

[1] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla u. A. Trede, *Angew. Chem.* 74, 135 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 89 (1962); G. Kresze u. W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* 79, 109 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 149 (1967).

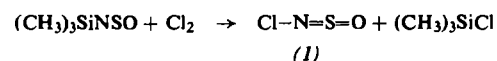
[2] O. J. Scherer u. P. Hornig, *Angew. Chem.* 78, 776 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 729 (1966).

[3] Herrn Dr. Seidl, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, sind wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums sehr dankbar.

N-Halogen-sulfinylamine

Von W. Verbeek und W. Sundermeyer[*]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Reaktion von Silylpseudohalogeniden mit verschiedenen Elementhalogeniden setzten wir Trimethylsilyl-sulfinylamin⁽¹⁾ mit Halogenen um. Anders als im Fall organischer N-Sulfinylamine, bei denen unter Bildung von Thionylchlorid und dem entsprechenden Amin die N=S-Bindung gespalten wird⁽²⁾, führt die Umsetzung des Silylsulfinylamins mit Chlor in nahezu quantitativer Ausbeute zum N-Chlor-sulfinylamin⁽¹⁾.

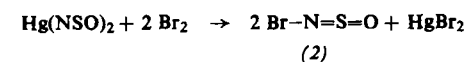


Bei -76°C werden in 30 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ unter Rühren 15,8 g flüssiges Chlor eingetropft, wobei in glatter Reaktion⁽¹⁾ entsteht, das neben dem zugleich gebildeten Trimethylchlorosilan nur durch präparative Gaschromatographie rein erhalten werden kann. Das Reaktionsgemisch läßt sich aber auch durch partiellen Fluoraustausch mit HgF_2 weiter zu Trimethylfluorsilan und⁽¹⁾ umsetzen, wonach⁽¹⁾ durch fraktionierende Destillation abzutrennen ist.

(1) ist eine wasserklare Flüssigkeit von erstickendem Geruch: $F_p = -80^\circ\text{C}$, $K_p = 65,5^\circ\text{C}$; sie ist bei Normaldruck unter Inertgas ohne Zersetzung destillierbar. Die Dampfdruckkurve wird durch $\log p = -1784/T + 8,15$ wiedergegeben (Troutonkonstante 24,1 cal/grad). Die Verbindung wurde durch Analyse und Massenspektrum⁽³⁾ identifiziert. Neben dem Molekülion bei $m/e = 97$ treten Bruchstücke bei $m/e = 49$ (NCl), 48 (SO), 46 (NS), 35 (Cl) und 32 (S) auf (bezogen auf ^{35}Cl). Das IR-Spektrum (Gas) zeigt die für ein kettenförmiges vieratomiges Molekül geforderten sechs Banden (mit der versuchsweisen Zuordnung) bei 1248 (sst, $\nu\text{S=O}$), 995 (s, $\nu\text{N=S}$), 676 (st, $\nu\text{N-Cl}$), 532 (st, δNSO), 359 (st, γ) und 187 cm^{-1} (st, δCINS).

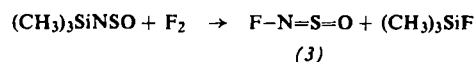
(1) reagiert heftig mit Quecksilber und explosionsartig mit Wasser. An der Luft erhitzt, verpufft es mit bläulich-weißer Flamme.

Die analoge Reaktion des Trimethylsilyl-sulfinylamins mit Brom ergibt ein schwierig zu trennendes Gemisch, das N-Bromsulfinylamin⁽²⁾ enthält. Dagegen bildet sich⁽²⁾ mit quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Bis(sulfinylamido)quecksilber⁽⁴⁾ mit Brom in Trichlorfluormethan bei Raumtemperatur.



(2) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur unter Bromabspaltung gelblich verfärbt: $F_p = -48^\circ\text{C}$, $K_p = 12^\circ\text{C}/12\text{ Torr}$. Die Verbindung konnte durch das Massenspektrum [$m/e = 141$ (BrNSO), 93 (NBr), 79 (Br), 48 (SO), 46 (NS) und 32 (S); bezogen auf ^{79}Br] und durch das IR-Spektrum identifiziert werden. Letzteres zeigt ebenfalls sechs Banden (mit versuchsweiser Zuordnung) bei 1245 (sst, $\nu\text{S=O}$), 1003 (s, $\nu\text{N=S}$), 621 (st, $\nu\text{N-Br}$), 456 (st, δNSO), 335 (st, γ) und 161 cm^{-1} (st, δBrNS).

Bei der Reaktion von Trimethylsilyl-sulfinylamin mit Fluor erhält man in geringer Ausbeute N-Fluor-sulfinylamin⁽³⁾.



