

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

KOORDINATIONSVERBINDUNGEN OLIGOMERER THIOALDEHYDE MIT TITANTETRACHLORID

Max Schmidt^a; Manfred Weck^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg

To cite this Article Schmidt, Max and Weck, Manfred(1985) 'KOORDINATIONSVERBINDUNGEN OLIGOMERER THIOALDEHYDE MIT TITANTETRACHLORID', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 25: 1, 21 – 24

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508074252

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508074252>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

KOORDINATIONSVERBINDUNGEN OLIGOMERER THIOALDEHYDE MIT TITANTETRACHLORID

MAX SCHMIDT und MANFRED WECK

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-8700 Würzburg*

(Received April 4, 1985)

The coordinative behaviour of the "weak bases" trimeric, tetrameric, and pentameric thioformaldehyde as well as trimeric thioacetaldehyde is studied towards the "hard acid" titaniumtetrachloride. The adducts $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{TiCl}_4$, 1, $(\text{CH}_2\text{S})_4 \cdot \text{TiCl}_4$, 2, $(\text{CH}_2\text{S})_5 \cdot \text{TiCl}_4$, 3, $2(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{TiCl}_4$, 4, $2(\text{CH}_2\text{S})_4 \cdot \text{TiCl}_4$, 5, $2(\text{CH}_2\text{S})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, 6, and $(\text{CH}_3\text{CHS})_3 \cdot \text{TiCl}_4$, 7, have been synthesized.

Das Komplexbildungsvermögen der "weichen Basen" trimerer, tetramerer und pentamerer Thioformaldehyd sowie trimerer Thioazetaldehyd gegenüber der "harten Säure" Titantetrachlorid wird untersucht. Die Addukte $(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{TiCl}_4$, 1, $(\text{CH}_2\text{S})_4 \cdot \text{TiCl}_4$, 2, $(\text{CH}_2\text{S})_5 \cdot \text{TiCl}_4$, 3, $2(\text{CH}_2\text{S})_3 \cdot \text{TiCl}_4$, 4, $2(\text{CH}_2\text{S})_4 \cdot \text{TiCl}_4$, 5, $2(\text{CH}_2\text{S})_2 \cdot \text{TiCl}_4$, 6, und $(\text{CH}_3\text{CHS})_3 \cdot \text{TiCl}_4$, 7, werden beschrieben.

Bereits 1870 hat A. W. von Hofmann zur Aufklärung der Stöchiometrie und des molekularen Aufbaus des trimeren Thioformaldehyds 1,3,5-Trithiacyclohexan, (Tri-thian), dessen Additionsverbindungen mit AgNO_3 , PtCl_2 , PtCl_4 und HgCl_2 herangezogen.¹ Fast 100 Jahre lang wurde solchen Addukten keine Aufmerksamkeit mehr geschenkt, bis dann 1966 und 1968 verschiedene Arbeitsgruppen Trithian-Addukte an Hg-II, Cu-I- und Ag-I- neu darstellten und spektroskopisch sowie kristallographisch untersuchten.^{2–6} In den siebziger Jahren folgten weitere Studien an Neutralkomplexen des trimeren Thioformaldehyds mit Hg-I-⁷ und Sb-III-^{8–10} halogeniden.

