

Übergangsmetallkomplexe mit Schwefelliganden, XLVI^a

Zn-, Cd-, Hg-, Sn-, Pb-, Sb-, Bi- und Ti-Komplexe mit den zwei- und vierzähligen Thiolatliganden ^{bu}S₂²⁻ = 3,5-Di(*t*-butyl)benzol-1,2-dithiolat(2-), ^S₄²⁻ = 1,2-Bis(2-mercaptophenylthio)ethan(2-) und ^{bu}S₄²⁻ = 1,2-Bis(3,5-di(*t*-butyl)-2-mercaptophenylthio)ethan(2-)

Transition Metal Complexes with Sulfur Ligands, XLVI^a

Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Bi and Ti Complexes with the Bi- and Tetradentate Thiolato Ligands

^{bu}S₂²⁻ = 3,5-Di(*t*-butyl)benzene-1,2-dithiolate(2-),

^S₄²⁻ = 1,2-Bis(2-mercaptophenylthio)ethane(2-) and

^{bu}S₄²⁻ = 1,2-Bis(3,5-di(*t*-butyl)-2-mercaptophenylthio)ethane(2-)

Dieter Sellmann*, Gerhard Freyberger und Matthias Moll

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Z. Naturforsch. **44b**, 1015–1022 (1989); eingegangen am 12. April 1989

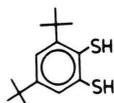
Thiolato Complexes, Maingroup and Transition Metals

Syntheses of neutral ^{bu}S₂²⁻, ^S₄²⁻ and ^{bu}S₄²⁻ and of anionic ^{bu}S₂²⁻-complexes with various main group and transition metals are described. The complexes were prepared by reacting the neutral sulfur ligands or their alkali salts with the metal halide or alkoxide. The ligands coordinate to metal ions in normal as well as high oxidation states. No redox reactions occur in the latter case. The complexes are usually soluble in organic solvents and were characterized by elemental analysis and spectroscopic means.

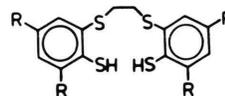
Einleitung

Metallkomplexe mit Thiolat- und Thioetherliganden weisen häufig ungewöhnliche vielkernige Strukturen [2] oder Redox Eigenschaften [3] auf, bilden oftmals die aktiven Zentren von Oxidoreduktasen wie z. B. Nitrogenasen, Hydrogenasen oder Nitratreduktase [4], werden im Falle von Cu, Zn, Cd, Hg und Pb in Transport- und Speicherproteinen gefunden [4, 5] und stellen potentiell Radiodiagnostika bzw. -therapeutika dar, wenn die Metallzentren radioaktiv sind [6]; auch die Antidot-Wirkung von Thiolen wie 2,3-Dimercaptopropanol bei As-, Sb- und Pb-Vergiftungen beruht wahrscheinlich auf der Bildung der entsprechenden Metallkomplexe [7]. Vor diesem Hintergrund haben wir die Koordinationseigenschaften der kürzlich von uns beschriebenen Thiolat-Thioether-Liganden ^S₄²⁻ = 1,2-Bis(2-mercaptophenylthio)ethan(2-) [8], ^{bu}S₄²⁻ = 1,2-Bis[3,5-di(*t*-butyl)-2-mercaptophenylthio]ethan(2-) sowie ^{bu}S₂²⁻ = 3,5-Di(*t*-butyl)ben-

zol-1,2-dithiolat(2-) [9] gegenüber Haupt- und Nebengruppenmetallen untersucht



^{bu}S₂²⁻-H₂



R = H: ^S₄²⁻-H₂

R = ^{bu}: ^{bu}S₄²⁻-H₂

und dabei eine Reihe neuer Komplexe erhalten, die hier beschrieben werden sollen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter N₂ in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: Zeiss Infrarotspektrophotometer IMR 16, Varian-MAT 212-Massenspektrometer, Jeol-JNM-PX 60- und JNM-GX 270-FT-NMR-Spektrometer. ¹H(270 MHz)- und ¹³C(67,8 MHz)-Verschiebungen sind als δ-Werte in ppm rel. TMS angegeben, die ¹¹³Cd(59,79 MHz)-, ¹¹⁹Sn(100,55 MHz)- und ¹⁹⁹Hg(48,17 MHz)-Verschiebungen beziehen sich auf CdSO₄, SnMe₄ bzw.

^a XLV. Mitteilung s. Ref. [1].

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. D. Sellmann.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/0900-1015/\$ 01.00/0

HgMe₂. Die Liganden ^{bu}S₂'-H₂ und ^{bu}S₄'-H₂ [9] sowie ^S₄'-H₂ [8] wurden nach l. c. erhalten, BuLi als 1,6-molare Lösung in Hexan von der Fa. Merck, Darmstadt, bezogen.

Synthesen der Komplexe

[M(^{bu}S₄')]; M = Zn, Cd, Hg, Sn, Pb

2,35 g (4,40 mmol) ^{bu}S₄'-H₂ in 50 ml THF werden bei -78 °C mit 5,5 ml (8,80 mmol) BuLi versetzt, auf R.T. erwärmt und zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wird in 50 ml MeOH aufgenommen, und jeweils 10 ml dieser Lösung (≅ 0,88 mmol Ligand) werden zu je 0,88 mmol des jeweiligen Metallsalzes in 30 ml MeOH getropft. Nach ca. 2 h Rühren werden die ausgefallenen Niederschläge abfiltriert, mit 20 ml kaltem MeOH gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet.

[Zn(^{bu}S₄')]: Einwaage 0,12 g ZnCl₂; Ausbeute 0,36 g (69%) weißes Pulver. ¹H-NMR (CS₂): 7,15 (m, 4H, C₆H₂); 3,0 (m, 4H, C₂H₄); 1,55 (s, 18H, C₄H₉); 1,25 (s, 18H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CS₂): 150,5; 146,3; 144,7; 128,5; 125,6; 125,4; 38,0; 37,5; 33,8; 31,0; 29,6.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₄S₄Zn (598,28)

Ber. C 60,23 H 7,41 S 21,43,

Gef. C 60,47 H 7,60 S 21,51.

Molmasse 596 (FD-massenspektroskopisch).

