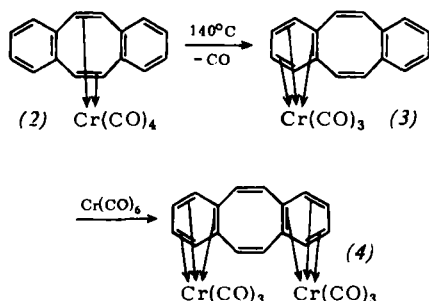
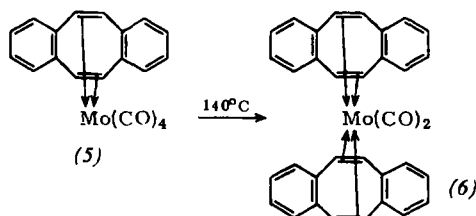


Offenbar ist (3) stabiler als (2). Daß unter schonenden Reaktionsbedingungen zuerst (2) entsteht, bedeutet, daß zur Komplexbildung des Chroms mit den olefinischen  $\pi$ -Elektronen des Liganden L weniger Aktivierungsenergie benötigt wird (es ist keine Resonanzenergie zu kompensieren).

Durch 20-std. Erhitzen mit einem großen Überschuß von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Di-n-butyläther kann man in (3) noch einen weiteren  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest einführen; es entsteht orangefarbenes, nicht sublimierbares  $\mu$ -Dibenzo[a,e]cycloocten-bis(tricarbonylchrom(0)),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_6$  (4), das sich wie (3) reinigen läßt (Zers. ab 170 °C).



Bei der Umsetzung von überschüssigem Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän(0) (4) mit L in Dioxan bei 35 °C und 15 Torr erhält man nach 2 Std. mit 65% Ausbeute (bezogen auf L)  $\text{LMo}(\text{CO})_4$  (5): Tetracarbonyl-dibenzo[a,e]cycloocten-molybdän(0), schwach grünelbe Kristalle mit Fp = 170 °C (Zers.). Die Umwandlung von (5) in einen zu (3) analogen Komplex gelang nicht; 6- bis 8-std. Erhitzen von (5) in Di-n-butyläther führt vielmehr unter Abscheidung von Zersetzungsprodukten in geringer Ausbeute zu lindgrünem  $\text{cis-L}_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  (6): *cis*-Dicarbonylbis(dibenzo[a,e]cycloocten)molybdän(0), Fp = 215 °C (Zers.). Im gegensätzlichen Verhalten von Chrom und Molybdän kommt deutlich die unterschiedliche Tendenz dieser Metalle zur Bildung von  $\pi$ -Aromaten- und  $\pi$ -Olefin-Komplexen zum Ausdruck.



Die Konstitution der neuen Komplexe wurde durch Elementaranalysen, Massenspektren<sup>[6]</sup>, Zahl und Lage der  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungen sowie  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Tabelle) belegt.

Verbindung	$\tau$ [a]	$I_{\text{rel}}$	Zuordnung
 (2)	2.73	2	a
	3.08	1	b
 (3)	2.88	2	a
	4.70	1	b
 (4)	2.65	2	a
	3.12	1	b
	3.29	1	c
	4.35	2	d
 (5)	4.26	2	a
	3.23	1	b
	2.85	2	a
	4.23	1	b

[a] In Deuterioaceton.

In den Massenspektren treten z.B. folgende charakteristische Ionen auf: (4):  $\text{LCr}_2(\text{CO})_4^+$  ( $I_{\text{rel}} = 12$ ),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_4^+$  (1,5),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_3^+$  (21),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_2^+$  (2,8),  $\text{LCr}_2\text{CO}^+$  (3,2),  $\text{LCr}^+$  (14),  $\text{LCr}^+$  (85),  $\text{Cr}^+$  (100); (6):  $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_2^+$  ( $I_{\text{rel}} = 9,2$ ),  $\text{L}_2\text{MoCO}^+$  (28),  $\text{L}_2\text{Mo}^+$  (28),  $\text{LMo}^+$  (100),  $\text{Mo}^+$  (2,3).

