Synthese und spektroskopische Charakterisierung neuer Mono(cyclopentadienyl)titan(IV)thiolat-Komplexe des Typs $\text{CpTi}(\text{SR})_n(\text{Cl})_{3-n}$ mit $n = 1, 2, 3$

Synthesis and Spectroscopic Characterization of
New Mono(cyclopentadienyl)titanium(IV) Thiolate Complexes of the Type
 $\text{CpTi}(\text{SR})_n(\text{Cl})_{3-n}$, $n = 1, 2, 3$

Thomas Klapötke, Regina Laskowski und Hartmut Köpf*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Z. Naturforsch. **42b**, 777–780 (1987); eingegangen am 31. Oktober 1986/30. Januar 1987

Cyclopentadienyl-dichloro-thiolato-titanium(IV) Complexes,
Cyclopentadienyl-chloro-bis(thiolato)-titanium(IV) Complexes,
Cyclopentadienyl-tris(thiolato)-titanium(IV) Complexes

The mono(cyclopentadienyl)titanium(IV) derivatives $\text{CpTi}(\text{SR})\text{Cl}_2$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$, C_6H_{11} , C_2H_5), $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SR})\text{Cl}_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$), $\text{CpTi}(\text{SR})_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SR})_2\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SR})_3$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) were prepared by reaction of CpTiCl_3 or $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ with equivalent amounts of the appropriate lithium thiolates, or with the free thiol and triethylamine, respectively. The new thiolate complexes were characterized by ^1H NMR and mass spectroscopy.

Einleitung

Obwohl zahlreiche Reaktionen der Mono- und Bis-(thiolat)-Komplexe des Bis(cyclopentadienyl)titan(IV)-Systems lange bekannt sind und eine Vielzahl von Verbindungen des Typs $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})\text{Cl}$ und $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) dargestellt werden konnte [1–4], sind nur wenige Thiolat-Komplexe der entsprechenden Mono(cyclopentadienyl)-Spezies beschrieben [5, 6]. Unseres Wissens sind bisher keine nicht-heterocyclischen Bis- und Tris(thiolat)-Komplexe des Mono(cyclopentadienyl)titan(IV)-Systems näher untersucht worden. Die Synthese von $\text{CpTi}(\text{SCH}_3)_2\text{Cl}$ und $\text{CpTi}(\text{SCH}_3)_3$ ist lediglich in einer Patentvorschrift erwähnt [7], jedoch ohne weitere Angaben. Als erster Vertreter der $\text{CpTi}(\text{SR})\text{Cl}_2$ -Komplexe wurde $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ durch Reaktion von CpTiCl_3 mit Thiophenol unter Anwesenheit einer Hilfsbase erhalten [5]. Die Synthese eines entsprechenden Tris(thiolat)-Komplexes hingegen war auf diesem Reaktionsweg nicht möglich [5]. Als einziger gut charakterisierter Vertreter der Cyclopentadienylchlorobis(thiolat)titan(IV)-Komplexe ist kürzlich

der Metallacyclus $\text{CpTi}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-}4)\text{Cl}$ beschrieben worden [6]. In der vorliegenden Arbeit werden weitere Vertreter der Gruppe $\text{CpTi}(\text{SR})\text{Cl}_2$ vorgestellt, sowie die Synthese von Verbindungen der Typen $\text{CpTi}(\text{SR})_2\text{Cl}$ und $\text{CpTi}(\text{SR})_3$ angegeben.

Ergebnisse

CpTiCl_3 bzw. $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ werden gemäß (1) aus Cp_2TiCl_2 bzw. $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ nach [8] durch Kommutierung mit TiCl_4 dargestellt:

Durch Reaktion von CpTiCl_3 bzw. $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ mit einem, zwei oder drei Moläquivalenten der jeweils frisch gemäß (2) in Benzol dargestellten Lithiumthiolate konnten die neuen Mono- (**1–4** und **8–10**), Bis- (**13–14**) sowie Tris(thiolat)-Komplexe (**15**) des Cyclopentadienyltitan(IV)-Systems dargestellt werden (3–7).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Hartmut Köpf.

