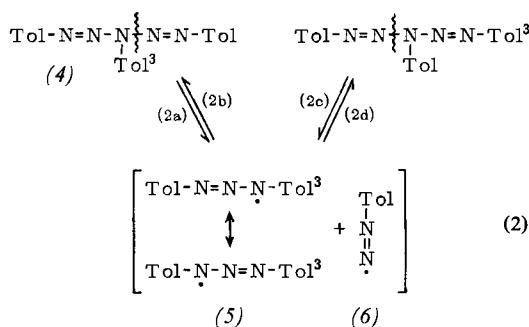


zur Neuorientierung der CH_3 -Protonen führt. Diesem Effekt ordnen wir die stärkste Emission B bei $\tau = 7.52$ zu, die offensichtlich als Koaleszenz-Signal zu deuten ist^[6].

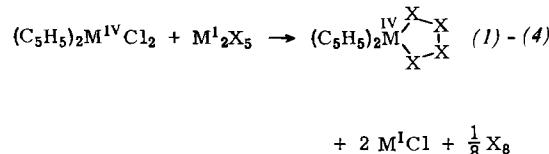


Die genannten Emissionen sind dem Molekülteil zuzuordnen, der aus dem intermediären, spin-delokalisierten Triazetyl-Radikal (5) bei der Rekombination entsteht. Der vom *p*-Tolylazo-Radikal (6) stammende Teil trägt anscheinend nicht wirksam zur Polarisation von CH_3 -Protonen bei, wie uns Versuche mit *p*-Tolylazo-triphenylmethan zeigten.

Neue Tetrachalkogenid-Chelate^[**]

Von Hartmut Köpf, Werner Kahl und Alexander Wirl^[*]

Als erster Chelatkomplex eines dianionischen Tetrachalkogenid-Liganden wurde kürzlich das nach dem Reaktionsschema ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}$)



entstandene Bis(π -cyclopentadienyl) tetrasulfidomolybdän(IV) (1) charakterisiert^[1]. Jetzt haben wir diese Reaktion auch für $\text{M}^{\text{IV}} = \text{W}$ und $\text{X} = \text{Se}$ realisiert und dabei in den Tetrachalkogeniden $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WS}_4$ (2), $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WSe}_4$ (3) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoSe}_4$ (4) weitere Beispiele für die selektive Bildung von Polychalkogenid-Fünfring-Chelaten bei d^2 -konfigurierten Zentralionen aufgefunden. Hingegen konnten unter ähnlichen Bedingungen mit dem d^0 -Zentralion Tl^{IV} unabhängig vom Chalkogen ($\text{X} = \text{S}$ und Se) nur die

	M^{IV}	X	M $^{\text{I}}$	Zers. (°C)	$\tau_{\text{C}_5\text{H}_5}$ (ppm) [a]	ν_{CH} (cm $^{-1}$) [b]	ω_{CC} (cm $^{-1}$) [b]	δ_{CH}	γ_{CH}	ω_{SS}	nicht zugeordnet
(2)	W	S	NH ₄	ab 180	4.85 [c]	3080 m 1410st 1063s 1360s 1115s	1435st 1020m 1010st 998sst	1075 m 924 s 874 st 836sst 824sst	950s 874 s 836sst 824sst	488 m [d]	587 s 405 s 364 m
(3)	W	Se	Na	225	4.78	3075 m 1355s 1114ss	1420m 992m	1060 m 1011 m 992 m	949 ss 930 ss 860 Sch 832sst 823 Sch		585 ss 377 m 360 m
(4)	Mo	Se	Na	215	4.83	3085s 1405m 1360Sch 1110s	1425m 1012m 993m	1060s 1012m 993m	860 Sch 830 Sch 816sst		388st

[a] In DMF; TMS als äußerer Standard. [b] KBr-Preßling. [c] Z. Vgl. (1): 4.86. [d] Z. Vgl. (1): 482 s.

Diese Befunde bestätigen die Existenz von Arylazo-Radikalen, z. B. (6), die als reaktive Zwischenstufe schon mehrfach formuliert wurden^[7], und stützen Vorstellungen über CIDNP bei Radikalpaar-Rekombinationen im Käfig^[4c].

Eingegangen am 16. Juli 1970 [Z 262]

[*] Dipl.-Chem. J. Hollaender und Prof. Dr. W. P. Neumann Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität 46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

[1] Vorige Mitteilung: W. P. Neumann, H. Lind u. G. Alester, Chem. Ber. 101, 2845 (1968).

[2] Dargestellt in Anlehnung an H. v. Pechmann u. L. Frobenius, Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 170 (1895), jedoch Kupplung bei -20°C .

[3] Z. B. hat (1), 0.1 M in Cumol bei 25.0°C , eine Halbwertszeit von 18.5 min.

[4] a) J. Bargon, H. Fischer u. U. Johnson, Z. Naturforsch. 22a, 1551 (1967); b) H. R. Ward u. R. G. Lawler, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5518 (1967); c) G. L. Closs u. A. D. Trifunac, ibid. 92, 2168 (1970), und zit. Lit.