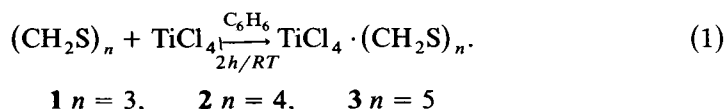
Eine tetramere und eine pentamere Form des Thioformaldehyds, 1,3,5,7-Tetrathiocyclooctan, $(\text{CH}_2\text{S})_4$, bzw. 1,3,5,7,9-Pentathiacyclodekan, $(\text{CH}_2\text{S})_5$, wurden erst 1959 bzw. 1966 entdeckt.^{11,12} Die neuen oligomeren Thioaldehyde können durch die unterschiedlichen Lösungseigenschaften ihrer Silbernitratkomplexe präparativ voneinander getrennt werden.^{13,14} Neben diesen Silbernitrat-Addukten $\text{AgNO}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_4$ und $\text{AgNO}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_5$ des tetrameren bzw. pentameren Thioformaldehyds ist bisher als einziger Komplex mit Übergangsmetallen durch Umsetzung von Norbornadien-tetracarbonyl-Molybdän mit 1,3,5,7-Tetrathiocyclooctan in einer Ligandenaustauschreaktion Tetrathiacyclooctan-tetracarbonyl-Molybdän, $(\text{CH}_2\text{S})_4\text{Mo}(\text{CO})_4$ bekannt geworden.¹⁵

Vom trimeren Thioacetaldehyd kannte man bis jetzt nur die Komplexe $(\text{CH}_3\text{CHS})_3\text{M}(\text{CO})_5$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $(\text{CH}_3\text{CHS})_3\text{M}(\text{CO}_3)$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$.^{16,17}

Kürzlich berichteten nun, unabhängig von unseren Untersuchungen, S. R. Wade und G. R. Willey¹⁸ über die Bildung von Neutralkomplexen von Au-III-, Nb-V-, Sb-V-, Sn-IV-, Ta-V- und Ti-IV-Halogeniden mit 1,3,5-Trithiacyclohexan: $\text{AuCl}_3 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_3$, $\text{SbCl}_5 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_3$, $\text{TaCl}_5 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2\text{S})_3$, $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2\text{S})_3$ und $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{CH}_2\text{S})_3$.

Die Infrarotspektren solcher Addukte zeigen eine markante Ähnlichkeit mit denen des freien Liganden. Dies spricht dafür, daß die zentrosymmetrische Sesselkonformation des sechsgliedrigen Ringes bei der Komplexbildung erhalten bleibt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen^{8-10,13-17} der Komplexbildungsfähigkeit der "weichen Basen", wie sie die oligomeren Thioaldehyde darstellen, mit verschiedenen "harten" bzw. "weichen Säuren" interessieren wir uns auch für Addukte mit TiCl_4 . Wir haben deshalb benzolische Lösungen der drei oligomeren Thioformaldehyde (6-Ring, 8-Ring und 10-Ring) bei Raumtemperatur mit jeweils äquimolaren Mengen TiCl_4 zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen in praktisch quantitativer Ausbeute die gewünschten Verbindungen **1**, **2** und **3**:

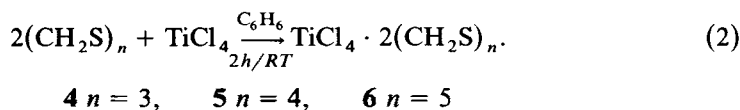


Es handelt sich um gelb bis orange gefärbte Festkörper, die zwischen 117 und 129°C schmelzen (teilweise unter Zersetzung). Bis jetzt ist es nicht gelungen, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturuntersuchung zu züchten. **1**, **2** und **3** sind extrem feuchtigkeitsempfindlich. An Luft hydrolysieren sie sofort unter Entfärbung, wobei die cyclischen Thioether unverändert freigesetzt werden—die Base Wasser verdrängt dabei offensichtlich zunächst die Schwefelliganden. Die extreme Hydrolyseempfindlichkeit erschwert auch die Aufnahme wirklich aussagekräftiger IR-Spektren (in Verreibung oder als Preßling) so sehr, daß nicht mehr klar zwischen noch gebundenen und bereits freigesetzten Liganden-Ringen unterschieden werden kann. Dagegen zeigen die aufgenommenen Festkörper-Raman-Spektren recht intensive Banden im Bereich zwischen 300 und 400 cm^{-1} , welche den Titan-Schwefel- bzw. Titan-Chlor-Bindungen zugeordnet werden können.

