Metallorganische Polychalkogenid-Chelate, X [1]

Disulfidobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(IV), ein pseudotetraedrisches Disulfid-Chelat

Organometallic Polychalcogenide Chelates, X [1]

Disulfidobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(IV), a Pseudotetrahedral Disulfide Chelate

Hartmut Köpf, Saroj K. S. Hazari* und Manfred Leitner

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **33b**, 1398–1404 (1978); eingegangen am 4. August 1978

Disulfidobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(IV),
Tetrasulfidobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdenum(IV), Molybdocene Polysulfide Chelates,
Side-on Bonded Disulfide

On reaction of $(C_5H_5)_2MoCl_2$ (**1**) with equivalent amounts of Na_2S_2 in ethanol, $(C_5H_5)_2MoS_2$ (**2**) is formed together with $(C_5H_5)_2MoS_4$ (**3**) and separated from **3** by vacuum sublimation. The more stable tetrasulfide **3** is obtained as the main product from **1** or **2** with excess Na_2S_2 and also from **2** or $(C_5H_5)_2Mo(SH)_2$ (**4**) with S_8 in chloroform. A three-membered ring chelate structure involving side-on bonded S_2^{2-} ligands and pseudotetrahedrally coordinated Mo^{+4} central atoms is postulated for **2**.

Die Zahl der niedermolekularen Komplexe mit lateral („side-on“) gebundener S_2 -Einheit als Liganden, vor kurzem noch auf zwei Verbindungstypen beschränkt [2–4], ist neuerdings in raschem Anwachsen begriffen [5–9]. Dabei fassen einige Autoren die S_2 -Gruppe als η^2 -gebundenes Dischwefel-Molekül [2–5, 7], andere als Disulfid-Dianion [6, 9] auf, das bei Zweikernkomplexen [8, 9] gleichzeitig verbrückend wirkt. Als besonders koordinationsfreudig gegenüber Disulfid-Liganden hat sich Molybdän als Zentralatom erwiesen, wie die annähernd pentagonal bipyramidale *Mono*- und *Bis*(disulfido)-Derivate $MoO(S_2)[S_2CN(C_3H_7)_2]_2$ [5] und $Cs_2[MoO(S_2)_2(C_2O_3S)]$ [6] sowie ein zweikerniges *Tris*(disulfido)-Derivat $(NH_4)_2[Mo(S_2)_3]_2$ mit verzerrt dodekaedrischer Umgebung der Molybdän-Atome und zwei verbrückenden Disulfido-Gruppen [9] zeigen.

Wir berichten hier über die Darstellung von $(C_5H_5)_2MoS_2$, dem ersten pseudotetraedrischen Metallocen-disulfid, das im Gegensatz zum schon länger bekannten $(C_5H_5)_2Nb(S_2)X$ ($X = Cl, Br, I, SCN$) [2] keine sonstigen Liganden X enthält, sowie über weitere, zu $(C_5H_5)_2MoS_4$ [1, 10] führende Re-

aktionen. Somit ist beim Molybdocen-System erstmals der Fall verwirklicht, daß ein gegebenes Zentralion in gleicher koordinativer Umgebung zwei verschiedene isolierbare Polysulfid-Chelatringe unterschiedlicher Größe (Dreiring und Fünfring) zu bilden vermag [11].

Präparative Ergebnisse

Bisherige Umsetzungen von „Molybdocen-dichlorid“, Dichlorobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(IV) [14] (**1**), mit Ammoniumpolysulfid nach [1] [10] oder von Molybdocen-dihydrid [15, 16] mit Cyclooctaschwefel nach [2] [1] waren von einem stöchiometrischen Verhältnis $Mo:S = 1:5$ ausgegangen:

Die Bildung der fünfgliedrigen MoS_4 -Ringe von Molybdocen-tetrasulfid verlief hierbei insofern selektiv, als andere denkbare Polysulfid-Chelatringgrößen (MoS_5 , MoS_3 , MoS_2) nicht beobachtet wurden.

Jetzt fanden wir, daß **1** mit Dinatriumdisulfid [17] im Molverhältnis 1:1 ($Mo:S = 1:2$) bei 60–70 °C in absolutem Ethanol unter Schutzgas hauptsächlich zu Molybdocen-disulfid (**2**) reagiert, das wir nach Zugabe von Wasser mit Chloroform ausschütteln

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Köpf, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.