[Cd(^{bu}S₄')]: Einwaage 0,23 g Cd(CH₃COO)₂·2H₂O; Ausbeute 0,45 g (70%) weißes Pulver. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,15 (m, 4H, C₆H₂); 3,3 (m, 4H, C₂H₄); 1,5 (s, 9H, C₄H₉); 1,4 (s, 9H, C₄H₉); 1,25 (s, 9H, C₄H₉); 1,2 (s, 9H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): 154,1; 151,7; 149,2; 147,4; 144,3; 138,8; 134,7; 130,6; 130,0; 126,2; 123,9; 122,2; 38,5; 38,1; 35,6; 34,8; 33,5; 32,8; 32,2; 32,0; 31,9; 30,5. ¹¹³Cd-NMR (CDCl₃): 568,5.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₄CdS₄ (645,32)

Ber. C 55,84 H 6,87 S 19,87,

Gef. C 55,94 H 6,81 S 19,85.

Molmasse 646 (FD-massenspektroskopisch).

[Hg(^{bu}S₄')]: Einwaage 0,28 g Hg(CH₃COO)₂; Ausbeute 0,63 g (97%) weißes Pulver. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,45 (d, 2H, C₆H₂); 7,3 (d, 2H, C₆H₂); 3,4 (m, 4H, C₂H₄); 1,65 (s, 18H, C₄H₉); 1,3 (s, 18H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): 152,8; 148,6; 136,8; 135,6; 124,9; 124,0; 38,4; 35,4; 33,1; 31,8; 31,0. ¹⁹⁹Hg-NMR (CD₂Cl₂): -817,0.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₄HgS₄ (733,50)

Ber. C 49,12 H 6,05 S 17,48,

Gef. C 49,05 H 6,05 S 17,45.

Molmasse 734 (FD-massenspektroskopisch).

[Sn(^{bu}S₄')]: Einwaage 0,20 g SnCl₂·2H₂O; Ausbeute 0,56 g (98%) elfenbeinfarbenes Pulver. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,3 (s, 2H, C₆H₂); 7,2 (s, 2H, C₆H₂); 3,4 (m, 4H, C₂H₄); 1,55 (s, 18H, C₄H₉); 1,25 (s, 18H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 155,3; 146,3; 133,6; 125,3; 124,0; 37,5; 34,5; 32,2; 31,2; 30,1. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -274,5.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₄S₄Sn (651,61)

Ber. C 55,30 H 6,81 S 19,68,

Gef. C 55,11 H 6,77 S 19,80.

Molmasse 652 (FD-massenspektroskopisch).

[Pb(^{bu}S₄')]: Einwaage 0,33 g Pb(CH₃COO)₂·3H₂O; Ausbeute 0,63 g (98%) gelbes Pulver. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,35 (d, 2H, C₆H₂); 7,2 (d, 2H, C₆H₂); 3,65 (m, 4H, C₂H₄); 1,5 (s, 18H, C₄H₉); 1,25 (s, 18H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 154,3; 146,5; 141,8; 136,2; 125,6; 123,9; 37,4; 34,4; 31,8; 31,4; 30,5.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₄PbS₄ (740,13)

Ber. C 48,69 H 5,99 S 17,33,

Gef. C 48,33 H 6,07 S 17,22.

Molmasse 740 (FD-massenspektroskopisch).

[M(^S₄')]; M = Zn, Cd, Hg, Sn, Pb

Je 10 ml einer Lösung von 2,01 g (6,50 mmol) ^S₄'-H₂ und 0,71 g (13,00 mmol) NaOMe in 50 ml MeOH (≅ 1,30 mmol Ligand) werden zu je 1,30 mmol des jeweiligen Metallsalzes in 20 ml MeOH getropft. Nach mehrstündigem Rühren werden die Niederschläge abfiltriert, mit 25 ml MeOH gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet.

[Zn(^S₄')]: Einwaage 0,18 g ZnCl₂; Ausbeute 0,41 g (84%) weißes Pulver. ¹H-NMR (d₆-DMSO): 7,2 (m, 8H, C₆H₄); 3,0 (m, 4H, C₂H₄). ¹³C{¹H}-NMR (d₆-DMSO): 149,6; 132,4; 131,8; 130,2; 127,7; 123,0; 34,9.

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂S₄Zn (373,85)

Ber. C 44,98 H 3,23 S 34,30,

Gef. C 44,98 H 3,25 S 34,21.

Molmasse 372 (EI-massenspektroskopisch).

[Cd(^S₄')]: Einwaage 0,35 g Cd(CH₃COO)₂·2H₂O; Ausbeute 0,52 g (98%) weißes Pulver.

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂CdS₄ (420,88)

Ber. C 39,95 H 2,87 S 30,46,

Gef. C 40,14 H 2,94 S 30,20.

Molmasse 422 (EI-massenspektroskopisch).

[Hg(^S₄')]: Einwaage 0,41 g Hg(CH₃COO)₂; Ausbeute 0,65 g (98%) weißes Pulver. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,35 (m, 8H, C₆H₄); 3,1 (m, 4H, C₂H₄). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 145,4; 133,6; 133,2; 128,4; 125,2; 35,1. ¹⁹⁹Hg-NMR (CDCl₃): -516,1.

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂HgS₄ (509,08)

Ber. C 33,03 H 2,37 S 25,19,

Gef. C 33,09 H 2,41 S 25,11.

Molmasse 510 (EI-massenspektroskopisch).

[Sn(^{bu}S₄)]: Einwaage 0,30 g SnCl₂ · 2 H₂O; Ausbeute 0,52 g (94%) elfenbeinfarbenes Pulver. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,15 (m, 8H, C₆H₄); 3,45 (m, 4H, C₂H₄). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 145,5; 134,2; 133,0; 132,0; 128,2; 124,6; 35,0. ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): -274,5.

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂S₄Sn (427,18)

Ber. C 39,36 H 2,83 S 30,02,

Gef. C 39,09 H 2,82 S 29,80.

Molmasse 428 (EI-massenspektroskopisch).