Das mit Stickstoff verdünnte Fluor wird bei -80°C in eine Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ in Trichlorfluormethan eingeleitet. Durch präparative Gaschromatographie erhält man aus dem Reaktionsgemisch⁽³⁾ als eine bei der Kristallisation (-196°C) zur Explosion neigende Substanz, die durch ihr Massenspektrum [$m/e = 81$ (FNSO), 48 (SO), 46 (NS), 33 (NF) und 32 (S)] charakterisiert wurde. IR-Spektrum: 1246 (sst, $\nu\text{S=O}$), 1007 (sst, $\nu\text{N=S}$), 834 (st, $\nu\text{N-F}$), 606 (st, δNSO), 394 (st, γ) und 228 cm^{-1} (st, δFNS).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum⁽⁵⁾ zeigt bei Zimmertemperatur ein Triplett (NF-Kopplung), $\delta = -123,3\text{ ppm}$, bezogen auf CFCl_3 als inneren Standard; $J_{\text{FN}} = 112\text{ Hz}$.

Eingegangen am 5. Februar, ergänzt am 28. März 1969 [Z 965b]

[*] Dr. W. Verbeek und Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] O. J. Scherer u. P. Hornig, *Angew. Chem.* 78, 776 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 729 (1966).

[2] G. Kresze, A. Maschke, R. Albrecht, K. Bederke, H. P. Patzschke, H. Smalla u. A. Trede, *Angew. Chem.* 74, 135 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 89 (1962).

[3] Herrn Dr. Seidl, Badische Anilin- und Sodafabrik, und Fräulein Dr. Krauß, Universität Heidelberg, danken wir für die Aufnahme und Diskussion der Massenspektren.

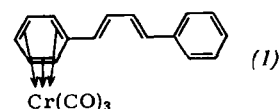
[4] W. Verbeek u. W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 81, 330 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, Heft 5 (1969).

[5] Den Herren Prof. Dr. Fluck, Universität Stuttgart, und Priv.-Doz. Dr. Latscha, Universität Heidelberg, danken wir für Messungen und Diskussionen.

Dibenzo[a,e]cycloocten-Komplexe des Chroms und Molybdäns

Von J. Müller, P. Göser und M. Elia[n]*

Die π -Aromaten-Komplexe des Chroms sind allgemein wesentlich stabiler als seine π -Olefin-Komplexe. So führt z.B. die Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 1,4-Diphenylbutadien ausschließlich zum Tricarbonyl(1,4-diphenylbutadien)chrom(0)^{(1)(1,2)}.

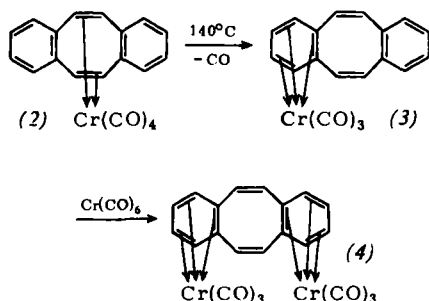


Mit Dibenzo[a,e]cycloocten⁽³⁾ ($=\text{L}$), dessen olefinisches π -Elektronensystem sterisch bedeutend besser zur Komplexbildung mit Chrom befähigt erscheint als das von Butadien, konnten wir erstmals den π -Aromaten- und den π -Olefin-Komplextyp nebeneinander darstellen.

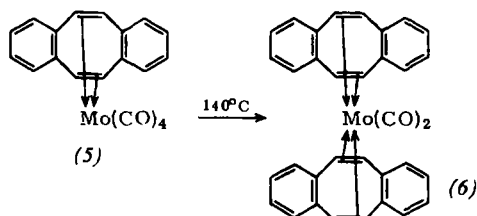
Setzt man L mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom(0)⁽⁴⁾ (5- bis 6-facher Überschuß) in Di-n-butyläther 2 Std. bei 40°C unter Wasserstrahlvakuum um, so kristallisiert nach Abziehen des Äthers und Eluieren des Rückstandes mit warmem Hexan aus der dabei erhaltenen Lösung gelbes $\text{LCr}(\text{CO})_4$ (2) mit 90-proz. Ausbeute (bezogen auf L): Tetracarbonyl-dibenzo[a,e]cycloocten-chrom(0), $F_p = 141-143^\circ\text{C}$. (2) ist im Hochvakuum bei $80-100^\circ\text{C}$ fast unzersetzt sublimierbar und thermisch stabiler als Tetracarbonyl(1,5-cyclooctadien)-chrom(0)⁽⁵⁾. Beim Erhitzen in n-Decan oder Di-n-butyläther auf 140°C wandelt sich (2) jedoch unter CO-Abgabe während $1\frac{1}{2}$ Std. in gelbes $\text{LCr}(\text{CO})_3$ (3) um: Tricarbonyl-dibenzo[a,e]cycloocten-chrom(0), $F_p = 168-170^\circ\text{C}$, durch Chromatographie in Benzol an Silicagel und Rekristallisation aus Methylenchlorid/Hexan.