* Neue Anschrift: Dr. S. K. S. Hazari, Department of Chemistry, University of Chittagong, Chittagong, Bangladesh.

und durch Vakuumsublimation in etwa 60-proz. Ausbeute isolieren konnten:

Aus dem Sublimationsrückstand ließen sich mit N.N-Dimethylformamid (DMF) etwa 5% (bezogen auf **1**) Molybdocen-tetrasulfid (**3**) extrahieren, dessen Bildung als Nebenprodukt nach (4) erklärt werden kann:

Eine entsprechende Umsetzung mit bezüglich (**3**) überschüssigem Na_2S_2 (Mo:S = 1:6) ergab in Übereinstimmung mit (4) als Hauptprodukt **3** und nur mehr geringe Mengen **2**.

Auch das Disulfid **2** reagiert sowohl mit überschüssigem Na_2S_2 in Ethanol nach (5) als auch mit Cyclooctaschwefel in Chloroform oder DMF nach (6) zum Tetrasulfid **3** weiter.

Der Bildung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SH})_2$ und S_8 [18] analog verläuft die Reaktion von Molybdocen-bis(hydrogensulfid) [19] (**4**) mit S_8 , die nach (7) gleichfalls zu **3** führt.

Der Disulfido-Komplex **2** tritt übrigens auch als Nebenprodukt der Darstellung von **4** aus **1** und NaSH [19] auf, wenn Luftsauerstoff nicht peinlichst ausgeschlossen wird. Vermutlich wird in diesem Fall NaSH teilweise zu Na_2S_2 oxidiert, das nach (3) **2** ergibt. Nach oxidativer Zerstörung von **4** durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf den Chloroform-Extrakt des Reaktionsgemisches kann **2** aus der abfiltrierten Lösung durch Pentan-Zugabe in bis zu 35-proz. Ausbeute isoliert werden [20]. **2** entsteht hierbei nicht aus **4**, wie durch Luftoxidation von reinem **4** gezeigt werden kann, die zu undefinierten Produkten führt [20]. Umgekehrt kann **4** unter Luftabschluß durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid mit Chloroform-Ether-Gemisch von **2** befreit werden, das sich unter diesen Bedingungen zersetzt [20].

Die Bildung des Disulfido-Komplexes **2** aus **1** und Na_2S_2 steht im Gegensatz zu den Befunden bei

Titanocen-dichlorid, das mit Na_2S_2 auch im Mol-verhältnis 1:1 nur $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_5$ (neben unverändertem $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$), jedoch kein $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiS}_2$ liefert [12]. Sie zeigt, daß die in zwei röntgenographisch einheitlichen Modifikationen [17] bekannter Struktur [21] existierende Verbindung Na_2S_2 , die im festen Zustand aus hantelförmigen S_2^{2-} -Ionen aufgebaut ist [21], auch in Lösung definierte Disulfid-Einheiten freizusetzen und als Ligandsalz von Disulfid-Chelaten zu fungieren vermag. Bisher [2–9] war Na_2S_2 noch nicht zur Darstellung side-on gebundener Disulfido-Komplexe benutzt worden.

Die beobachtete gleichzeitige Entstehung des Tetrasulfido-Komplexes **3** kann nach (4) oder (5) erfolgen. Beide Reaktionen setzen allerdings eine Disproportionierung der Disulfid-Kette voraus:

Ungeklärt ist, ob diese Disproportionierung erst am Komplex oder schon vorher in der Lösung stattfindet. Für letzteres sprechen Befunde an wäßrigen Polysulfid-Lösungen, wonach Di-, Tri- und Tetrasulfid-Ionen bis zur Einstellung des pH-abhängigen Gleichgewichtes (9) disproportionieren [22]:

Bei unseren Versuchen folgte der Umsetzung in ethanolischer Lösung eine wäßrige Aufarbeitung, so daß es möglich ist, daß sich **3** erst im wasserhaltigen Medium durch Abfangen von S_4^{2-} aus (9) gebildet hat.

