

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

$f_{[\text{NS}]} = 11.85 \text{ m dyn/\AA}$ ; 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  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der in  $\text{AsF}_3$  gelösten Substanzen bestätigen deren ionischen Charakter: im Bereich von +350 bis -440 ppm (externer Standard  $\text{CFCl}_3$ ) konnte kein SF-Signal erhalten werden: Fluor-Austausch zwischen den Anionen und  $\text{AsF}_3$  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.

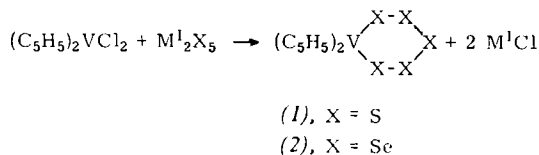
[4] O. Glemser, A. Müller, D. Böhlen u. B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 184 (1968).

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

## Pentachalkogenid-Chelate des Vanadiums<sup>[\*\*]</sup>

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

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



haben wir jetzt in den Pentachalkogenid-Sechsring-Chelaten des d<sup>1</sup>-Zentralions V<sup>IV</sup>,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VS}_5$  (1) und  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VSe}_5$  (2), erstmals Polychalkogenid-Chelate mit einem Element der V. Nebengruppe<sup>[5]</sup> 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  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VX}_5$  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<sup>[7]</sup>, während das  $\text{C}_5\text{H}_5$ - $^1\text{H}$ -NMR-Signal (in DMF-Lösung) erwartungsgemäß ausbleibt. Die an KBr-Preßlingen aufgenommenen IR-Spektren von (1) und (2) sind mit denen von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiX}_5$ <sup>[11]</sup> im Bereich der Schwingungen des  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden nahezu deckungsgleich. Die S-S-Gerüstvalenzschwingung von (1) erscheint wie bei  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{TiS}_5$ <sup>[11]</sup> und  $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]$ <sup>[2-8]</sup> als schwache Doppelbande (478 und 455  $\text{cm}^{-1}$ ), während sie in fünfgliedrigen Chelat-Ringen des Typs  $\text{MS}_4$ <sup>[2,3,9]</sup> einfach auftritt und mittelstarke Intensität erreicht.

*Bis*( $\pi$ -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  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ - und

$\text{Na}_2\text{Se}_5$ -Lösungen vgl.<sup>[3]</sup>. – Eine Suspension von 0.50 g (2 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ <sup>[4]</sup> in 20 ml Aceton wird unter Rühren mit 0.8 ml der wäßrigen, etwa 2.5 mmol/ml enthaltenden  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ -Lösung vereinigt bzw. einer Lösung von 2 mmol  $\text{Na}_2\text{Se}_5$  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.

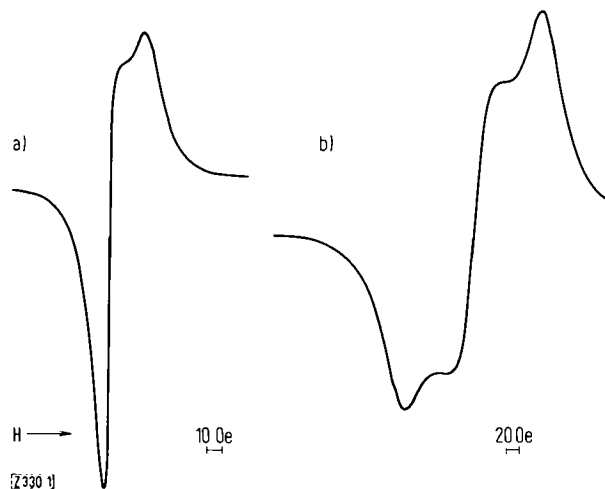


Abb. Feststoff-ESR-Spektren von a) (1), Verstärkung 1, und b) (2), Verstärkung 8, bei Raumtemperatur.

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  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{S}_2)\text{X}$  sind als  $\pi$ -Komplexe des  $\text{S}_2$ -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<sup>[\*\*\*]</sup>

Von Hartmut Köpf<sup>[\*]</sup>

Obwohl Übergangsmetall-*cis*-1,2-Endithiolat (oder - $\alpha$ -Dithiodiketon-)Komplexe heute zu den bestuntersuchten S-koodierten Chelatkomplexen gehören<sup>[1]</sup>, ist über mögliche Konformationen und Umklappvorgänge der fünfgliedrigen  $\text{MS}_2\text{C}_2$ -Chelatringe in Lösung bisher nichts bekannt.

In Metallocen-Endithiolat-Chelaten<sup>[2]</sup> sollte jedoch – ähnlich wie im Falle der Metallocen-Polychalkogenid-Chelate<sup>[3]</sup> – das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Cyclopentadienyl-Liganden Einblick