[Pb(^{S₄})]: Einwaage 0,49 g Pb(CH₃COO)₂ · 3 H₂O; Ausbeute 0,61 g (91%) gelbes Pulver. ¹H-NMR (d₆-DMSO): 7,05 (m, 8H, C₆H₄); 3,5 (m, 4H, C₂H₄). ¹³C{¹H}-NMR (d₆-DMSO): 148,2; 136,6; 135,2; 131,3; 126,9; 123,3; 32,1.

Elementaranalyse für C₁₄H₁₂PbS₄ (515,68)

Ber. C 32,61 H 2,34 S 24,87,

Gef. C 32,51 H 2,34 S 25,18.

Molmasse 516 (EI-massenspektroskopisch).

[Bi(Cl)(^{bu}S₄)]: 0,33 g (1,05 mmol) BiCl₃ werden mit 0,56 g (1,05 mmol) ^{bu}S₄-H₂ in 50 ml THF versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich die blaßgelbe Suspension in eine intensiv orange Lösung umwandelt. Das THF wird abgezogen, der Rückstand in 70 ml CH₂Cl₂/MeOH (1:1) gelöst, und die Lösung warm über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wird bis zur beginnenden Fällung eingeeengt und auf -30 °C gekühlt. Die auskristallisierenden orangenen Nadeln werden abgetrennt, mit wenig kaltem CH₂Cl₂/MeOH (1:2) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,60 g (74%). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,5 (s, 2H, C₆H₂); 7,35 (s, 2H, C₆H₂); 3,6 (m, 4H, C₂H₄); 1,6 (s, 18H, C₄H₉); 1,3 (s, 18H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 156,6; 150,1; 137,5; 134,4; 125,5; 124,2; 37,5; 34,5; 32,0; 31,4; 31,2.

Elementaranalyse für C₃₀H₄₄BiClS₄ (777,35)

Ber. C 46,35 H 5,70 S 16,50,

Gef. C 46,35 H 5,92 S 16,71.

Molmasse 776 (EI-massenspektroskopisch).

[M(^{bu}S₂)]; M = Cd, Sn, Pb

Je 0,94 mmol Cd(CH₃COO)₂ · 2 H₂O (0,25 g), SnCl₂ · 2 H₂O (0,21 g) bzw. Pb(CH₃COO)₂ · 3 H₂O (0,36 g) in 10 ml MeOH werden tropfenweise mit je 10 ml einer Lösung von 0,72 g (2,83 mmol) ^{bu}S₂-H₂ und 0,30 g (5,60 mmol) NaOMe in 30 ml MeOH versetzt, wobei sofort die Produkte ausfallen. Diese werden nach 2 d abfiltriert, mit je 20 ml MeOH gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet.

[Cd(^{bu}S₂)]: Ausbeute 0,20 g (58%) weißes Pulver.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀CdS₂ (364,83)

Ber. C 46,09 H 5,52 S 17,57,

Gef. C 46,26 H 5,73 S 17,60.

[Sn(^{bu}S₂)]: Ausbeute 0,34 g (97%) elfenbeinfarbenes Pulver. ¹H-NMR (d₆-DMSO): 7,45 (s, 1H, C₆H₂); 7,0 (s, 1H, C₆H₂); 1,6 (s, 9H, C₄H₉); 1,25 (s, 9H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (d₆-DMSO): 148,8; 147,9; 143,7; 140,7; 124,8; 118,0; 36,9; 33,7; 31,2; 29,7. ¹¹⁹Sn-NMR (d₆-DMSO): 98,8.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀S₂Sn (371,12)

Ber. C 45,31 H 5,43 S 17,28,

Gef. C 45,24 H 5,42 S 17,10.

Molmasse 372 (EI- und FD-massenspektroskopisch).

[Pb(^{bu}S₂)]: Ausbeute 0,41 g (95%) gelbes Pulver. ¹H-NMR (d₆-DMSO): 7,25 (s, 1H, C₆H₂); 6,8 (s, 1H, C₆H₂); 1,6 (s, 9H, C₄H₉); 1,25 (s, 9H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (d₆-DMSO): 153,0; 152,4; 145,6; 143,4; 132,6; 117,4; 36,8; 33,6; 31,5; 30,4.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀PbS₂ (459,63)

Ber. C 36,58 H 4,39 S 13,95,

Gef. C 36,20 H 4,40 S 13,90.

Molmasse 460 (EI- und FD-massenspektroskopisch).

[Sb(Cl)(^{bu}S₂)]: 0,96 g (3,77 mmol) ^{bu}S₂-H₂ in 15 ml CH₂Cl₂ werden mit einer filtrierten Lösung von 0,86 g (3,77 mmol) SbCl₃ in 25 ml CH₂Cl₂ versetzt, 1 d bei R.T. gerührt und zur Trockne gebracht. Der gelbe Rückstand wird aus 20 ml Ether (20 °C/-78 °C) umkristallisiert. Ausbeute 0,33 g (22%). ¹H-NMR (CDCl₃): 7,55 (s, 1H, C₆H₂); 7,3 (s, 1H, C₆H₂); 1,6 (s, 9H, C₄H₉); 1,35 (s, 9H, C₄H₉). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): 150,6; 149,0; 142,9; 134,3; 124,9; 121,9; 37,2; 34,6; 31,3; 30,0.

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀ClS₂Sb (409,63)

Ber. C 41,05 H 4,92 S 15,65,

Gef. C 41,45 H 5,13 S 15,47.

Molmasse 408 (EI-massenspektroskopisch).

[Bi(Cl)(^{bu}S₂)]: 0,53 g (1,68 mmol) BiCl₃ werden mit 0,43 g (1,68 mmol) ^{bu}S₂-H₂ in 40 ml THF versetzt, 1 d gerührt und zur Trockne abgezogen. Der dunkelrote Rückstand wird aus 30 ml CH₂Cl₂ (20 °C/-30 °C) umkristallisiert. Ausbeute 0,45 g (54%). ¹H-NMR (d₆-DMSO): 7,0 (d, 1H, C₆H₂); 6,75 (d, 1H, C₆H₂); 1,6 (s, 9H, C₄H₉); 1,3 (s, 9H, C₄H₉).

