

$\bar{\nu}_{\text{NS}} = 1372 \text{ cm}^{-1}$. Gleiches gilt für die daraus berechneten NS-Valenzkraftkonstanten^[4] und NS-Bindungsgrade^[5]:

$f_{[\text{NS}]} = 11.85 \text{ m dyn/\AA}$; Bindungsgrad $N_{[\text{NS}]} = 2.6$
 $f_{\text{NS}(\text{NSF})} = 10.71 \text{ m dyn/\AA}$; Bindungsgrad $N_{\text{NS}(\text{NSF})} = 2.4$

Die ^{19}F -NMR-Spektren der in AsF_3 gelösten Substanzen bestätigen deren ionischen Charakter: im Bereich von +350 bis -440 ppm (externer Standard CFCl_3) konnte kein SF-Signal erhalten werden: Fluor-Austausch zwischen den Anionen und AsF_3 wurde nicht beobachtet.

Eingegangen am 24. November 1970 [Z. 328]

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. W. Koch
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

[1] Vgl. S. Gruhl, Dissertation, Universität Göttingen 1966.

[2] G. M. Begun u. A. C. Rutenberg, Inorg. Chem. 6, 2212 (1967).

[3] J. A. Evans u. D. A. Long, J. Chem. Soc. A 1968, 1688.

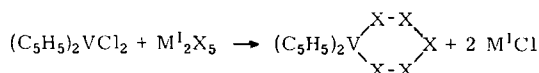
[4] O. Glemser, A. Müller, D. Böhlen u. B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 184 (1968).

[5] H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 275, 225 (1954).

Pentachalkogenid-Chelate des Vanadiums^[**]

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

Bisher sind Metallocen-Polychalkogenid-Chelate mit Zentralatomen der IV.^[1] und VI.^[2,3] Nebengruppe bekannt. Bei der Umsetzung von Dichlorobis(π -cyclopentadienyl)vanadium(IV)^[4] mit Ammoniumpentasulfid bzw. mit Natriumpentasele-nid in Aceton



(1), X = S

(2), X = Se

haben wir jetzt in den Pentachalkogenid-Sechsring-Chelaten des d¹-Zentralions V^{IV}, (C_5H_5)₂VS₅ (1) und (C_5H_5)₂VSe₅ (2), erstmals Polychalkogenid-Chelate mit einem Element der V. Nebengruppe^[5] und zugleich die ersten paramagnetischen Komplexe dieser Art erhalten.

Die schwarzen Kristalle von (1) und (2) sind an der Luft stabil (Zers. bei 180°C) und lösen sich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen von (1) und insbesondere (2) werden jedoch bereits von Spuren Luftsauerstoff rasch zersetzt. Unter sorgfältigem Luftausschluß gelingt es, (1) und (2) aus Dimethylformamid (DMF) zu kristallisieren. Die Zusammensetzung (C_5H_5)₂VX₅ ist elementaranalytisch, das monomere Vorliegen in Chelat-Form durch kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol gesichert.

Als Derivate des vierwertigen Vanadiums zeigen (1) (g-Wert 1.976) und (2) (2.006) in Lösung (DMF) ebenso wie im festen Zustand (Abb.) ein intensives ESR-Signal^[7], während das C_5H_5 -¹H-NMR-Signal (in DMF-Lösung) erwartungsgemäß ausbleibt. Die an KBr-Preßlingen aufgenommenen IR-Spektren von (1) und (2) sind mit denen von (C_5H_5)₂TiX₅^[1] im Bereich der Schwingungen des π -C₅H₅-Liganden nahezu deckungsgleich. Die S-S-Gerüstvalenzschwingung von (1) erscheint wie bei (C_5H_5)₂TiS₅^[1] und [Pt(S₅)₃]^[2-8] als schwache Doppelbande (478 und 455 cm⁻¹), während sie in fünfgliedrigen Chelat-Ringen des Typs MS₄^[2,3,9] einfach auftritt und mittelstarke Intensität erreicht.