Während so die Reaktionen (3) und (4) als nukleophile Substitutionen von Cl^- durch S_2^{2-} bzw. S_4^{2-} am Metallocen-Kern und (5) entsprechend als Ersatz von S_2^{2-} durch S_4^{2-} verstanden werden können, stellt sich (6) als echte Ringerweiterung unter Einlagerung eines S_2 -Bruchstücks in eine Mo-S-Bindung von **2** nach Abbau von S_8 durch das Ringöffnungsprodukt $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}^+-\text{S}-\text{S}^-$ dar [23].

Eigenschaften

Festes **2** ist etwas dunkler rot als **3** und zeigt eine geringere Kristallisationsneigung, obwohl es aus konzentrierter Chloroform- oder DMF-Lösung umkristallisiert werden kann. Es ist schwerlöslich in Pentan, mäßig löslich in CS_2 und Benzol, gutlöslich in Aceton, Chloroform und DMF und insgesamt besser löslich als **3**. Gegen Luft-, Licht- und Lösungsmiteleinflüsse ist **2** wie **3** stabil, jedoch zersetzt es sich an Adsorbentien wie SiO_2 oder Al_2O_3 , während **3** in Chloroform-Lösung an Kieselgel chro-

matographisch gereinigt werden kann. Die im Vergleich zu **3** geringere Stabilität geht auch aus den Reaktionen (5) und (6) hervor. Im Gegensatz zu **3** ist **2** im Vakuum flüchtig (Sublimation bei 140 °C/1 Torr), zersetzt sich aber wie **3** ohne vorheriges Schmelzen zunehmend ab 180 °C.

Identifizierung und Strukturvorschlag

Das Tetrasulfid **3** wurde elementaranalytisch sowie durch Vergleich von IR- (Abb. 1 und Tab. II) und ^1H -NMR-Spektrum mit authentischen Daten [10] identifiziert.

Der neue Komplex **2** besitzt nach *Elementaranalysen* und *Molmassenbestimmung* die monomere Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{MoS}_2$. Das sehr übersichtliche *Massenspektrum* (Tab. I) steht damit in Einklang. Es zeigt neben dem Moleküllion nur wenige molybdänhaltige Fragmentationen mit dem zu erwartenden linienreichen Isotopenmuster. Häufigstes Ion ist das Molybdocen-Kation $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}]^+$; die zu diesem führende S_2 -Abspaltung sowie eine SH-Eliminierung sind die bevorzugten Fragmentierungsweisen des Moleküllions.

Tab. I. Massenspektrum von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoS}_2$ (**2**) (Varian MAT 311 A, 70 eV, $T = 130^\circ\text{C}$).

m/e^*	rel. Intensität	Zuordnung
286...294	80	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{MoS}_2^+$
253...261	16	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{MoS}^+$
222...230	100	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mo}^+$
196...204		$\text{C}_8\text{H}_8\text{Mo}^+$
195...203	14	$\text{C}_8\text{H}_7\text{Mo}^+$
189...197		$\text{C}_5\text{H}_5\text{MoS}^+$
92...100	5	Mo^+

* Angegeben für die auf das leichteste und das schwerste der 7 Mo-Isotope zurückgehenden Hauptlinien. Weitere schwache Signale (rel. Intensität < 5) unterhalb $m/e = 189$ sind nicht aufgeführt.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Varian EM-360, externer Standard TMS, gesättigte Lösungen im angegebenen Solvens) von **2** zeigt ein einziges scharfes Resonanzsignal der Cyclopentadienyl-Protonen bei $\tau(\text{C}_5\text{H}_5) = 4,97$ (CDCl_3) bzw. 4,92 (CS_2) oder 5,17 ppm (DMF), Beweis für die Anwesenheit chemisch äquivalenter *pentahapto*-Cyclopentadienyl-Liganden und den Diamagnetismus der Verbindung. Von präparativer Bedeutung ist, daß **2** in Lösung neben **3** [$\tau(\text{C}_5\text{H}_5) = 4,75$ (CDCl_3) oder 4,86 ppm (DMF)] und **4** [$\tau(\text{C}_5\text{H}_5) = 4,87$ und $\tau(\text{SH}) = 12,36$ ppm (CDCl_3)] erkannt werden kann, da sein C_5H_5 -Protonensignal

gegenüber beiden Verbindungen deutlich zu höherem Feld verschoben ist. Hieraus kann auf eine stärkere Donorwirkung des S_2^{2-} - im Vergleich zum S_4^{2-} -Liganden und auf einen gegenüber **3** stärker kovalenten Mo-S-Bindungscharakter in **2** geschlossen werden.