Elementaranalyse für C₁₄H₂₀BiClS₂ (496,87)

Ber. C 33,84 H 4,06 S 12,90,

Gef. C 34,20 H 4,07 S 13,08.

Molmasse 496 (EI-massenspektroskopisch).

$(NMe_4)_2[Hg(^{bu}S_2)_2]$: 0,32 g (1,0 mmol) $Hg(CH_3COO)_2$ in 20 ml MeOH werden mit einer Lösung von 0,51 g (2,0 mmol) $^{bu}S_2-H_2$ und 0,22 g (4,0 mmol) NaOMe in 20 ml MeOH versetzt. Nach der Auflösung eines intermediär entstehenden Niederschlags gibt man 0,31 g (2,0 mmol) NMe_4Br in 10 ml MeOH zu, worauf ein weißer Niederschlag ausfällt, der nach 1 d abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 0,55 g (64%). ^1H-NMR (d_6 -DMSO): 7,5 (s, 2H, C_6H_2); 6,75 (s, 2H, C_6H_2); 3,0 (s, 24H, CH_3); 1,6 (s, 18H, C_4H_9); 1,2 (s, 18H, C_4H_9). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (d_6 -DMSO): 148,1; 146,8; 141,8; 138,5; 125,8; 115,8; 54,3; 37,3; 33,4; 31,4; 30,3. $^{199}Hg-NMR$ (d_6 -DMSO): -1025,7.

Elementaranalyse für $C_{36}H_{64}HgN_2S_2$ (853,75)

Ber. C 50,65 H 7,55 N 3,28 S 15,02,

Gef. C 50,57 H 7,95 N 3,08 S 14,79.

$(NHEt_3)[Sb(^{bu}S_2)_2]$: 1,50 g (5,90 mmol) $^{bu}S_2-H_2$ werden mit 1,64 ml (11,8 ml) NEt_3 in 20 ml MeOH versetzt und bis zur Auflösung des Liganden gerührt. Hierzu tropft man eine Lösung von 0,67 g (2,95 mmol) $SbCl_3$ in 20 ml MeOH, filtriert den ausgefallenen gelben Niederschlag nach 1 h ab, wäscht mit wenig kaltem MeOH nach und trocknet 12 h im Vakuum. Ausbeute 1,44 g (67%). ^1H-NMR ($CDCl_3$): 7,4 (s, 2H, C_6H_2); 7,0 (s, 2H, C_6H_2); 3,05 (q, 6H, CH_2); 1,45 (s, 18H, C_4H_9); 1,25 (s, 19H, NH , C_4H_9); 1,1 (t, 9H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): 149,8; 146,8; 144,0; 136,9; 125,7; 121,2; 47,3; 38,0; 35,2; 32,2; 30,9; 9,3.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{56}NS_4Sb$ (728,81)

Ber. C 56,03 H 7,74 N 1,92 S 17,60,

Gef. C 55,81 H 8,19 N 1,41 S 17,94.

$(NHEt_3)_2[Ti(^{bu}S_2)_3]$: Zu 0,45 g (1,77 mmol) $^{bu}S_2-H_2$ in 10 ml Hexan gibt man 0,17 ml (0,12 g, 1,18 mmol) NEt_3 in 20 ml Hexan und 0,18 ml (0,17 g, 0,59 mmol) $Ti(O^iPr)_4$ in 30 ml Hexan, wobei sofort ein dunkelroter Feststoff ausfällt. Nach 2 d Rühren wird dieser abgetrennt, mit 80 ml Hexan gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,52 g (87%). ^1H-NMR ($CDCl_3$): 7,2 (s, 3H, C_6H_2); 7,0 (s, 3H, C_6H_2); 2,85 (q, 12H, CH_2); 1,6 (s, 27H, C_4H_9); 1,3 (s, 29H, NH , C_4H_9); 0,95 (t, 18H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): 154,3; 148,8; 146,6; 145,5; 123,7; 118,4; 46,8; 37,7; 34,8; 32,2; 30,9; 9,0.

Elementaranalyse für $C_{54}H_{92}N_2S_6Ti$ (1009,59)

Ber. C 64,24 H 9,18 N 2,77 S 19,05,

Gef. C 63,84 H 9,42 N 2,55 S 18,77.

$[Ti(^{S_4})(O^iPr)_2]$: 0,38 ml (1,28 mmol) $Ti(O^iPr)_4$ in 70 ml Hexan werden zu 0,40 g (1,29 mmol) $^{S_4}-H_2$ gegeben. Unter Gelbfärbung löst sich der Ligand auf und nach etwa 1 h fällt ein gelber Niederschlag aus.

Er wird 2 d gerührt, abfiltriert, mit 20 ml Hexan gewaschen und 3 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,46 g (75%). ^1H-NMR ($CDCl_3$): 7,15 (m, 8H, C_6H_4); 4,75 (m, 2H, CH); 3,1 (m, 4H, C_2H_4); 1,25 (m, 12H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): 155,2; 133,2; 130,4; 130,2; 124,2; 82,6; 42,3; 25,5; 25,4.

Elementaranalyse für $C_{20}H_{26}O_2S_4Ti$ (474,56)

Ber. C 50,61 H 5,52 S 27,02,

Gef. C 50,56 H 5,63 S 27,18.

Molmasse 474 (EI- und FD-massenspektroskopisch).

$[Ti(^{bu}S_4)(OEt)_2]$: Eine Lösung von 0,71 g (1,33 mmol) $^{bu}S_4-H_2$ in 50 ml Hexan wird mit 0,28 ml (1,33 mmol) $Ti(OEt)_4$ versetzt, nach 1 h auf ein Drittel eingengt und anschließend auf $-30^\circ C$ gekühlt. Das nach 2–3 d ausgefallene gelbe Pulver wird abfiltriert, mit 10 ml kaltem Hexan gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,25 g (28%). ^1H-NMR (CS_2): 7,2 (m, 4H, C_6H_2); 4,45 (q, 4H, CH_2); 3,1 (m, 4H, C_2H_4); 1,5 (s, 18H, C_4H_9); 1,25 (m, 24H, C_4H_9 , CH_3).

Elementaranalyse für $C_{30}H_{54}O_2S_4Ti$ (670,94)

Ber. C 60,87 H 8,11 S 19,11,

Gef. C 61,35 H 7,93 S 19,38.