14

Einige weitere *halogensubstituierte* Mono(thiophenolat)-Derivate (**5–7** und **11–12**) konnten durch direkte Umsetzung der freien Thiole mit CpTiCl_3 bzw. $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ und Triethylamin als Hilfsbase gemäß (8, 9) dargestellt werden.

13 ist der erste nichtheterocyclische Cyclopentadienylbis(thiolat)titan(IV)-Komplex und **15** der erste Tris(thiophenolat)-Komplex des Typs $\text{CpTi}(\text{SR})_3$ ($\text{R} = \text{Aryl}$).

15

Die Komplexe **1–15** (Tab. I) zeigen gute Löslichkeit in aromatischen Solventien und chlorierten Kohlenwasserstoffen, sind aber in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Petrolether nahezu unlöslich. Unter den generell oxidations- und hydrolyseempfindlichen Komplexen sind die Cp- gegenüber den Cp'-Derivaten sowie de aromatischen Mercaptide, besonders das Pentafluor-Derivat **7**, gegenüber den aliphatischen stabiler. Die Empfindlichkeit der gelben bis violetten Thiolate nimmt mit abnehmendem Chlor-Gehalt am Ti-Zentralatom zu.

Die NMR-Daten der Komplexe sind in Tab. II zusammengestellt.

Die Isotopenmuster der Massenspektren stimmen mit den theoretisch berechneten in guter Näherung überein. Alle Verbindungen zeigen als Signal mit höchstem *m/e*-Wert einen intensiven, dem Molekulation zuzuordnenden Peak (Tab. I). Im Fall der neuartigen Mono(cyclopentadienyl)bis- (**13**) und -tris(thiolat)-Komplexe (**15**) wurde die Ionengenerese unter den

Tab. I. Eigenschaften und Analysendaten der Komplexe **1–15**.

Verbindung	Farbe	Schmelzpunkt [°C]	Analyse (ber. Werte) C H	M [g/mol]	MS [<i>m/e</i>] (Int.)
1 $\text{CpTi}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	gelb	61	33,83 (34,31) 3,83 (4,11)	245,03	244 (100)
2 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$	gelb	^a	43,88 (44,16) 5,05 (5,39)	299,12	298 (100)
3 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_2\text{Cl}_2$	gelborange	51	46,66 (46,93) 4,23 (3,94)	307,10	306 (100)
4 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o)_2\text{Cl}_2$	rot	^a	46,62 (46,93) 4,29 (3,94)	307,10	306 (100)
5 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br-}p)_2\text{Cl}_2$	orange	46	35,28 (35,52) 2,59 (2,44)	371,97	370 (100)
6 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\text{Cl}_2$	orange	52	40,18 (40,37) 3,05 (2,77)	327,52	326 (82)
7 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2\text{Cl}_2$	gelb	85	34,30 (34,49) 1,20 (1,32)	383,02	382 (88)
8 $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	dunkelrot	^a	46,51 (46,93) 3,91 (3,93)	307,10	306 (47)
9 $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p)_2\text{Cl}_2$	orange	^a	48,33 (48,62) 4,34 (4,39)	321,13	320 (100)
10 $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o)_2\text{Cl}_2$	rotbraun	^a	48,40 (48,62) 4,26 (4,39)	321,13	320 (100)
11 $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Br-}p)_2\text{Cl}_2$	rotbraun	^a	36,99 (37,34) 3,04 (2,87)	386,00	384 (100)
12 $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\text{Cl}_2$	rot	46	42,54 (42,20) 2,99 (3,25)	341,54	340 (100)
13 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	rotorange	^a	55,42 (55,67) 4,03 (4,12)	366,79	366 (100)
14 $\text{Cp}'\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-}4)\text{Cl}$	rot	62	49,09 (49,31) 4,32 (4,14)	316,73	316 (100)
15 $\text{CpTi}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$	violett	^a	62,52 (62,71) 4,36 (4,58)	440,51	440 (52)

^a Zerfließen unter Zersetzung an Luft.