Die IR-Spektren der in Hexan gelösten Verbindungen zeigen im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich folgende Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ): (2): 2037, 1961, 1916; (3): 1980, 1913; (4): 1980, 1913; (5): 2050, 1975, 1965, 1915; (6): 1978, 1940.

Eingegangen am 16. Januar 1969 [Z 961]

[\*] Dr. J. Müller, Dipl.-Chem. P. Göser und  
Dipl.-Chem. M. Elian  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der  
Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

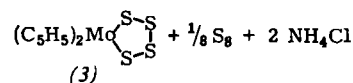
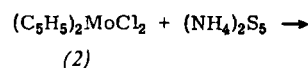
- [1] M. Cais u. M. Feldknecht, Tetrahedron Letters 1961, 444.  
[2] T. A. Manuel, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3597 (1961).  
[3] M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 93, 1789 (1960).  
[4] D. P. Tate, W. R. Knipple u. J. M. Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962).  
[5] E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Chem. Ber. 92, 2995 (1959).  
[6] Atlas-CH 4; Ofenionenquelle T04; 50 eV.

## Ein Tetrasulfid-Chelat des Molybdäns<sup>[1]</sup>

Von H. Köpf[\*]

In den wenigen bisher bekannten Polychalkogenid-Chelaten des Platins<sup>[2]</sup> und Titans<sup>[3]</sup> liegen ausnahmslos Metall-Chalkogen-Sechsringe („Heterocyclohexachalkogene“) vor. So führten z.B. Versuche zur Darstellung der Vier- und Fünfringverbindungen  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_3$  und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_4$ <sup>[4]</sup> stets zum stabilen Sechsring  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$  (1)<sup>[5]</sup>.

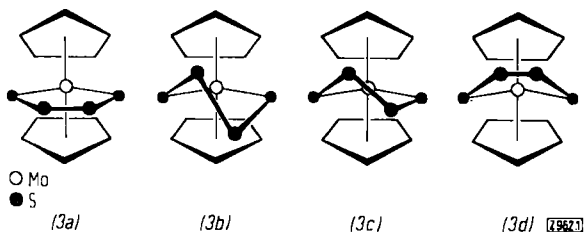
Bei der Umsetzung von Dichlorobis(cyclopentadienyl)-molybdän(IV) (2) mit Ammoniumpentasulfid erhielten wir dagegen nicht das erwartete<sup>[6]</sup> Pentasulfid-, sondern das Tetrasulfid-Chelat (3) und damit das erste einfache Heteroderivat<sup>[7]</sup> des noch unbekannten Cyclopentaschwefels.



Die Zusammensetzung  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoS}_4]_n$  für (3) folgt aus vollständigen Elementaranalysen; die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton ergibt  $n = 1$ . (3) kristallisiert aus Aceton in dunkelroten, luftstabilen Prismen, die sich oberhalb 180 °C allmählich, bei 250 °C rasch zersetzen. Die Verbindung ist im Vergleich zu (1) weniger löslich in organischen Solventien und zeigt eine hypsochrome Verschiebung der Lichtabsorption der orangefarbenen bis hellroten Lösungen (Absorptionsschulter bei 400 nm).

Im IR-Spektrum von (3) [KBr-Preßling;  $\text{cm}^{-1}$ : 3100 st ( $\nu_{\text{CH}}$ ); 1430 sst, 1410 sst, 1350 s, 1120 ss ( $\omega_{\text{CC}}$ ); 1075 s, 1063 s, 1012 m, 1000 st ( $\delta_{\text{CH}}$ ); 954 ss, 926 ss, 872 m, 832 sst, 822 sst ( $\gamma_{\text{CH}}$ ); 482 s ( $\omega_{\text{SS}}$ ?)] treten die Schwingungen des intakten  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoIV}$ -Systems auf. Die Bande bei 482  $\text{cm}^{-1}$  wird versuchsweise einer  $\text{S}_4$ -Gerüstschwingung zugeordnet.