Offenbar ist (3) stabiler als (2). Daß unter schonenden Reaktionsbedingungen zuerst (2) entsteht, bedeutet, daß zur Komplexbildung des Chroms mit den olefinischen π -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 μ -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) (4) 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 grünelbe Kristalle mit Fp = 170 °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 lindgrünem $\text{cis-L}_2\text{Mo}(\text{CO})_2$ (6): *cis*-Dicarbonylbis(dibenzo[a,e]cycloocten)molybdän(0), Fp = 215 °C (Zers.). Im gegensätzlichen Verhalten von Chrom und Molybdän kommt deutlich die unterschiedliche Tendenz dieser Metalle zur Bildung von π -Aromaten- und π -Olefin-Komplexen zum Ausdruck.



Die Konstitution der neuen Komplexe wurde durch Elementaranalysen, Massenspektren^[6], Zahl und Lage der ν_{CO} -Schwingungen sowie ^1H -NMR-Spektren (Tabelle) belegt.

Verbindung	τ [a]	I_{rel}	Zuordnung
 (2)	2.73	2	a
	3.08	1	b
 (3)	2.88	2	a
	4.70	1	b
 (4)	2.65	2	a
	3.12	1	b
	3.29	1	c
	4.35	2	d
 (5)	4.26	2	a
	3.23	1	b
	2.85	2	a
	4.23	1	b

[a] In Deuterioaceton.

In den Massenspektren treten z.B. folgende charakteristische Ionen auf: (4): $\text{LCr}_2(\text{CO})_4^+$ ($I_{\text{rel}} = 12$), $\text{LCr}_2(\text{CO})_4^+$ (1,5), $\text{LCr}_2(\text{CO})_3^+$ (21), $\text{LCr}_2(\text{CO})_2^+$ (2,8), LCr_2CO^+ (3,2), LCr^+ (14), LCr^+ (85), Cr^+ (100); (6): $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_2^+$ ($I_{\text{rel}} = 9,2$), L_2MoCO^+ (28), L_2Mo^+ (28), LMo^+ (100), Mo^+ (2,3).

Die IR-Spektren der in Hexan gelösten Verbindungen zeigen im ν_{CO} -Bereich folgende Absorptionen (in 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

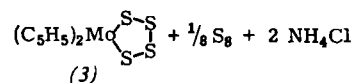
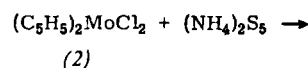
- [1] M. Cais u. M. Feldkimer, Tetrahedron Letters 1961, 444.
[2] T. A. Manuel, S. L. Stafford u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 3597 (1961).
[3] M. Avram, D. Dinu, G. Mateescu u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 93, 1789 (1960).
[4] D. P. Tate, W. R. Knipple u. J. M. Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962).
[5] E. O. Fischer u. W. Fröhlich, Chem. Ber. 92, 2995 (1959).
[6] Atlas-CH 4; Ofenionenquelle T04; 50 eV.

Ein Tetrasulfid-Chelat des Molybdäns^[1]

Von H. Köpf[*]

In den wenigen bisher bekannten Polychalkogenid-Chelaten des Platins^[2] und Titans^[3] 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 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_4$ ^[4] stets zum stabilen Sechsring $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ (1)^[5].

Bei der Umsetzung von Dichlorobis(cyclopentadienyl)-molybdän(IV) (2) mit Ammoniumpentasulfid erhielten wir dagegen nicht das erwartete^[6] Pentasulfid-, sondern das Tetrasulfid-Chelat (3) und damit das erste einfache Heteroderivat^[7] 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; cm^{-1} : 3100 st (ν_{CH}); 1430 sst, 1410 sst, 1350 s, 1120 ss (ω_{CC}); 1075 s, 1063 s, 1012 m, 1000 st (δ_{CH}); 954 ss, 926 ss, 872 m, 832 sst, 822 sst (γ_{CH}); 482 s (ω_{SS} ?)] treten die Schwingungen des intakten $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoIV}$ -Systems auf. Die Bande bei 482 cm^{-1} wird versuchsweise einer S_4 -Gerüstschwingung zugeordnet.

Von den für einen MoS_4 -Fünfring denkbaren vier idealen Konformationsmöglichkeiten (3a–d) haben (3a) und (3b) gleichwertige Cyclopentadienylringe, während für (3c) und (3d) im konformationsstarrten Zustand zwei getrennte ^1H -