

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. 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 cm^{-1} an KBr-Presslingen vermessen. Zur Aufnahme der ^1H -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 ^1H -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 mmol $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ in 30 ml Toluol und 9 mmol (Überschuß) Et_3N wird 2 h H_2S eingeleitet. Die entstehende dicke Lösung wird mit 50 ml Toluol verdünnt. Dann wird vom ausgefallenen Et_3HCl abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt, wobei ein schwarzbrauner kristalliner Feststoff zurückbleibt.

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

2 mmol $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{SH})_2$ und 16 mmol rotes Selen in 70 ml CS_2 werden 24 h unter Rühren am Rückfluß gekocht. Unter H_2S -Entwicklung entsteht schließlich eine schwarzviolette Lösung und ein grauer Niederschlag (Selen), der abfiltriert und mit 50 ml CS_2 ausgezogen wird. Die vereinigten CS_2 -Lösungen ergeben nach dem Einengen bis zur Trockne und Umkristallisieren aus Benzol reines $(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{TiSe}_4$ 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°C bzw. 111 – 113°C (Tabelle 1) und damit niedriger als die unsubstituierte Modellschubstanz $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiSe}_4$ (Schmp. 204°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

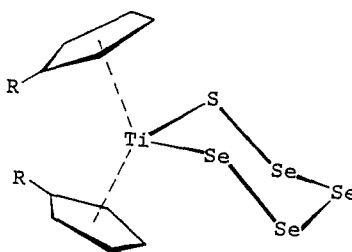
	Ausbeute [%] Farbe	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	Summenformel	Molmasse		Analyse	
				gef.	(ber.)	gef. (ber.) [%]	
						C	H
1	46 schwarzbraun	Z. 135–150	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Ti}$	271	(272.3)	52.59 (52.93)	6.07 (5.92)
2	42 schwarzbraun	Z. 120–140	$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{Si}_2\text{Ti}$	388	(388.6)	49.22 (49.45)	7.07 (7.26)
3	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)
4	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. ^1H -NMR-Spektren^a der Komplexe 1–4

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

^a Lösungsmittel CDCl_3 ; Temperatur 25°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 cm^{-1} [10], sowie zahlreiche durch die CH_3 - bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituenten verursachte Banden. S-S-Absorptionen treten nicht auf.

In den ^1H -NMR-Spektren von **3** und **4** (Tabelle 2) erscheinen bei Raumtemperatur drei bzw. zwei Multipletts für die C_5H_4 -Protonen und zwei scharfe Singulets für die CH_3 - bzw. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen im erwarteten Intensitätsverhältnis. Diese im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen beobachtete Verdopplung der CH_3 -Signale kann man wie im Falle der analogen Pentachalkogenide $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TiX}_5$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) [11] auf den Anisotropieeffekt des in fixierter Sesselkonformation befindlichen TiSSe_4 -Chelatrings zurückführen. Eine Aufspaltung in Teilspektren zeigt aus dem gleichen Grund auch das AA'BB'-System der C_5H_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