

## Synthese von ringsubstituierten Titanocen-Sulfidotetraselenid-Chelaten

**Nikolaos Klouras**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Patras, GR-260 00 Patras, Griechenland

### Synthesis of Ring-Substituted Titanocene Sulfidotetraselenide Chelates

**Summary.** Reaction of the titanocene complexes  $(RC_5H_4)_2Ti(SH)_2$  [ $R = CH_3, Si(CH_3)_3$ ] with elemental selenium in refluxing carbon disulfide leads to  $H_2S$  evolution and to selective formation of the titanocene sulfidotetraselenides  $(RC_5H_4)_2TiSSe_4$ . In these compounds the  $SSe_4$  chain acts as a bidentate chelating ligand.

**Keywords.** Titanocene sulfidotetraselenides; Selenium-sulfur chelates; Ringsubstituted cyclopentadienyl complexes.

### Einleitung

Titanocenpentasulfid-Chelate mit cyclischer Verknüpfung von Titanatom und Schwefelkette werden üblicherweise durch doppelte Umsetzung von Titanocendichloriden mit Polysulfidionen-Lieferanten wie Ammonium-, Natrium oder Lithiumpolysulfid dargestellt [1–4]. Für die Modellverbindung  $(C_5H_5)_2TiS_5$  sind jedoch, ausgehend vom reaktionsfreudigen  $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ , auch andere Synthesewege bekannt [5], z. B.



Interessanterweise führt die entsprechende Reaktion von  $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$  mit rotem Selen nicht zu einem Homopentachalkogenid-Chelat, sondern zum  $(C_5H_5)_2TiSSe_4$ , das eine fünfgliedrige Heterochalkogenkette enthält [6];



Nach diesem Verfahren und ausgehend von den Bis(hydrogensulfiden)  $(CH_3C_5H_4)_2Ti(SH)_2$  (1) und  $[(CH_3)_3SiC_5H_4]_2Ti(SH)_2$  (2) gelang uns jetzt die Darstellung der ersten ringsubstituierten Titanocen-sulfidotetraselenide  $(CH_3C_5H_4)_2TiSSe_4$  (3) bzw.  $[(CH_3)_3SiC_5H_4]_2TiSSe_4$  (4).

### Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden in Argonatmosphäre unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vorher gereinigt und getrocknet. Die Ausgangsverbindungen  $(CH_3C_5H_4)_2TiCl_2$  und  $[(CH_3)_3SiC_5H_4]_2TiCl_2$  wurden nach Literaturvorschriften [7, 8]

hergestellt. Rotes Selen wurde durch Einleiten von  $\text{SO}_2(\text{g})$  in eine mit konz.  $\text{HCl}$  stark angesäuerte wäßrige Lösung von  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Merck) erhalten [9].

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Gallencamp ermittelt. Für die C, H-Analyse wurde ein C, H, N-Analysator 185 der Firma Hewlett-Packard verwendet. Die Massenspektrenaufnahme erfolgte an einem Varian MAT 311 A Massenspektrometer. Die IR-Spektren (Perkin-Elmer 457) wurden im Bereich von  $4000$  bis  $250\text{ cm}^{-1}$  an  $\text{KBr}$ -Presslingen vermessen. Zur Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente das Gerät Varian T-60 A. Die angegebenen Verschiebungswerte sind auf den Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  umgerechnet. Analysenwerte und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten finden sich in den Tabellen 1 und 2.

#### Darstellung von $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{SH})_2$ (**1** und **2**). (Allgemeine Vorschrift)

In eine Suspension von  $4\text{ mmol } (\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$  in  $30\text{ ml}$  Toluol und  $9\text{ mmol}$  (Überschuß)  $\text{Et}_3\text{N}$  wird  $2\text{ h}$   $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Die entstehende dicke Lösung wird mit  $50\text{ ml}$  Toluol verdünnt. Dann wird vom ausgefallenen  $\text{Et}_3\text{HCl}$  abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, wobei ein schwarzbrauner kristalliner Feststoff zurückbleibt.

#### Darstellung von $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiSSe}_4$ (**3** und **4**). (Allgemeine Vorschrift)

$2\text{ mmol } (\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{SH})_2$  und  $16\text{ mmol}$  rotes Selen in  $70\text{ ml}$   $\text{CS}_2$  werden  $24\text{ h}$  unter Rühren am Rückfluß gekocht. Unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung entsteht schließlich eine schwarzviolette Lösung und ein grauer Niederschlag (Selen), der abfiltriert und mit  $50\text{ ml}$   $\text{CS}_2$  ausgezogen wird. Die vereinigten  $\text{CS}_2$ -Lösungen ergeben nach dem Einengen bis zur Trockne und Umkristallisieren aus Benzol reines  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiSSe}_4$  in feinen schwarzvioletten Kristallen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die neuen Pentachalkogenid-Chelate **3** und **4** werden in Form feiner schwarzvioletter Kristalle isoliert. Im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen **1** und **2** schmelzen die luftbeständigen Komplexe **3** und **4** unzersetzt bei  $171$ – $173^\circ\text{C}$  bzw.  $111$ – $113^\circ\text{C}$  (Tabelle 1) und damit niedriger als die unsubstituierte Modellspezies  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiSSe}_4$  (Schmp.  $204^\circ\text{C}$  [6]). **3** und **4** lösen sich unter Erhaltung ihrer Farbe bevorzugt in schwefelhaltigen und stark polaren Solventien. Mit  $\text{HCl}(\text{g})$  reagieren