Molmasse 670 (EI-massenspektroskopisch).

$[Sn(Cl)_2(^{bu}S_4)]$: 0,74 g (1,38 mmol) $^{bu}S_4-H_2$ in 40 ml CH_2Cl_2 werden mit 0,16 ml (1,38 mmol) $SnCl_4$ in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt und 30 min gerührt. Die Lösung wird auf zwei Drittel des Volumens eingengt und auf $-30^\circ C$ gekühlt. Innerhalb von 3 d scheiden sich gelbe Kristallnadeln ab, die abfiltriert, mit 10 ml kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und 12 h im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 0,34 g (34%). IR (Polyethylen): 323, 312 cm^{-1} $\nu(Sn-Cl)$. ^1H-NMR (d_6 -DMSO): 7,8 (s, 2H, C_6H_2); 7,55 (s, 2H, C_6H_2); 3,55 (m, 4H, C_2H_4); 1,55 (s, 18H, C_4H_9); 1,3 (s, 18H, C_4H_9). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (d_6 -DMSO): 149,6; 147,6; 138,0; 129,4; 128,0; 127,3; 37,3; 36,6; 34,4; 30,8; 29,9. $^{119}Sn-NMR$ (d_6 -DMSO): -382,4.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{44}Cl_2S_4Sn$ (722,51)

Ber. C 49,87 H 6,14 S 17,75,

Gef. C 50,12 H 6,47 S 17,58.

Molmasse 722 (EI-massenspektroskopisch).

Ergebnisse und Diskussion

Neutralkomplexe mit den vierzähligen Liganden $^{S_4}^{2-}$ sowie $^{bu}S_4^{2-}$ ließen sich von Zn(II), Cd(II), Hg(II), Sn(II) sowie Pb(II) nach Gl. (1a) bzw. (1b) erhalten:



Als M^{2+} -Salze wurden dabei wasserfreie oder wasserhaltige Chloride bzw. Acetate eingesetzt; maßgeblich dafür waren Zugänglichkeit und Löslichkeit des entsprechenden Salzes in MeOH. Gleiches galt für die Ligandensalze, bei denen die Li- oder Na-Verbindungen verwendet wurden. Die gebildeten $[M(S_4)]$ - bzw. $[M(^{t}BuS_4)]$ -Komplexe fallen bei den Umsetzungen aus den Reaktionslösungen aus und sind nach Abfiltrieren und Nachwaschen mit MeOH analysenrein. Die Zn-, Cd- und Hg-Komplexe wurden als weiße, die Sn(II)- bzw. Pb(II)-Komplexe als elfenbeinfarbene bzw. gelbe mikrokristalline Pulver erhalten.

Die $^{t}BuS_4$ -Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln wie CS_2 oder Toluol generell besser löslich als die S_4 -Verbindungen; $[Pb(S_4)]$ löst sich gut nur

noch in DMSO und $[Cd(S_4)]$ ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Außer $[Cd(S_4)]$ lassen sich die Verbindungen NMR- und massenspektroskopisch charakterisieren. Mit Ausnahme des Cd-Derivats sind für alle $^{t}BuS_4$ -Komplexe zwei scharfe *t*-Butyl-Singulets in den 1H -NMR-Spektren charakteristisch (vgl. Abb. 1a). Fernerhin ist für die $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren der S_4 - und $^{t}BuS_4$ -Komplexe das Auftreten von 6 C_{arom} - und einem $C_{C_2H_5}$ -Signal charakteristisch. Ausnahmen davon werden nur in den Spektren von $Sn(^{t}BuS_4)$, $Hg(S_4)$ und $Ti(S_4)(O^iPr)_2$ beobachtet, hier fallen wahrscheinlich zwei C_{arom} -Signale zusammen.

Die Zahl der jeweiligen Resonanzsignale weist auf einen relativ symmetrischen Bau der Komplexe hin. In den Zn- und Hg-Komplexen dürften die Metall-

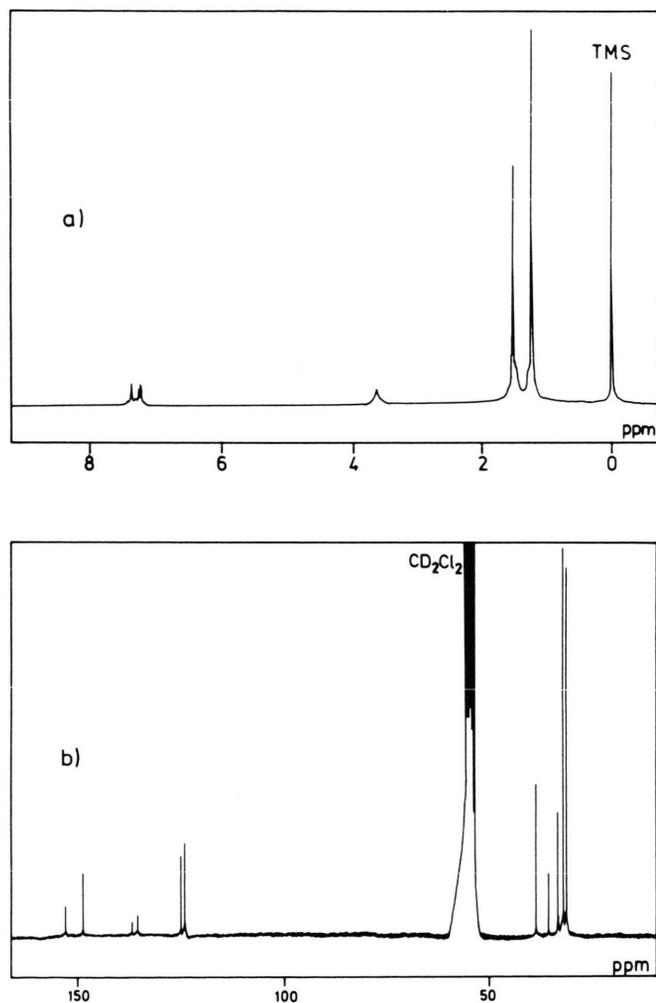


Abb. 1. a) 1H -NMR-Spektrum von $[Pb(^{t}BuS_4)]$ (in $CDCl_3$); b) $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von $[Hg(^{t}BuS_4)]$ (in CD_2Cl_2).