Verbindung	δ_{Cp}^b [ppm]	$\delta_{\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3}$ [ppm]	δ_{R} [ppm]
1	6,32 s (5)		1,05 q (2); 0,40 t (3)
2	6,31 s (5)		1,78–1,03 m (11)
3	6,21 s (5)		7,67 d (2); 7,00 d (2); 2,08 s (3)
4	6,18 s (5)		6,89–6,39 m (4); 2,15 s (3)
5	6,33 s (5)		7,05 d (2); 6,89 d (2)
6	6,32 s (5)		7,02 d (2); 6,85 d (2)
7	6,31 s (5)		
8	6,25 m (4)	1,98 s (3)	7,04 m (5)
9	6,26 m (4)	2,03 s (3)	7,00–6,73 m (4); 2,13 s (3)
10	6,22 m (4)	1,97 s (3)	6,92 m (4); 2,12 s (3)
11	6,33 m (4)	2,02 s (3)	6,82 d (2); 6,59 d (2)
12	6,28 m (4)	2,18 s (3)	6,79 d (2); 6,57 d (2)
13	6,30 s (5)		7,00 m (10)
14	6,27 m (4)	2,05 s (3)	7,52–6,63 m (3); 2,30 s (3)
15	6,21 s (5)		7,80–6,80 m (15)

Tab. II. ^1H -NMR-Daten der Komplexe **1–15**^a des Typs $\text{CpTi}(\text{SR})_n(\text{Cl})_{3-n}$ mit $n = 1, 2, 3$.

^a Solvens: C_6D_6 , $\delta = 7,25$ ppm;
^b bei **8–11** und **12**, **14**: $\delta_{\text{Cp}'}$.

im Massenspektrometer vorliegenden Bedingungen mittels Verfolgung metastabiler Zerfälle mit Hilfe der linked-scan-Technik aufgezeigt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Verwendung absolutierter, argongesättigter Lösungsmittel und getrockneter Apparaturen in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen waren durch Umkristallisation bzw. Destillation vorbehandelt und spektroskopisch rein. Die Synthese von CpTiCl_3 bzw. $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$ erfolgte nach Literaturvorschrift [8] aus Cp_2TiCl_2 bzw. $\text{Cp}'_2\text{TiCl}_2$ [9]. Die Aufnahme der

Kernresonanzspektren (Bruker WP 80) erfolgte mit i. Vak. eingeschmolzenen Proben. Die Massenspektren (Varian MAT 311 A) wurden nach der EI-Methode aufgenommen, die angegebenen m/e -Werte entsprechen den Isotopen ^{32}S , ^{35}Cl , ^{48}Ti und ^{79}Br . Analysenwerte, Molmassen (MS), Farben und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte finden sich in Tab. I, die ^1H -NMR-Daten sind in Tab. II zusammengefaßt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **1–4**, **8–10** und **13–15** (Tab. III)

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitung, Pulverkolben und Tropftrichter wird in 50 ml

Verbindung	CpTiCl_3^a		RSH^b		$^n\text{BuLi}$ ($c=1,6$ mol/l)		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
1	2,01	9,17	0,57	9,17	0,58	9,17	1,78	79
2	1,75	7,98	C_2H_5 0,93	7,98	0,51	7,98	1,77	74
3	1,02	4,67	C_6H_{11} 0,58	4,67	0,30	4,67	1,12	78
4	1,29	5,89	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ 0,73	5,89	0,38	5,89	1,39	77
8	1,89	8,02	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ 0,88	8,02	0,51	8,02	1,87	75
9	1,15	4,91	C_6H_5 0,61	4,91	0,31	4,91	1,16	74
10	1,22	5,23	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ 0,65	5,23	0,33	5,23	1,18	70
13	0,87	4,00	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o$ 0,88	8,00	0,51	8,00	1,08	74
14	0,39	1,67	C_6H_5 0,26	1,67	0,21	3,34	0,45	85
15	0,81	3,69	1,22	11,07	0,70	11,07	1,25	77
			C_6H_5					

Tab. III. Präparative Daten der Komplexe **1–4**, **8–10** und **13–15**.