Von den für einen  $\text{MoS}_4$ -Fünfring denkbaren vier idealen Konformationsmöglichkeiten (3a–d) haben (3a) und (3b) gleichwertige Cyclopentadienylringe, während für (3c) und (3d) im konformationsstarrten Zustand zwei getrennte  $^1\text{H}$ -



NMR-Signale für einen axial- und einen äquatorialständigen Cyclopentadienylliganden — wie es an (1) bereits bei Raumtemperatur beobachtet wurde<sup>[3]</sup> — zu erwarten sind.

Das an gesättigten Lösungen in Aceton bzw. Dimethyldisulfid gegen TMS als äußeren Standard gemessene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3) weist bei Raumtemperatur auch bei Spreizung nur ein scharfes Signal bei  $\tau = 5,25$  (in Aceton) bzw. 4,78 (in Dimethyldisulfid) für die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Protonen auf, das bis  $-95^\circ\text{C}$  (in Aceton) nicht aufgespalten wird<sup>[8]</sup>.

Da andererseits der für stabile Schwefelringe zu fordernde Torsionswinkel  $\angle\text{S-S-S-S}$  von  $\approx 75-100^\circ$ <sup>[9]</sup> nur in (3b) und (3c) verwirklicht werden kann, liegt in Lösung bei genügend niedriger Temperatur somit wahrscheinlich das Konformere (3b) vor.

#### Bis( $\pi$ -cyclopentadienyl)tetrasulfidomolybdän(IV) (3)

2,3 g (10 mmol) Bis(cyclopentadienyl)dihydridomolybdän(IV) (4)<sup>[10]</sup> werden unter Luft-, Licht- und Feuchtigkeitsschutz mit 150 ml Chloroform durch 3-stdg. Kochen unter Rückfluß zu (2) umgesetzt<sup>[11]</sup>. Nach Abziehen des überschüssigen Chloroforms im Vakuum wird der olivgrüne Rückstand mit 150 ml einer gesättigten 1:5-wäßrig-äthanolischen Lösung von frisch bereitetem Ammoniumpentasulfid<sup>[12]</sup> versetzt und bei intensivem Rühren 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Der rotbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute 3,1 g [88%, bezogen auf (4)].

Eingegangen am 22. Januar 1969 [Z 962]

[\*] Dr. H. Köpf

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, 3. Mitteilung. — 2. Mitteilung: H. Köpf, Chem. Ber., im Druck.

[2] P. E. Jones u. L. Katz, Chem. Commun. 1967, 842.

[3] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968).

[4] R. Ralea, C. Ungureanu u. Ş. Cihodaru, Rev. roum. Chim. 12, 861 (1967).

[5] Vgl. die in [1] zitierte 2. Mitteilung sowie die 1. Mitteilung: H. Köpf u. B. Block, Chem. Ber., im Druck.

[6] H. Köpf u. B. Block, Progr. coordinat. Chem., Proc. 11th int. Conf. coordinat. Chem., Haifa u. Jerusalem 1968, 337.

[7] Kürzlich konnte ein makrocyclischer Organotetrasulfid-Ligand chelatartig koordinativ an Nickel gebunden werden; vgl. N. B. Egen u. R. A. Krause, J. inorg. nuclear Chem. 31, 127 (1969).

[8] Für die Aufnahme des Tieftemperatur-NMR-Spektrums danke ich Herrn Dr. D. Scheutzw, Universität Würzburg.

[9] J. Donohue, A. Caron u. E. Goldish, J. Amer. chem. Soc. 83, 3748 (1961); A. Caron u. J. Donohue, Acta crystallogr. 14, 548 (1961).

[10] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4854.

[11] R. L. Cooper u. M. L. H. Green, J. chem. Soc. (London) A 1967, 1155.