1, **2** und **3** sind unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ohne signifikante Donor-Wirkung. Zur Koordination fähige Solventien (z.B. Ether, Amine usw.) reagieren sofort in Ligandenaustauschreaktionen. Dieses Verhalten schließt eine wünschenswerte ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexverbindungen aus.

Daß die bindenden Kräfte zwischen den Schwefelatomen der offensichtlich die "harten" Metallzentren verbrückenden oligomeren Thioaldehyde und zwischen diesen Metallzentren nur vergleichsweise schwach, und die Koordinationsverbindungen damit thermisch nicht sehr beständig sein können, ergibt sich unter anderem auch aus den aufgenommenen Massenspektren. In keinem Fall konnte ein Molpeak beobachtet werden, während die Ionen der Ringmoleküle und von TiCl_4 neben deren Fragmentierungsprodukten deutlich erkennbar sind.

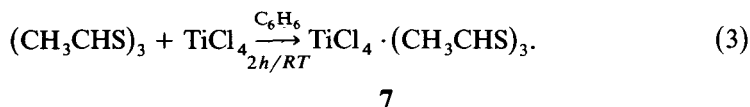
Setzt man die schwefelhaltigen Basen gegenüber der Säure TiCl_4 im Überschuß (2 : 1 bis 5 : 1) in die Reaktionen ein, dann entstehen, wieder praktisch quantitativ, 1 : 2-Komplexe:



Auch **4**, **5** und **6** fallen als orangefarbene Pulver an; sie schmelzen, wieder teilweise unter Zersetzung, zwischen 134 und 210°C. Die außerordentlich ausgeprägte Hydro-

lyseempfindlichkeit der Komplexe entspricht der der Verbindungen **1** bis **3**. Auch das Löslichkeitsverhalten ist völlig identisch, woraus sich die gleichen Konsequenzen ergeben, wie oben bereits für die 1 : 1-Addukte beschrieben.

Setzt man anstelle der oligomeren Thioformaldehyde den trimeren Thioacetaldehyd ein (die Versuche verlaufen mit beiden Konformeren gleich), dann erhält man, auch mit einem Überschuß an Thioaldehyd, immer nur einen 1 : 1-Komplex:



7 (Ausbeute 83%) ist intensiv gelb gefärbt und schmilzt unter Zersetzung ab 95°C. Die Tatsache, daß es nicht gelingt, auch ein 1 : 2-Addukt zu erhalten, führen wir auf den erhöhten Raumbedarf der ringförmigen Base zurück.

Über die Struktur der stöchiometrisch zweifelsfrei charakterisierten Verbindungen **1** bis **7** können zur Zeit noch keine konkreten Aussagen gemacht werden. Beim Vergleich mit Komplexen anderer Lewis-Säuren mit Thioaldehyden, die von uns hergestellt und untersucht werden,¹⁹ fällt unter anderem besonders die Beständigkeit des Achtrings $(\text{CH}_2\text{S})_4$ und des Zehnrings $(\text{CH}_2\text{S})_5$ gegenüber der "harten Säure" TiCl_4 auf, für die wir noch keine befriedigende Erklärung anbieten können. Tri-thian, $(\text{CH}_2\text{S})_3$, ist bekanntlich sowohl thermisch als auch gegenüber Lewis-Säuren recht stabil und nur schwer zum lange bekannten Polythian, $(\text{CH}_2\text{S})_\infty$ zu polymerisieren. Besonders die tetramere, aber auch die pentamere Form des Thioformaldehyds gehen dagegen viel leichter in diese polymere Form über—warum sie das, angelagert an die "harte Säure" TiCl_4 , nicht so leicht tun, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Umsetzungen wurden in 250 ml-Kolben mit seitlichem Ansatz durchgeführt, die zunächst evakuiert, dann ausgeheizt und schließlich mit reinem trockenem Stickstoff geflutet wurden. Zur benzolischen Lösung (ca. 80–100 ml Benzol) der Thioaldehyde wurde jeweils die entsprechende Menge frisch destilliertes Titan-tetrachlorid getropft. Nach 2-stündigem magnetischem Rühren wurden die entstandenen Niederschläge in üblicher Weise abfiltriert, mit Pentan gründlich gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet (bei Raumtemperatur). Alle Operationen werden unter strengstem Feuchtigkeits-ausschluß durchgeführt.