^a Bei **8–10** $\text{Cp}'\text{TiCl}_3$;
^b bei **14** 1,2-(SH) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{-}4$.

Verbindung	CpTiCl ₃ ^a		RSH		NEt ₃		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
5	0,53	2,43	0,46	2,43	0,25	2,43	0,71	78
6	0,80	3,62	C ₆ H ₄ Br- <i>p</i> 0,52	3,62	0,37	3,62	0,74	62
7	0,51	2,35	C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i> 0,47	2,35	0,24	2,35	0,71	79
11	0,70	3,01	C ₆ F ₅ 0,57	3,01	0,30	3,01	0,86	74
12	0,76	3,28	C ₆ H ₄ Br- <i>p</i> 0,47	3,28	0,33	3,28	0,88	79
			C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>					

Tab. IV. Präparative Daten der Komplexe **5–7** und **11–12**.^a Bei **11** und **12** Cp'TiCl₃.

trockenem Benzol das freie Thiol (RSH) gelöst. Die in *n*-Hexan gelöste stöchiometrische Menge *n*-Butyllithium wird unter Rühren zugetropft, wobei sich das entsprechende Lithium-thiolat bildet. Nach 30 min Nachrühren wird das feste CpTiCl₃ bzw. Cp'TiCl₃ zugesetzt und 12 h nachgerührt. Eine Farbänderung zeigt die spontan eintretende Reaktion an. Nach Filtration von ausgefallenem Lithiumchlorid und Einengen der Lösung i. Vak. zur Trockne wird der verbleibende Rückstand aus Chloroform umkristallisiert und i. Vak. bei 25 °C getrocknet.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **5–7** und **11–12** (Tab. IV)

In einen 100-ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitung, Pulverkolben und Tropftrichter wird in 50 ml

trockenem Benzol zuerst das freie Thiol und anschließend das CpTiCl₃ bzw. Cp'TiCl₃ gelöst. Unter Rühren wird nun die stöchiometrische Menge Triethylamin rasch zugetropft, wobei eine Farbänderung ebenfalls spontane Reaktion anzeigt, und 12 h nachgerührt. Nach Trennung durch Filtration von ausgefallenem Ammonium-hydrochlorid wird das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt, der verbleibende Rückstand aus Chloroform umkristallisiert und das Produkt bei 25 °C i. Vak. getrocknet.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau A. Stöckel sind wir für die Aufnahme der Massenspektren, Frau D. Bernhardt für die Durchführung von Elementaranalysen und Herrn M. Dettlaff für die Aufnahme der Kernresonanzspektren zu Dank verpflichtet.

- [1] R. S. P. Coutts, J. R. Surtees, J. M. Swan und P. C. Wailes, *Aust. J. Chem.* **19**, 1377 (1966).
- [2] H. Köpf, S. Grabowski und B. Block, *J. Organomet. Chem.* **246**, 243 (1983).
- [3] H. Köpf und M. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340**, 139 (1965).
- [4] S. A. Giddings, *Inorg. Chem.* **6**, 849 (1967).
- [5] H. Köpf und B. Block, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1534 (1968).

- [6] H. Köpf und Th. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **307**, 319 (1986).
- [7] S. A. Giddings, American Cyanamid Co., U. S. P. 3030395, **1961/62**.
- [8] R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4211 (1960).
- [9] G. Wilkinson und J. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4281 (1954).