Bis(π -cyclopentadienyl)pentasulfidovanadium(IV) (1) und -pentasele-nidovanadium(IV) (2)

Darstellung und sämtliche Untersuchungen von (1) und (2) in Lösung müssen in luftfreien Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt werden. Zur Bereitung der (NH₄)₂S₅- und

Na₂Se₅-Lösungen vgl.^[3]. – Eine Suspension von 0.50 g (2 mmol) (C_5H_5)₂VCl₂^[4] in 20 ml Aceton wird unter Rühren mit 0.8 ml der wäßrigen, etwa 2.5 mmol/ml enthaltenden (NH₄)₂S₅-Lösung vereinigt bzw. einer Lösung von 2 mmol Na₂Se₅ in 20 ml Aceton zugetropft und 2 Std. bei 60°C gerührt. Der schwarze Niederschlag wird nach Abkühlen abgesaugt, mit kaltem Äthanol-Wasser (3 : 1) gewaschen, im Vakuum getrocknet, in 60°C heißem DMF gelöst und bei -30°C auskristallisiert. Waschen mit kaltem wasserfreiem Äthanol und Vakuumtrocknen ergibt 0.51 g (74%) (1) als schwarze Nadeln bzw. 0.18 g (16%) (2) als schwarzes Kristallpulver.

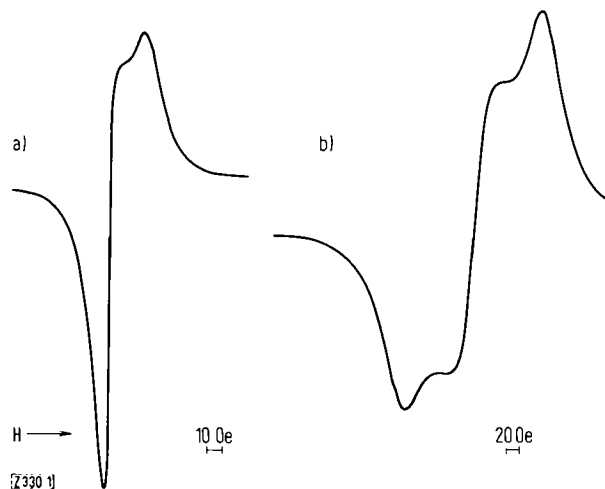


Abb. Feststoff-ESR-Spektren von a) (1), Verstärkung 1, und b) (2), Verstärkung 8, bei Raumtemperatur.

Eingegangen am 16. November 1970 [Z. 330]

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

[**] Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: [3].

[1] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968); H. Köpf u. B. Block, ibid. 102, 1504 (1969); H. Köpf, ibid. 102, 1509 (1969).

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

[3] H. Köpf, W. Kahl u. A. Wirl, Angew. Chem. 82, 814 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 801 (1970).

[4] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4281 (1954).

[5] Kürzlich beschriebene Verbindungen (C_5H_5)₂Nb(S₂)X sind als π -Komplexe des S₂-Moleküls aufzufassen [6].

[6] P. M. Treichel u. G. P. Werber, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1753 (1968).

[7] Für die Aufnahme der ESR-Spektren danken wir Herrn Dr. D. Scheutzwow und Fr. H. Feenders, Universität Würzburg.

[8] A. E. Wickenden u. R. A. Krause, Inorg. Chem. 8, 779 (1969).

[9] J. Chatt u. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1970, 1243.

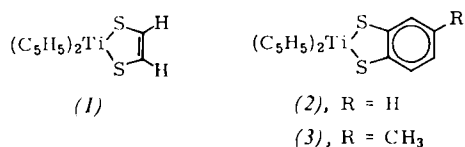
Konformationsstudien an Endithiolat-Chelaten^[***]

Von Hartmut Köpf^[*]

Obwohl Übergangsmetall-*cis*-1,2-Endithiolat (oder - α -Dithiodiketon-)Komplexe heute zu den bestuntersuchten S-koodierten Chelatkomplexen gehören^[1], ist über mögliche Konformationen und Umklappvorgänge der fünfgliedrigen MS₂C₂-Chelatringe in Lösung bisher nichts bekannt.