[12] G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie. F. Enke, Stuttgart 1960, 2. Aufl., Bd. 1, S. 335.

### Darstellung von Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen der reinen 2. und 3. Stufe sowie einer Graphit-Eisen(III)-bromid-Einlagerungsverbindung

Von D. Hohlwein, F. D. Grigutsch und A. Knappwost[\*]

Zur Darstellung von Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Einlagerungsverbindungen in definierten Stufen haben wir ein aus den Ergebnissen der Sorptionsmessungen von Hooley und Bartlett<sup>[1]</sup> abgeleitetes Verfahren entwickelt: Wasserfreies sublimiertes FeCl<sub>3</sub> und Graphit (Gewichtsverhältnis 5:1) werden getrennt an den entgegengesetzten Enden eines evakuierten Bombenrohres in zwei aneinandergrenzenden Öfen auf unterschiedliche, definierte Temperaturen erhitzt. Dabei ist die Temperatur auf der Graphitseite höher als die des reinen FeCl<sub>3</sub>, so daß sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen eingelagertem und reinem FeCl<sub>3</sub> einstellen kann. Nach beendeter Reaktion wird das Produkt durch Abschrecken in seiner Gleichgewichtszusammensetzung eingefroren.

Der von uns<sup>[2]</sup> festgestellte Nachteil der bisher üblichen Darstellungsmethode für derartige Graphitverbindungen, nämlich höhere (metallhalogenidärmere) Stufen durch Absublimation von Metallhalogenid ohne thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Einlagerungsverbindung und Sublimat zu erreichen, tritt bei diesem Verfahren nicht auf.

Wie nach der 350 °C-Isotherme<sup>[1]</sup> zu erwarten ist, entsteht bei T<sub>1</sub> (Temperatur des Graphits) = 350 °C und T<sub>2</sub> (Temperatur des FeCl<sub>3</sub>) = 300 °C eine reine zweite Stufe mit 48–51 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> (nach dem Auswaschen mit 2 N HCl). Das Debyeogramm zeigt die Basisreflexe der 2. Stufe mit  $d = (9,38 + 3,35) = 12,73 \text{ \AA}$  002, 003, 004, 007 und 008 sowie mit geringer Intensität die Graphitreflexe 002 und 004. Weitere Reflexe sind wegen der ausgeprägten Textur nicht zu beobachten.

Bei T<sub>1</sub> = 410–420 °C, T<sub>2</sub> = 300 °C bildet sich die 3. Verbindungsstufe mit 34–40% FeCl<sub>3</sub>. Das Debyeogramm zeigt neben den schwachen Reflexen 002 und 004 des Graphits die Basisreflexe 002, 003, 004, 005, 006, 007, 009, 0010, 0011 für  $d = (9,38 + 2 \cdot 3,35) = 16,08 \text{ \AA}$ .

Eisen(III)-bromid, Brom und Graphit reagieren im Bombenrohr zu Graphit-FeBr<sub>3</sub>-Einlagerungsverbindungen. Der eingelagerte FeBr<sub>3</sub>-Anteil betrug bis zu 55 Gew.-% (nach dem Auswaschen) bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C. Falls sich die Gitterdimensionen des FeBr<sub>3</sub> in den Schichtebenen ebenso wie die des FeCl<sub>3</sub> bei der Einlagerungsreaktion nicht ändern, entspricht dieser FeBr<sub>3</sub>-Gehalt analytisch einer Verbindung der 2. Stufe. Die beobachteten Röntgenreflexe konnten bisher jedoch nicht gedeutet werden.

Eingegangen am 27. Januar 1969 [Z 964]

[\*] cand. phys. D. Hohlwein, Dr. F. D. Grigutsch und Prof. Dr. A. Knappwost  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
2 Hamburg 36, Jungiusstraße 9

[1] J. G. Hooley u. M. Bartlett, Carbon 5, 417 (1967).

[2] A. Knappwost u. F. D. Grigutsch, noch unveröffentlicht.