**Tabelle 1.** Eigenschaften und Analysendaten der Komplexe **1**–**4**

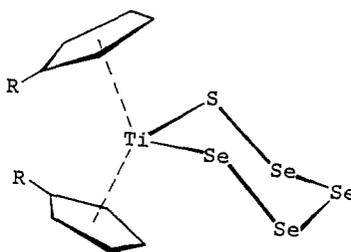
	Ausbeute [%] Farbe	Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Summenformel	Molmasse		Analyse	
				gef.	(ber.)	gef. (ber.) [%]	
						C	H
<b>1</b>	46 schwarzbraun	Z. 135–150	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Ti}$	271	(272.3)	52.59 (52.93)	6.07 (5.92)
<b>2</b>	42 schwarzbraun	Z. 120–140	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	388	(388.6)	49.22 (49.45)	7.07 (7.26)
<b>3</b>	28 schwarzviolett	171–73	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{SSe}_4\text{Ti}$	553	(554.0)	26.38 (26.01)	2.71 (2.55)
<b>4</b>	33 schwarzviolett	111–13	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{SSe}_4\text{Si}_2\text{Ti}$	671	(670.3)	28.25 (28.67)	4.05 (3.91)

**Tabelle 2.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>a</sup> der Komplexe 1–4

	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$ (ppm)	$\delta(\text{SH})$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)
<b>1</b>	6.42 m (8)	3.50 s (2)	2.35 s (6)
<b>2</b>	6.68 t (4), 6.35 t (4)	3.42 s (2)	0.25 s (18)
<b>3</b>	6.41 m (2), 6.17 m (4), 5.95 m (2)		2.54 s (3), 2.23 s (3)
<b>4</b>	5.99 m (6), 5.78 m (2)		0.22 s (12), 0.15 s (6)

<sup>a</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ ; Temperatur  $25^\circ\text{C}$ ; die in Klammern gesetzten Zahlen entsprechen den relativen Intensitäten

**3** und **4** ziemlich rasch unter Abscheidung von grauem Selen und  $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$  und unter Bildung von öligen Produkten undefinierter Zusammensetzung.



Die IR-Spektren der Komplexe **3** und **4** zeigen erwartungsgemäß die charakteristischen Schwingungen der Cyclopentadienylringe zwischen  $3\ 100$  und  $800\ \text{cm}^{-1}$  [10], sowie zahlreiche durch die  $\text{CH}_3$ - bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituenten verursachte Banden. S-S-Absorptionen treten nicht auf.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** und **4** (Tabelle 2) erscheinen bei Raumtemperatur drei bzw. zwei Multipletts für die  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen und zwei scharfe Singulets für die  $\text{CH}_3$ - bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen im erwarteten Intensitätsverhältnis. Diese im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen beobachtete Verdopplung der  $\text{CH}_3$ -Signale kann man wie im Falle der analogen Pentachalkogenide  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_5$  ( $X = \text{S}, \text{Se}$ ) [11] auf den Anisotropieeffekt des in fixierter Sesselkonformation befindlichen  $\text{TiSSe}_4$ -Chelatrings zurückführen. Eine Aufspaltung in Teilspektren zeigt aus dem gleichen Grund auch das  $\text{AA}'\text{BB}'$ -System der  $\text{C}_5\text{H}_4$ -Protonen.

Bisher konnten keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden, die Konstitution der Komplexe **3** und **4** geht jedoch zweifelsfrei aus den Analysendaten (Tabelle 1) und den erhaltenen spektroskopischen Daten hervor.

Aufgrund der obigen Tatsachen, der Darstellungsweise der Komplexe **3** und **4**, aber auch ihrer Massenspektren, die u. a. die Fragmente  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiS}^+$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_5\text{H}_4]_2\text{TiS}^+$  zeigen, ist anzunehmen, daß die Chelatgruppe über ein S- und ein Se-Atom an das Ti gebunden ist und demzufolge die Komplexe **3** und **4** die dargestellte Struktur besitzen.

## Literatur

- [1] Köpf H., Block B. (1969) Chem. Ber. **102**: 1504
- [2] Köpf H., Block B., Schmidt M. (1968) Chem. Ber. **101**: 272
- [3] Köpf H., Kahl W. (1974) J. Organomet. Chem. **64**: C 37

- [4] Shaver A., McCall J. M. (1984) *Organometallics* **3**: 1823
- [5] Köpf H. (1969) *Chem. Ber.* **102**: 1509
- [6] Köpf H., Block B. (1968) *Proc. 11th Int. Conf. Coord. Chem., Haifa and Jerusalem (Abstr. No. D 58 337)*
- [7] Reynolds L., Wilkinson G. (1959) *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**: 86
- [8] Köpf H., Klouras N. (1982) *Chem. Scripta* **19**: 122
- [9] Brauer G. (1960) *Handbuch der Präparativen Anorg. Chem., Bd. 1, 2. Auflage.* Enke, Stuttgart, S. 376
- [10] Duce P., Kingston B., Lappert M., Spalting T., Srivastava R. (1969) *J. Chem. Soc. (A)*: 2106
- [11] Kahl W. (1977) *Dissertation. Techn. Univ., Berlin*

*Eingegangen 10. Oktober 1990. Angenommen 25. Oktober 1990*