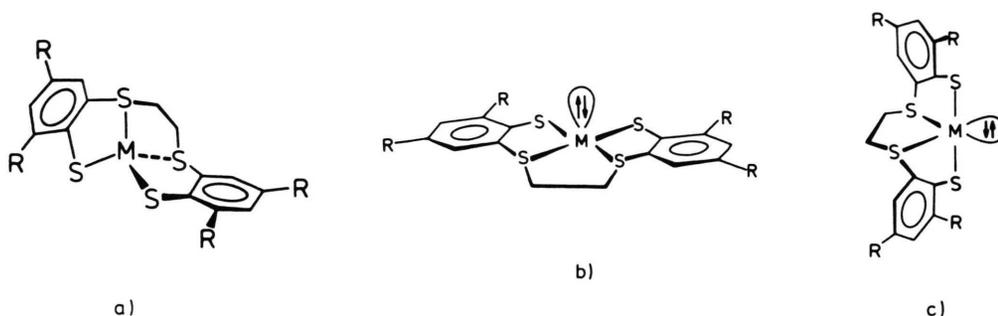
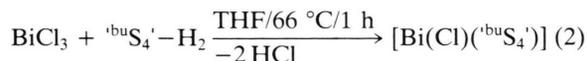


Abb. 2. Strukturvorschläge für [ML]-Komplexe (L = ^tbuS₄²⁻ oder ^SS₄²⁻): a) Zn- und Hg-Komplexe; b) und c) Sn(II)- und Pb(II)-Komplexe.

zentren die bei diesen Elementen häufig beobachtete pseudotetraedrische Koordination aufweisen, wobei eine C₂-Achse durch den Mittelpunkt der C₂H₄-Brücke und das Metallzentrum geht; bei den Sn(II)- und Pb(II)-Verbindungen, die noch über freie Elektronenpaare am Metall verfügen, kommen entweder ein pseudo-quadratisch-pyramidaler oder ein pseudo-trigonal-bipyramidaler Bau in Betracht (vgl. Abb. 2). Wegen der Abstoßung des freien Elektronenpaares ist die trigonal-bipyramidale Struktur aber wahrscheinlich bevorzugt.

Abweichend von den NMR-Spektren der ^tbuS₄⁻-Komplexe des Zn und Hg weist das ¹H-NMR-Spektrum von [Cd(^tbuS₄⁻)] vier Singulets für die *t*-Butylgruppen auf, und auch im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum sind 22 Signale statt der zu erwarteten elf zu beobachten. Offensichtlich besitzt [Cd(^tbuS₄⁻)] keine C₂-, sondern nur noch C₁-Symmetrie. Dies könnte z. B. durch den größeren Abstand eines Schwefeldonors vom Cd-Zentrum hervorgerufen werden, wie es auch in [Cd(S₂COEt)₂] oder [Cd(SPh)₄]²⁻ im Festzustand beobachtet worden ist [10].

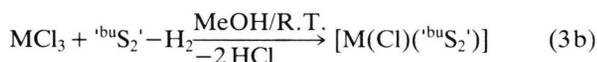
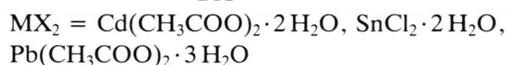
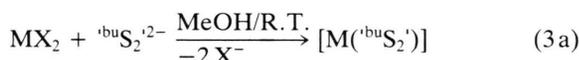
Von den Komplexen mit dreiwertigen Metallen der fünften Hauptgruppe, bei denen wir einen stereochemischen Einfluß des freien Elektronenpaares am Metall erwarteten, ließ sich bisher nur [Bi(Cl)(^tbuS₄⁻)] synthetisieren und zweifelsfrei charakterisieren. Es mußte dabei gemäß Gl. (2) im aprotischen Medium mit wasserfreiem BiCl₃ und dem neutralen ^tbuS₄⁻-H₂ gearbeitet werden.



[Bi(Cl)(^tbuS₄⁻)] weist die gleiche Zahl von Signalen im ¹H- bzw. ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum auf wie die oben erwähnten [M(II)(^tbuS₄⁻)]-Komplexe mit M^{II} =

Zn, Hg, Sn und Pb; es dürfte daher eine pseudooktaedrische Struktur mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar gemäß Abb. 3 besitzen.

Neutralkomplexe von Cd(II), Sn(II), Pb(II) sowie neutrale Chlorokomplexe von Sb(III) und Bi(III) ließen sich auch mit dem zweizähligen Dithiolatliganden ^tbuS₂²⁻ nach Gl. (3a) und (b) erhalten:



M = Sb, Bi

Das weiße [Cd(^tbuS₂⁻)] erwies sich als unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und besitzt wahrscheinlich wie das verwandte [Cd(tdt)] (tdt²⁻ = *m*-Toluol-1,2-dithiolat) [11] polynukleare Struktur. Das elfenbeinfarbene [Sn(^tbuS₂⁻)] und das gelbe [Pb(^tbuS₂⁻)] lösen sich nur in DMSO; ihre ¹H-NMR-Spektren zeigen zwei scharfe Singulets für die *t*-Butylgruppen, und in den FD-Massenspektren lassen sich M⁺-Ionen bei *m/e* = 372 bzw. *m/e* = 460 beobachten. Diese Befunde weisen auf einkernige Strukturen von [Sn(^tbuS₂⁻)] bzw. [Pb(^tbuS₂⁻)] hin, in denen die M^{II}-Zentren jeweils nur zweifach koordiniert sind. Solche Verbindungen sind allerdings bislang ausschließ-

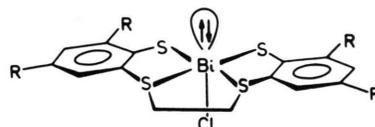
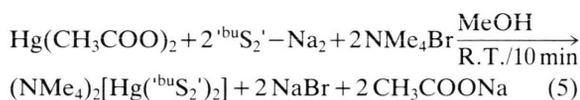
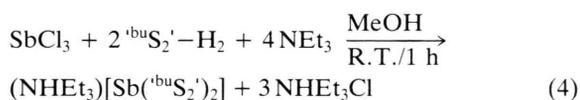


Abb. 3. Strukturvorschlag für [Bi(Cl)(^tbuS₄⁻)] (R = ^tbu).

lich mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden wie z. B. $\text{SC}_6\text{H}_2\text{Bu}'_3^-$, $\text{OC}_6\text{H}_2\text{MeBu}'_2^-$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^-$ [12] oder $\text{SC}_6\text{H}_{13}^-$ [13] bekannt, und es ist nicht völlig auszuschließen, daß $[\text{Sn}(\text{bu}'\text{S}_2)]$ bzw. $[\text{Pb}(\text{bu}'\text{S}_2)]$ im festen Zustand polymere Strukturen besitzen [7], die erst durch das Lösungsmittel DMSO aufgespalten werden.