$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_3$, **1**. Ansatz 691 mg (5.0 mMol) $(\text{CH}_2\text{S})_3$, 0.55 ml (5.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 1.59 g (97% d.Th.). Schmp. 122–125°C unter Zersetzung. $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_4\text{S}_3\text{Ti}$ (328): Ber: Ti, 14.6; C, 11.0; H, 1.84; S, 29.3, Cl, 43.2. Gef: Ti, 14.6; C, 11.4; H, 1.89; S, 29.9; Cl, 44.1. Ramanspektrum (cm^{-1}): 2955(w), 2895(w), 1380, 1178, 738(s), 660(vs), 405(s), 395(s), 331(vs), 290(s), 240(w), 167(s), 135.

$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_4$, **2**. Ansatz 184 mg (1.0 mMol) $(\text{CH}_2\text{S})_4$, 0.11 ml (1.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 355 mg (95%) d.Th.). Schmp. 117–120°C. $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_4\text{S}_4\text{Ti}$ (374.1): Ber: Ti, 12.8; C, 12.8; H, 2.16; S, 34.3; Cl, 37.9. Gef: Ti, 12.6; C, 13.9; H, 2.35; S, 34.2; Cl, 36.2. Ramanspektrum (cm^{-1}): 740(w), 660, 385(s), 325(b), 245(vw), 165(b), 115(w).

$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_2\text{S})_5$, **3**. Ansatz 230 mg (1.0 mMol) $(\text{CH}_2\text{S})_5$, 0.11 ml (1.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 419 mg (100% d.Th.). Schmp. unter Zersetzung 124–129°C. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{S}_5\text{Ti}$ (420.2): Ber: Ti, 11.4; C, 14.3; H, 2.40; S, 38.2; Cl, 33.8. Gef: Ti, 12.3; C, 15.1; H, 2.37; S, 35.7; Cl, 35.0. Ramanspektrum (cm^{-1}): 2898, 1380, 1181, 740(s), 658(vs), 403(s), 372(w), 318(w), 285(vs).

$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2\text{S})_3$, **4**. Ansatz 1.38 g (10 mMol) $(\text{CH}_2\text{S})_3$, 0.55 ml (5.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 2.30 g (99% d.Th.). Schmp. 134–137°C. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_6\text{Ti}$ (466.2): Ber: Ti, 10.3; C, 15.5; H, 2.59; S, 41.3; Cl, 30.4.

Gef: Ti, 10.3; C, 15.5; H, 2.71; S, 39.3; Cl, 28.6. Ramanspektrum (cm^{-1}): 1220(w), 743(vw), 728(vw), 685(w), 660, 440, 385(vs), 330(vs), 260(w), 240(w), 187, 163(s), 134. Massenspektrum (absolute Intensität): m/e 138 ($(\text{CH}_2\text{S})_3^+$, 18.0), 92 ($(\text{CH}_2\text{S})_2^+$, 5.8), 46 (CH_2S^+ , 19.0); kein Molpeak.

$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2\text{S})_4$, 5. Ansatz 922 mg (5.0 mMol) $(\text{CH}_2\text{S})_4$, 0.22 ml (2.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 1120 mg (100% d.Th.). Schmp. unter Zersetzung 210–215°C. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{S}_8\text{Ti}$ (558.4): Ber: Ti, 8.58; C, 17.2; H, 2.89; S, 45.9; Cl, 25.4. Gef: Ti, 9.06; C, 16.9; H, 2.92; S, 45.3; Cl, 25.9. Massenspektrum (relative Intensität): m/e 190 (TiCl_4^+ , 1.52), 155 (TiCl_3^+ , 2.76), 138 ($(\text{CH}_2\text{S})_3^+$, 100), 92 ($(\text{CH}_2\text{S})_2^+$, 36.7), 46 (CH_2S^+ , 84.2).

