1]Zirconocenophanes; Bridged metallocycloulfanes; Metal-sulfur complexes.

Ringförmig verbrückte Schwefel-Chelate des Typs MS₅ sind eine der interessantesten Klassen von Metall-Schwefel-Komplexen. Zu diesen Chelaten gehören, außer den längst bekannten komplexen Anionen M(S₅)₃²⁻ (M = Pt [1] und Ir [2]), die Metallocen-Pentasulfid-Chelate (C₅H₅)₂MS₅ (M = Ti [3], Zr, Hf [4], V [5]). Einige Verbindungen dieser Klassen können am Cyclopentadienylring substituiert sein, wie z. B. (CH₃C₅H₄)₂TiS₅ [6]. Außerdem existieren für Titan einige *verbrückte* Metallocen-Pentasulfid-Chelate, wie z. B. (CH₃)₂E(C₅H₄)₂TiS₅ (E = Si, Ge [7, 8]). Wir erhielten das erste verbrückte Zirconocen-Pentasulfid-Chelat (**1 b**) bei der Umsetzung von (CH₃)₂Si(C₅H₄)₂ZrCl₂ [9] mit einer Lösung von Dilithiumpentasulfid [4] in THF:



Die in Form eines orangefarbenen Kristallpulvers isolierte Verbindung **1 b** ist an der Luft stabil, zersetzt sich aber zwischen 151 und 155 °C. In CHCl₃, Toluol und CS₂ ist sie gut löslich. Die Zusammensetzung (CH₃)₂Si(C₅H₄)₂ZrS₅ ist elementaranalytisch eindeutig gesichert. Die massenspektroskopisch bestimmte Molmasse stimmt mit dem berechneten Wert gut überein. Das an einem KBr-Preßling aufgenommene IR-Spektrum von **1 b** zeigt in völliger Analogie zu dem schon bekannten (CH₃)₂Si(C₅H₄)₂TiS₅ [8], außer den typischen Banden π-gebundener Cyclopentadienylringe [10], zahlreiche durch den (CH₃)₂Si-Substituenten verursachte Banden.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der in CDCl_3 gelösten Verbindung **1 b** treten ein scharfes $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Singulett sowie im Bereich der Ringprotonen zwei triplettartige Signale im Verhältnis 1 : 1 auf. Somit unterscheidet sich dieses Spektrum von demjenigen der Ausgangsverbindung **1 a** [9] im wesentlichen nur durch geringfügige Signalverschiebungen. Im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der analogen Ti-Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}_5$ dagegen gibt es bemerkenswerte Unterschiede. Wie bekannt [7] weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Ti-Komplexes für die C_5H_4 -Protonen drei Multipletts im Intensitätsverhältnis 2 : 1 : 1 auf. Dieses unerwartete Erscheinungsbild des C_5H_4 -Spektrums wird durch den unterschiedlichen Einfluß der TiS_5 -Anisotropie auf die Protonen der beiden Cyclopentadienylringe erklärt, der die Aufhebung der paarweise magnetischen Gleichwertigkeit der Protonen zur Folge hat und zur Signalaufspaltung führt.

Ein ähnliches Phänomen sollte man auch für die Zr-Verbindung **1 b** erwarten. Offenbar ist aber der ZrS_5 -Sechsring bei Raumtemperatur keine starre Sesselkonformation, sondern klappt ständig rasch um. Dadurch befinden sich die C_5H_4 -Ringe im zeitlichen Mittel in derselben Umgebung, was ihre praktisch unveränderte chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bedingt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit dem NMR-Befund für die Mutterverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrS}_5$ [4], die im Gegensatz zum Ti-Analogon $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ [3], ein einziges Singulett für alle zehn Ringprotonen zeigt.

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{ZrS}_5$ (**1 b**)

Unter Argon-Schutzgasatmosphäre suspendiert man 2 mmol **1 b** mit 20 ml *THF* und gibt dann tropfenweise frisch hergestelltes Li_2S_5 dazu. Dieses wird durch Reaktion von 4 mmol LiEt_3BH und 10 mmol Schwefel erhalten und ist ohne Isolierung nach Verdünnung mit 10 ml *THF* zu verwenden. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine hellbraune Lösung entsteht. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Filtration durch Celite wird die orangefarbene Lösung im Vakuum gerade soweit eingengt, bis genügend Produkt als pulvriger kristalliner Feststoff ausgefallen ist. Die gewünschte Verbindung wird scharf abgenutscht und aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Orangefarbenes feinkristallines Pulver (Ausbeute 14%; Zers. 151–155 °C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 6.70 (t, 4H, C_5H_4), 5.85 (t, 4H, C_5H_4), 0.66 [s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$]. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_5\text{SiZr}$ (437.9). Ber. C 32.91, H 3.22, S 36.61; gef. C 33.12, H 3.09, S 36.83; 437 (M^+).

Literatur

- [1] Hofmann K. A., Höchteln F. (1903) Chem. Ber. **36**: 3090
- [2] Hofmann K. A., Höchteln F. (1904) Chem. Ber. **37**: 245
- [3] Samuel E. (1966) Bull. Soc. Chim. Fr.: 3548
- [4] Shaver A., McCall J. (1984) Organometallics **3**: 1823
- [5] Köpf H., Wirl A., Kahl W. (1971) Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**: 137
- [6] Kahl W. (1977) Dissertation. Techn. Univ., Berlin
- [7] Köpf H., Kahl W. (1974) J. Organomet. Chem. **64**: C 37
- [8] Klouras N. (1977) Dissertation. Techn. Univ., Berlin
- [9] Köpf H., Klouras N. (1982) Z. Naturforsch. **38 b**: 321
- [10] Müller E., Petersen J., Dahl L. (1976) J. Organomet. Chem. **111**: 91

Eingegangen 25. September 1990. Angenommen 8. Oktober 1990