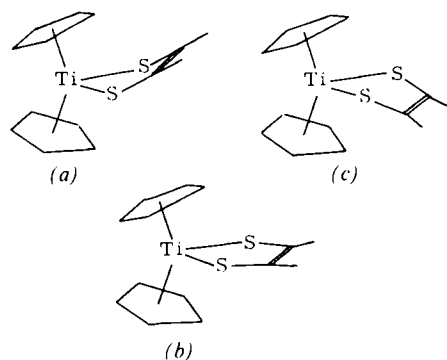
In Metallocen-Endithiolat-Chelaten^[2] sollte jedoch – ähnlich wie im Falle der Metallocen-Polychalkogenid-Chelate^[3] – das ¹H-NMR-Spektrum der Cyclopentadienyl-Liganden Einblick

in den räumlichen Bau solcher Systeme gestatten. Tatsächlich beobachtet man bei den Titanocen-1,2-endithiolaten (1)^[1], (2)^[5] und (3)^[5]



eine bei (1)–(3) gleichsinnige, vom Lösungsmittel unbeeinflusste, reversible Temperaturabhängigkeit der C₅H₅-Protonenresonanz^[6], während die Signale der Gruppierungen C₂H₂ bzw. C₆H₄ bzw. C₆H₃CH₃ im untersuchten Temperaturbereich unverändert bleiben. Dies ist wie folgt zu deuten:

1. Bei –50 °C zeigen zwei intensitätsgleiche scharfe Singulett das Vorliegen der identischen Konformeren (a) und (c) an, in denen die magnetische Äquivalenz der beiden frei rotierenden Cyclopentadienyl-Liganden eines jeden Moleküls durch Faltung der Chelatringe längs der S...S-Achse^[7] aufgehoben ist. Die nichtebenen Chelatringe sind starr; meßbare Konformerübergänge finden nicht statt.



2. Bei Temperaturerhöhung tritt Signalverbreiterung und schließlich zwischen +10 und +20 °C Koaleszenz ein. Daraus ist auf eine jetzt mit merklicher Geschwindigkeit ablaufende wechselseitige Umwandlung (a) ⇌ (c) zu schließen, wobei wahrscheinlich^[7] (b) als aktivierter Zustand durchlaufen wird. Aus der Koaleszenztemperatur T_c und der Signalaufspaltung Δν erhält man die freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c[‡] dieses Umklappvorganges.

3. Bei normaler Meßtemperatur (+36 °C) erscheint ein scharfes Singulett, wie es für eine rasche Konformerumwandlung der nunmehr beweglichen, „dynamisch planaren“ Chelatringe zu erwarten ist.

[*] Dr. H. Köpf
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Metallocen-Endithiolat-Chelate, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Als 1. Mitteilung gilt [2].

[1] J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem. 10, 49 (1968).

[2] A. Kutoglu u. H. Köpf, J. Organometal. Chem., im Druck.

[3] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, Chem. Ber. 101, 272 (1968); H. Köpf, Angew. Chem. 81, 332 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 375 (1969).

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

[5] H. Köpf u. M. Schmidt, J. Organometal. Chem. 4, 426 (1965).

[6] Für Tieftemperatur-NMR-Messungen danke ich Herrn Dr. D. Scheutzwow und Fr. H. Feenders, Universität Würzburg.

[7] Weitere denkbare Zustände mit nichtebener S₂C₂-Anordnung sind energetisch benachteiligt.

[8] Vgl. A. E. Smith, G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg u. W. Heinrich, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5798 (1965).