Gleiche Überlegungen gelten für $[\text{Bi}(\text{Cl})(\text{bu}'\text{S}_2)]$, das sich nur in ausgesprochenen Donorsolvenzien wie THF, DMSO oder DMF löst [14]. Im Gegensatz dazu ist $[\text{Sb}(\text{Cl})(\text{bu}'\text{S}_2)]$ in praktisch allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, so daß es wie $[\text{As}(\text{Cl})(\text{tdt})]$ einkernig vorliegen und einen verzerrt trigonal-pyramidalen Bau aufweisen dürfte [15].

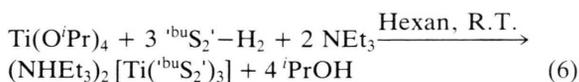
Anionische Komplexe mit $\text{bu}'\text{S}_2^{2-}$ wurden von Sb(III) und Hg(II) nach Gl. (4) bzw. (5) erhalten:



Die NMR-Spektren weisen auf einen analogen Bau wie bei den Neutralkomplexen mit vierzähligen Liganden hin: $[\text{Hg}(\text{bu}'\text{S}_2)_2]^{2-}$ dürfte demnach spirocyclisch gebaut sein (vgl. Abb. 2a) und $[\text{Sb}(\text{bu}'\text{S}_2)_2]$ pseudo-quadratisch-pyramidal bzw. pseudo-trigonal-bipyramidal (vgl. Abb. 2b und c).

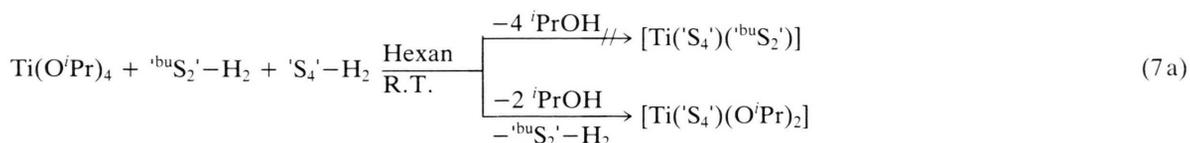
Auch Ti(IV) reagiert mit $\text{bu}'\text{S}_2^{2-}$ unter Bildung von $[\text{Ti}(\text{bu}'\text{S}_2)_3]^{2-}$, das sich als NHEt_3 -Salz isolieren läßt;

es fällt nach Gl. (6) analysenrein als dunkelrotes Pulver aus der Reaktionslösung aus.

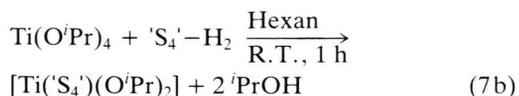


Durch die 3,5-ständigen *t*-Butylgruppen im aromatischen Ring besitzt der $\text{bu}'\text{S}_2$ -Ligand den Charakter eines AB-Chelatliganden. Bei Koordination von solchen Liganden an ein Metallzentrum sind prinzipiell zwei Isomere zu erwarten, von denen eines eine dreizählige Symmetrieachse aufweist. Die NMR-Spektren weisen darauf hin, daß sich nur dieses Isomer bildet, allerdings ist nicht zu entscheiden, ob es pseudooktaedrisch gebaut ist wie $[\text{Ti}(\text{tdt})_3]^{2-}$ [16] oder ob es in Richtung einer trigonalen Bipyramide verzerrt ist, wie dies für $[\text{Ti}(\text{mnt})_3]^{2-}$ [17] und $[\text{Ti}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)_3]^{2-}$ [18] (mnt^{2-} = Malconitrildithiolat(2-)) gefunden wurde.

Bei der Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit $\text{bu}'\text{S}_2^{2-}$ wurde keine Oxidation der Thiolatgruppen bzw. eine Reduktion des Ti(IV)-Zentrums beobachtet. Es war nicht möglich, das $[\text{Ti}(\text{bu}'\text{S}_2)]^{2-}$ -Ion durch Alkylierung mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (oder auch MeI) in einen neutralen Komplex zu überführen, der gleichzeitig den $\text{bu}'\text{S}_4^{2-}$ - und $\text{bu}'\text{S}_2^{2-}$ -Liganden enthält; offensichtlich wird durch die Koordination an das Ti(IV)-Zentrum die Elektronendichte an den Thiolatomen so stark erniedrigt, daß diese keine nucleophilen Substitutionsreaktionen mehr eingehen können. Deshalb haben wir geprüft, ob ein solcher Neutralkomplex durch Umsetzung von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ mit $\text{bu}'\text{S}_2\text{-H}_2$ und $\text{S}'_4\text{-H}_2$ nach Gl. (7a) zugänglich war.



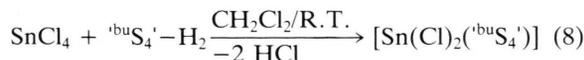
Wir erhielten dabei jedoch nicht das gewünschte $[\text{Ti}(\text{S}'_4)(\text{bu}'\text{S}_2)]$, sondern $[\text{Ti}(\text{S}'_4)(\text{O}^i\text{Pr})_2]$, das IR-, NMR- und massenspektroskopisch sowie elementaranalytisch identifiziert wurde; im IR(KBr)-Spektrum ist das Auftreten von zwei sehr intensiven C–O-Streckschwingungen bei 1110 und 1000 cm^{-1} besonders charakteristisch. $[\text{Ti}(\text{S}'_4)(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ ist einfacher direkt nach Gl. (7b) darstellbar.



