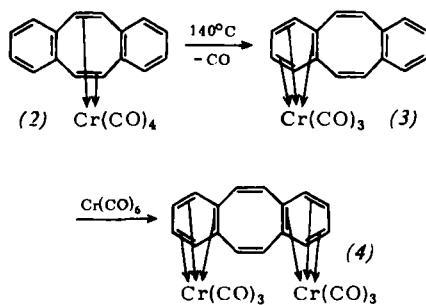
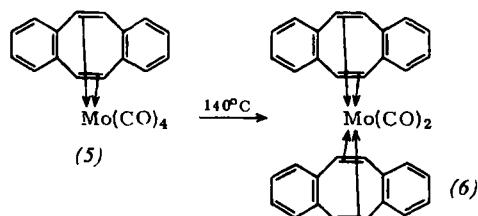


Offenbar ist (3) stabiler als (2). Daß unter schonenden Reaktionsbedingungen zuerst (2) entsteht, bedeutet, daß zur Komplexbildung des Chroms mit den olefinischen  $\pi$ -Elektronen des Liganden L weniger Aktivierungsenergie benötigt wird (es ist keine Resonanzenergie zu kompensieren).

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)<sup>[4]</sup> 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 grüngelbe Kristalle mit  $\text{Fp} = 170^\circ\text{C}$  (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 lindgrünen *cis*- $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_2$  (6): *cis*-Dicarbonylbis(dibenzo[*a,e*]cycloocten)molybdän(0),  $\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$  (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
	2.73	2	a
	3.08	1	
	2.88	2	a
	4.70	1	
	2.65	2	a
	3.12	1	
	3.29	1	
	4.35	2	
	4.26	2	a
	3.23	1	
	2.85	2	a
	4.23	1	

[a] In Deuterioaceton.

In den Massenspektren treten z. B. folgende charakteristische Ionen auf: (4):  $\text{LCr}_2(\text{CO})_6^+$  ( $I_{\text{rel}} = 12$ ),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_4^+$  (1,5),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_3^+$  (21),  $\text{LCr}_2(\text{CO})_2^+$  (2,8),  $\text{LCr}_2\text{CO}^+$  (3,2),  $\text{LCr}_2^+$  (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

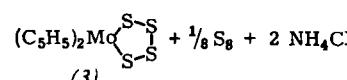
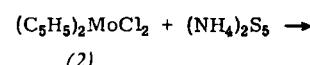
- [1] M. Cais u. M. Feldkamel, Tetrahedron Letters 1961, 444.
- [2] T. A. Manuel, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3597 (1961).
- [3] M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 93, 1789 (1960).
- [4] D. P. Tate, W. R. Knipple u. J. M. Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962).
- [5] E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Chem. Ber. 92, 2995 (1959).
- [6] Atlas-CH4; 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(rv) (2) mit Ammoniumpentasulfid erhielten wir dagegen nicht das erwartete<sup>[6]</sup> Pentasulfid-, sondern das Tetrasulfid-Chelat (3) und damit das erste einfache Hetero-derivat<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 ( $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>MoV-Systems auf. Die Bande bei 482  $\text{cm}^{-1}$  wird versuchswise 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 konformationsstarren Zustand zwei getrennte  $^1\text{H}$ -