[5] Der Nachweis von CIDNP an Arylprotonen in (1)–(4) ist durch die gleichzeitig auftretenden Emissionen der Abbauprodukte erschwert.

[6] Auf beobachtete weitere CIDNP-Erscheinungen (Emissionen und überhöhte Absorptionen) und ihre Zuordnung zu den Abbauprodukten kann hier nicht eingegangen werden.

[7] J. F. Garst u. G. S. Hammond, J. Org. Chem. 23, 98 (1958); W. A. Pryor u. K. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1741 (1967).

Sechsring-Chelate $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_5$ isoliert werden^[12]. (2) und (3) sind die ersten Polychalkogenid-Chelate des Wolframs, (3) und (4) die ersten Heteroderivate des noch unbekannten Cyclopentaselens.

Bei der Umsetzung der Bis(π -cyclopentadienyl)metall(IV)-chloride^[3] mit Ammoniumpentasulfid in wäßrigem Äthanol bzw. mit Natriumpentaselenid in Äthanol fallen (2)–(4), die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Dimethylformamid (DMF) und Dimethylsulfoxid (DMSO) schwerlöslich sind, als braune Niederschläge aus. Nach schonendem Umkristallisieren aus DMF werden luftstabile, tieffarbige, unter dem Mikroskop einheitliche Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MX}_4$ ist elementaranalytisch eindeutig gesichert. Obwohl die Löslichkeit dieser Verbindungen in der Reihenfolge (1) > (2) ≈ (3) ≈ (4) stark abnimmt, bestätigen die nach Eichung mit $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ kryoskopisch in DMSO bestimmten^[4] Molekulargewichte, daß auch (2)–(4) in ihren Lösungen monomer in Ringform vorliegen.

Die in DMF aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (2)–(4) zeigen ebenso wie das Spektrum von (1)^[1] im erwarteten^[5,6] Bereich chemischer Verschiebung ein scharfes Singulett für die Cyclopentadienylprotonen, das auch bei Temperaturniedrigung^[7] bis -60°C nicht aufspaltet. Solches Tieftemperaturverhalten spricht für die Existenz der fünfgliedrigen MX_4 -Ringe von (2)–(4) in einer ähnlichen nichtebenen Konformation, wie sie für (1) postuliert wurde^[1].

Bis(π-cyclopentadienyl)tetrasulfidowolfram(IV) (2), -tetraselenidowolfram(IV) (3) und -tetraselenidomolybdän(IV) (4)

Eine nach [8] erhaltene wäßrige $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ -Lösung wird ohne vorheriges Auskristallisieren des $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ weiter umgesetzt. — Durch Auflösen von 0.09 g (4 mg-Atom) Natrium und 0.79 g (10 mg-Atom) rotem Selen in 50 ml flüssigem Ammoniak, Verdunsten des Ammoniaks im Inertgasstrom und Aufnehmen des Rückstandes in 25 ml luftfreiem Äthanol wird eine lufempfindliche alkoholische Lösung von 2 mmol Na_2Se_5 unter Inertgas (Argon oder Stickstoff) hergestellt und umgesetzt. — 0.77 g (2 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{WCl}_2$ [3], in 25 ml luftfreiem Äthanol suspendiert, werden unter Rühren mit 2 ml der etwa 2.5 mmol/ml enthaltenden $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ -Lösung vereinigt bzw. zur Na_2Se_5 -Lösung zuge tropft und 1 Std. unter weiterem Rühren nicht ganz zum Sieden erhitzt. Der braune Niederschlag wird abfiltriert, mit wäßrigem Äthanol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und im Vakuum getrocknet. Extraktion mit ca. 80 °C heißem DMF und Kristallisation bei -30 °C ergibt 0.66 g (75 %) (2) als braunrote, auch in Aceton etwas lösliche Kristalle bzw. 1.08 g (86 %) (3) als braunviolette Blättchen; analog entsteht aus 0.59 g (2 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoCl}_2$ [3] in einer weniger vollständigen Umsetzung 0.39 g (36 %) (4) als glänzende rötlich-schwarze Blättchen.

Ein eingegangen am 13. Juli 1970 [Z 260]

[*] Dr. H. Köpf, cand. rer. nat. W. Kahl und A. Wirl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, 4. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 3. Mitteilung: [1].

[1] H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

[2] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968); H. Köpf u. B. Block, ibid. 102, 1504 (1969).

[3] R. L. Cooper u. M. L. H. Green, J. Chem. Soc. A 1967, 1155.

[4] Zur Methode vgl. B. Teichmann u. D. Ziebarth, J. Prakt. Chem. [4] 32, 230 (1966).

[5] M. L. H. Green u. W. E. Lindsell, J. Chem. Soc. A 1967, 1455.

[6] H. Köpf, Z. Naturforsch. 23b, 1531 (1968).

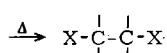
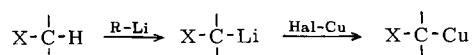
[7] Für die Aufnahme der Tieftemperatur-NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. Scheutzow und Fräulein Feenders, Universität Würzburg.