Durch Variation des vierzähligen Liganden und der Alkoholatgruppen ließ sich analog zu Gl. (7b) auch $[\text{Ti}(\text{bu}'\text{S}_4)(\text{OEt})_2]$ synthetisieren. $[\text{Ti}(\text{bu}'\text{S}_4)(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ konnten wir bislang noch nicht isolieren, was möglicherweise auf einen zu starken sterischen Druck

durch die raumerfüllenden *t*-Butyl- und *i*-Propylgruppen zurückzuführen ist. Die Ti(IV)-Alkoholatkomplexe sind gelbe Festkörper, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie THF, CH₂Cl₂ oder CHCl₃ gut löslich sind. Die NMR-Spektren weisen auf homotope Alkoholatgruppen und C₆H₄S₂CH₂- bzw. ^{bu}S₂'-CH₂-Gruppen hin.

Ebenfalls keine Redoxreaktionen waren bei der Umsetzung von SnCl₄ mit ^{bu}S₄'-H₂ nach Gl. (8) zu beobachten.



Das gebildete [Sn(Cl)₂(^{bu}S₄')] kristallisiert in gelben Tafeln, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Auch hier deutet die Zahl der ¹H- bzw. ¹³C-Signale in den NMR-Spektren auf pseudooktaedrischen Bau mit C₂- oder C_s-Symmetrie hin; z. B. weist das ¹H-NMR-Spektrum zwei scharfe Singulets für die *t*-Butylgruppen und das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum 11 Signale für die 22 C-Atome des Organoschwefelliganden auf.

Eine Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten war IR-spektroskopisch möglich. Da zwei

$\nu(\text{Sn}-\text{Cl})$ -Schwingungen bei 323 und 312 cm⁻¹ beobachtet wurden [19], dürfte das Molekül *cis*-ständige Chloroliganden und somit C₂-Symmetrie wie das vergleichbare [Sn(Cl)₂(tacac)₂] (tacacH = Monothioacetylaceton) [20] aufweisen.

Resümee

Die zwei- und vierzähligen Organoschwefelliganden ^{bu}S₂'-H₂, 'S₄'-H₂ und ^{bu}S₄'-H₂ sind in der Lage, sowohl mit niedrigvalenten Metallzentren (Zn(II), Cd(II), Hg(II), Sn(II), Pb(II), Sb(III), Bi(III)) als auch mit hochvalenten Metallzentren (Ti(IV), Sn(IV)) stabile Komplexe zu bilden. Von Ausnahmen abgesehen sind diese Komplexe in organischen Lösungsmitteln gut löslich. NMR-spektroskopische Untersuchungen legen in den meisten Fällen bei 'S₄'- und ^{bu}S₄'-Komplexen sowie Bis- und Tris-^{bu}S₂'-Komplexen symmetrische Strukturen mit homotopen Benzoldithiolfragmenten nahe.

Diese Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt, wofür wir herzlich danken.

- [1] XLV. Mitteilung: D. Sellmann, I. Barth und M. Moll, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [2] I. G. Dance, *Polyhedron* **5**, 1037 (1986).
- [3] J. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968); U. T. Müller-Westerhoff und B. Vance, in G. Wilkinson (ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, p. 595, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [4] M. N. Hughes, in G. Wilkinson (ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 6, p. 541, Pergamon Press, Oxford (1987).
- [5] S. S. Hasnain, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **106**, 185 (1987); P. E. Hunziker und J. H. R. Kägi, in P. M. Harrison (ed.): *Metalloproteins*, Part 2, p. 149, Verlag Chemie, Weinheim (1985).
- [6] D. Blohm, C. Bollschweiler und H. Hillen, *Angew. Chem.* **100**, 213 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 207 (1988); M. K. Moi, M. Yanuck, S. V. Deshpande, H. Hope, S. J. De Nardo und C. F. Meares, *Inorg. Chem.* **26**, 3458 (1987).
- [7] Vgl. hierzu: P. A. W. Dean, J. J. Vittal und N. C. Payne, *Inorg. Chem.* **24**, 3594 (1985).
- [8] D. Sellmann, H.-E. Jonk, H.-R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 171 (1980).
- [9] D. Sellmann, G. Freyberger, R. Eberlein, E. Böhlen, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **323**, 21 (1987).
- [10] Eine derartige Verzerrung wurde beispielsweise bei Cd-Ethylxanthat gefunden, das drei annähernd gleich lange und eine deutlich größere Cd-S-Bindung besitzt; derselbe Effekt tritt bei [Cd(SPh)₄]²⁻ auf: Y. Imura, T. Ito und H. Hagihara, *Acta Crystallogr.* **B28**, 2271 (1972); D. Swenson, N. C. Baenziger und D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1932 (1978).
- [11] L. Bustos, M. A. Khan und D. G. Tuck, *Can. J. Chem.* **61**, 1146 (1983).
- [12] P. G. Harrison, in G. Wilkinson (ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, p. 183, Pergamon Press, Oxford (1987); P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, B. J. Samways und E. L. Weinberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1492.
- [13] P. G. Harrison und S. R. Stobart, *Inorg. Chim. Acta* **7**, 306 (1973).
- [14] P. Powell, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2587.
- [15] J. M. Kisenyi, G. R. Willey, M. G. B. Drew und S. O. Wandiga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 69.
- [16] J. L. Martin und J. Takats, *Inorg. Chem.* **14**, 73 (1975).
- [17] E. I. Stiefel, L. E. Bennett, Z. Dori, T. H. Crawford, C. Simo und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **9**, 281 (1970).
- [18] J. R. Dorfman, Ch. Pulla Rao und R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **24**, 453 (1985).
- [19] Vgl. hierzu: I. Douek, M. J. Frazer, Z. Goffer, M. Goldstein, B. Rimmer und H. A. Willis, *Spectrochim. Acta* **23A**, 373 (1967).
- [20] C. Sreelatha, D. K. Srivastava, V. D. Gupta und H. Nöth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 407.