Für unverbrückte 1,2-Endithiolate, welche keine andersartigen Liganden am Zentralion aufweisen, wurden im kristallinen Zustand meist annähernd planare Chelatringstrukturen gefunden^[1], doch existieren auch Beispiele mit gefaltetem Ring^[8]. Die hier beschriebenen Ergebnisse an Lösungen von (1)–(3) zeigen ebenso wie die analoge Chelatringfaltung in kristallinem (C₅H₅)₂MoS₂C₆H₄^[2], daß das kürzlich für Metallocen-Endithiolat-Chelate vorgeschlagene^[1] planare Strukturschema (b) keine generelle Gültigkeit hat.

Verb. [a]	τC ₅ H ₅ (ppm) [b]	Δν (Hz) [c]	T _c (°C)	ΔG _c [‡] (kcal·mol ⁻¹)
(1)	3.94	22	+20	14.8
(2)	3.92	38	+10	14.0
(3)	4.10	38	+15	14.3

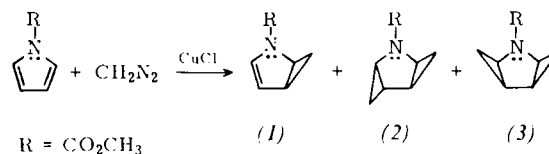
[a] In CS₂-Lösung. [b] Meßtemperatur +36 °C; TMS als externer Standard. [c] Meßtemperatur –50 °C.

Eingegangen am 26. November 1970 [Z 331]

Synthese und Thermolyse des N-Methoxycarbonyl-2,3-homopyrrols^(1,2)

Von Frank W. Fowler^[*]

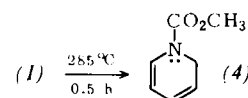
Wir fanden, daß bei der kupfer(I)-chlorid-katalysierten Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von N-Methoxycarbonylpyrrol hauptsächlich N-Methoxycarbonyl-2,3-homopyrrol (N-Methoxycarbonyl-2-azabicyclo[3.1.0]hex-3-en) (1) sowie geringe Mengen der Bis-homopyrrole (2) und (3) entstehen (3:1:0.6).



Das NMR-Spektrum von (1) [CDCl₃, τ = 3.60 (1H/br. s), 4.53–4.70 (1H/m), 5.83–6.28 (1H/m), 6.22 (3H/s), 7.75–8.00 (1H/m), 8.98–9.37 (1H/m), 9.83–10.08 (1H/m)] verändert sich zwischen Raumtemperatur und 170 °C kaum, außer daß das breite Singulett des Vinyl-Wasserstoffs neben dem Stickstoff beim Erwärmen in ein Dublett übergeht. Dies spiegelt die gehinderte Rotation der Methoxycarbonylgruppe bei Raumtemperatur wider.

Frühere Untersuchungen ergaben, daß die kupfer-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen in Gegenwart von Pyrrol und N-Methylpyrrol nur zu Substitutionsprodukten führt^[3]. Daß sich hier stattdessen Additionsprodukte bilden, ist auf die N-Methoxycarbonylgruppe zurückzuführen, in deren Anwesenheit sich Pyrrol bekanntlich wie ein Dien verhält^[4].

Die Pyrolyse von (1) in der Gasphase bei 285 °C lieferte fast quantitativ N-Methoxycarbonyl-1,2-dihydropyridin (4)^[7]. Sein NMR-Spektrum (in CDCl₃) ähnelt dem des N-Phenyl-1,2-dihydropyridins^[5]. Reduktion von (4) mit LiAlH₄ ergibt das N-Methylderivat^[6].



Die thermische Isomerisierung von (1) vollzieht sich schneller als bei seinem carbocyclischen Analogon. Während die Thermolyse von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en zu 1,3- und 1,4-Cyclohexadien bei 339.4 °C eine Halbwertszeit von 30 min hat^[8], lagert