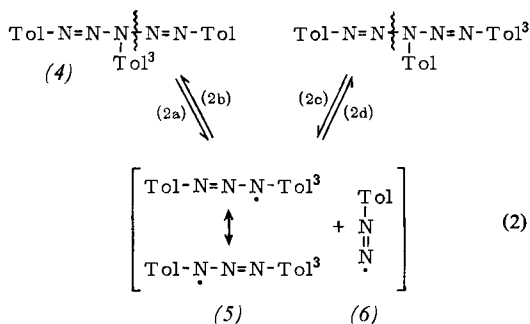


zur Neuorientierung der CH<sub>3</sub>-Protonen führt. Diesem Effekt ordnen wir die stärkste Emission B bei  $\tau = 7.52$  zu, die offensichtlich als Koaleszenz-Signal zu deuten ist<sup>[6]</sup>.

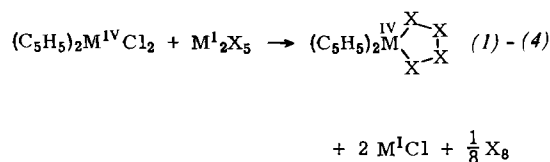


Die genannten Emissionen sind dem Molekülteil zuzuschreiben, der aus dem intermediären, spin-delokalisierten Triazenyl-Radikal (5) bei der Rekombination entsteht. Der vom *p*-Tolylazo-Radikal (6) stammende Teil trägt anscheinend nicht wirksam zur Polarisation von CH<sub>3</sub>-Protonen bei, wie uns Versuche mit *p*-Tolylazo-triphenylmethan zeigten.

## Neue Tetrachalkogenid-Chelate<sup>[\*\*]</sup>

Von Hartmut Köpf, Werner Kahl und Alexander Wirl<sup>[\*]</sup>

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



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

	M <sup>IV</sup>	X	M <sup>I</sup>	Zers. (°C)	$\tau$ C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (ppm) [a]	$\nu$ CH (cm <sup>-1</sup> ) [b]	$\omega$ CC	$\delta$ CH	$\gamma$ CH	$\omega$ SS	nicht zugeordnet
(2)	W	S	NH <sub>4</sub>	ab 180	4.85 [c]	3080 m	1435 st 1410 st 1360 s 1115 s	1075 m 1063 s 1020 m 1010 st 998 sst	950 s 924 s 874 st 836 sst 824 sst	488 m [d]	587 s 405 s 364 m
(3)	W	Se	Na	225	4.78	3075 m	1420 m 1355 s 1114 ss	1060 m 1011 m 992 m	949 ss 930 ss 860 Sch 832 sst 823 Sch		585 ss 377 m 360 m
(4)	Mo	Se	Na	215	4.83	3085 s	1425 m 1405 m 1360 Sch 1110 s	1060 s 1012 m 993 m	860 Sch 830 Sch 816 sst		388 st

[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<sup>[7]</sup>, und stützen Vorstellungen über CIDNP bei Radikalpaar-Rekombinationen im Käfig<sup>[4c]</sup>.

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 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TiX<sub>5</sub> isoliert werden<sup>[2]</sup>. (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( $\pi$ -cyclopentadienyl)metall(IV)-chloride<sup>[3]</sup> mit Ammoniumpentasulfid in wäßrigem Äthanol bzw. mit Natriumpentaselelenid 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, tief- oder gar farbige, unter dem Mikroskop einheitliche Kristalle erhalten. Die Zusammensetzung ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> ist elementaranalytisch eindeutig gesichert. Obwohl die Löslichkeit dieser Verbindungen in der Reihenfolge (1) > (2) > (3)  $\approx$  (4) stark abnimmt, bestätigen die nach Eichung mit ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sub>2</sub>TiS<sub>5</sub> kryoskopisch in DMSO bestimmten<sup>[4]</sup> Molekulargewichte, daß auch (2)–(4) in ihren Lösungen monomer in Ringform vorliegen.

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