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

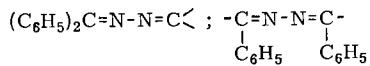
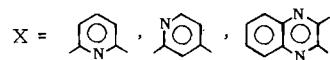
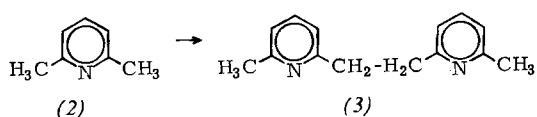
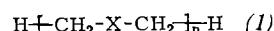
Selektive Metallierung von 1,2-Bis(6-methyl-2-pyridyl)äthan und präparative Anwendungen^[1] []**

Von Thomas Kauffmann, Gerhard Beißner, Wilfried Sahm und Annegret Woltermann [*]

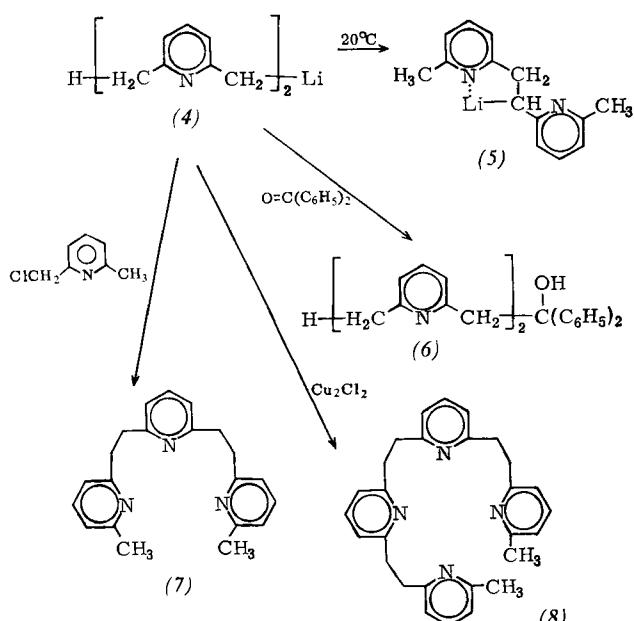
Die Kupplung organischer Liganden, die an ein- oder zweiwertiges Kupfer gebunden sind, ist eine bequeme Methode zur Verknüpfung von sp^3 -C-Atomen, wenn eine aktivierende Gruppe X die direkte Alkalimetallierung (Wasserstoff-Metall-Austausch) und Einführung des Kupfers durch anschließende Transmetallierung gestattet [3].



Ist X, wie in (2), mit zwei Methylgruppen verbunden, führt diese Ligandenkupplung zum zweiten Glied (n = 2) der homologen Reihen (1) mit den angegebenen Gruppen X [3, 5].



Zum Aufbau *höherer Glieder* wäre eine selektive Metallierung der zweiten Glieder an den Methylgruppen sehr vorteilhaft. Eine solche ist uns im Falle von (3) gelungen: Bei der Umsetzung von 1,2-Bis(6-methyl-2-pyridyl)äthan (3) in THF/n-Hexan (ca. 10:1) bei -70 °C („Standardbedingungen“) mit n-Butyllithium im Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 beträgt das Verhältnis Methyl/Methylen-Metallierung jeweils 83/17 (NMR-Analyse der D_2O -Hydrolyseprodukte). Die beim Molverhältnis 1:1 als Hauptprodukt in Lösung erhaltene Monolithiumverbindung (4) (Ausb. 62 %) wandelt sich beim Erwärmen auf +20 °C irreversibel in das Methylen-Metallierungsprodukt (5) um, dessen höhere thermodynamische Stabilität durch die angegebene Chelatstruktur erkärbbar ist [6]. Durch Umsetzung von (4) unter „Standardbedingungen“ (s.o.) mit 2-Chlormethyl-6-methyl-pyridin [7] bzw. Cu_2Cl_2 [8] (jeweils im Molverhältnis 1:1) sind 2,6-Bis[2-(6-methyl-2-pyridyl)-2-pyridyl]äthan (8) (48 %, $F_p = 145^\circ\text{C}$), das dritte bzw. vierte Glied der homologen Reihe (1) ($X = 2,6\text{-Pyridindiyyl}$), erhältlich. Die entsprechende Reaktion mit Benzophenon führt zum Alkohol (6) (61 %, $F_p = 95^\circ\text{C}$) [10].



Die Umsetzung der aus n-Butyllithium und (3) (Molverhältnis 2:1) in Lösung erhaltenen Dilithiumverbindung (9) (Ausb. 82 %) mit Cu_2Cl_2 unter Standardbedingungen [8] (Molverhältnis 1:2) liefert die bereits beschriebenen [11] Pyridinophane (11) und (12) in 1- bzw. 4-proz. Ausbeute; Anwendung des Verdünnungsprinzips erhöht die Ausbeuten nicht. Massenspektroskopisch wurden neben (11) und (12) das cyclische Dehydrohexamere von (2) sowie offenkettige Dehydropolymere mit 4, 6, 8 und 10 Pyridinkernen nachgewiesen. — Mit 2-Chlormethyl-6-methyl-pyridin bzw.