$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_2\text{S})_5$, 6. Ansatz 461 mg (2.0 mMol) $(\text{CH}_2\text{S})_5$, 0.11 ml (1.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 635 mg (97% d.Th.). Schmp. unter Zersetzung 138–141°C. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{S}_{10}\text{Ti}$: Ber: Ti, 7.36; C, 18.5; H, 3.10; S, 49.3; Cl, 21.8. Gef: Ti, 7.16; C, 19.8; H, 3.34; S, 50.4; Cl, 20.8. Ramanspektrum (cm^{-1}): 1375, 1175, 735(s), 655(vs), 405, 287(vs).

$\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CHS})_3$, 7. Ansatz 5.41 g (30.0 mMol) $(\text{CH}_3\text{CHS})_3$, 3.3 ml (30.0 mMol) TiCl_4 . Ausbeute 9.20 g (83% d.Th.). Schmp. unter Zersetzung 95–102°C. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{S}_3\text{Ti}$ (370.1): Ber: Ti, 12.9; C, 19.5; H, 3.27; S, 26.0; Cl, 38.3. Gef: Ti, 13.3; C, 19.4; H, 3.33; S, 25.6; Cl, 38.1. Massenspektrum (absolute Intensität): m/e 180 ($(\text{CH}_3\text{CHS})_3^+$, 3.42), 120 ($(\text{CH}_3\text{CHS})_2^+$, 1.98), 60 (CH_3CHS^+ , 10.31).

DANK

Herrn Dr. E. Weißflog danken wir für die Überlassung unveröffentlichter Versuchsergebnisse, Herrn Dr. B. Fröhlich für die Aufnahmen von Raman-Spektren. M. W. dankt für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums des Fonds der Chemischen Industrie. Finanziell und durch Chemikalienspenden wurden die Untersuchungen unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. W. von Hofmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **584**, (1870).
2. J. A. W. Dalziel und T. G. Hewitt, *J. Chem. Soc.*, **A**, 233 (1966).
3. J. A. W. Dalziel, T. G. Hewitt und S. D. Ross, *Spectrochimica Acta*, **22**, 1267 (1966).
4. W. R. Costello, A. T. Mc Phail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc.*, **A**, 1190 (1966).
5. R. S. Ashworth, C. K. Prout, A. Domenicano und A. Vaciago, *J. Chem. Soc. A*, 93 (1968).
6. A. Domenicano, R. Spagna und A. Vaciago, *Chem. Comm.*, 1291 (1968).
7. K. Brodersen, G. Lier und W. Rölz, *Chem. Ber.*, **108**, 3243 (1975).
8. M. Schmidt, R. Bender, J. Ellermann und G. Gäbelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **437**, 149 (1977).
9. W. Lindemann, R. Wögerbauer und P. Berger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **437**, 155 (1977).
10. M. Schmidt, R. Bender und Chr. Burschka, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **454**, 160 (1979).
11. M. Schmidt und K. Blättner, *Angew. Chem.*, **71**, 407 (1959).
12. M. Schmidt, K. Blättner, P. Kochendörfer und H. Ruf, *Z. Naturforsch.* **21b**, 622 (1966).
13. M. Schmidt und E. Weißflog, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **406**, 271 (1974).
14. E. Weißflog, Dissertation, Univ. Würzburg, 1974.
15. W. A. Schenk und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.*, **96**, 375 (1975).
16. M. Schmidt und W. A. Schenk, *Naturwissenschaften*, **58**, (2), 96 (1971).
17. M. Schmidt und W. A. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **416**, 311 (1975).
18. S. R. Wade und G. R. Willey, *Inorganica Chim. Acta*, **72**, 201 (1983).
19. M. Schmidt, M. Weck und E. Weißflog, noch unveröffentlicht.