Im IR-Spektrum (4000–250 cm^{-1}) von **2** (Abb. 1 und Tab. II) treten erwartungsgemäß zwischen 3100 und 800 cm^{-1} die Banden der ringinternen C-H- und C-C-Schwingungen der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden [24] und unterhalb 600 cm^{-1} einige Metall-Ring-Schwingungsbanden des Metallocen-Systems [25] auf. Zusätzlich erscheint eine sehr starke und scharfe Absorption bei 536 cm^{-1} , die einer S-S-Valenzschwingung zugeordnet wird und im Bereich 560–520 cm^{-1} für Komplexe mit side-on gebundener S_2 -Einheit charakteristisch ist [2, 3, 5, 6, 9, 26]. Problematisch ist die Zuordnung einer Mo-S-Valenzschwingung. Von drei in Frage kommenden Banden bei 390, 351 und 304 liegt nur die sehr schwache bei 351 cm^{-1} im engeren Erwartungsbereich ($\nu(\text{MoS})$ bei $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ 360 und 340 cm^{-1} [9]), während die kräftigen Absorptionen bei 390 und 304 cm^{-1} wahrscheinlich auf Metall-Ring-Schwingungen zurückgeführt werden müssen [25].

Tab. II. Charakteristische IR-Schwingungsbanden* von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoS}_2$ (**2**) und $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{MoS}_4$ (**3**) in cm^{-1} .

2	3	Zuordnung**
3105 m, br	3100 m, br	$\nu(\text{CH}) \text{ E}_1 / \nu(\text{CH}) \text{ A}_1$
1438 m	1437 m	$\omega(\text{CC}) \text{ E}_1$
1416 st	1417 m	
1114 s	1117 ss	$\omega(\text{CC}) \text{ A}_1$
1019 st	1018 m	$\delta(\text{CH}) \text{ E}_1$
994 m	998 m	
876 s, br	872 s	$\gamma(\text{CH}) \text{ E}_1$
860 s, br		
828 st	835 sch	$\gamma(\text{CH}) \text{ A}_1$
802 st	826 sst	
536 sst	488 s	$\nu(\text{SS})$ $\omega(\text{SS})$
412 sch	430 ss, br	$\kappa(\text{MoCp}) \text{ B}$
390 m, br	388 m, br	
351 ss, br		$\nu(\text{MoS}) \text{ A}_1 ?$
304 st		$\nu(\text{MoCp}) \text{ A}_1 / \nu(\text{MoS}) \text{ A}_1 ?$
267 s	274 sch	$\kappa(\text{MoCp}) \text{ A}_1$

* Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit, sch = schulterförmig; Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$.

** Nach [24] im Bereich 4000–600 cm^{-1} ; nach [25] im Bereich 600–250 cm^{-1} ; Lokalsymmetrie C_{5v} bei ringinternen Cp-Schwingungen, C_{2v} bei Mo-Cp- und Mo-S-Gerüstschwingungen angenommen.

Abb. 1. IR-Spektren (Perkin-Elmer 457, KBr-Preßlinge) von (oben) $(C_5H_5)_2MoS_4$ (3) und (unten) $(C_5H_5)_2MoS_2$ (2).

Anhand der veränderten Lage und Intensität der S–S-Valenz- bzw. Ringschwingungsbande bei 536 bzw. 488 cm^{-1} ist das Disulfid **2** vom Tetrasulfid **3** klar zu unterscheiden. Außerdem weist das IR-Spektrum von **2** gegenüber dem von **3** (Abb. 1) eine stärkere Absorption um 1120 (symm. C–C-Ringschwingung), eine verringerte Intensität und veränderte Form der Bande um 820 (symm. C–H-Deformationsschwingung „out-of-plane“) sowie die bei **3** fehlende Bande bei 304 cm^{-1} (symm. Metall-Ring-Streckschwingung) auf, was für einen stärker kovalenten Charakter der Mo–C₅H₅-Bindungen in **2** spricht. Ebenso deutet die nur bei **2** vorhandene Mo–S-Valenzschwingungsbande bei 351 (oder 304 ?) cm^{-1} in Einklang mit den NMR-Resultaten und Eigenschaften von **2** wie Flüchtigkeit im Vakuum und bessere Löslichkeit in organischen Medien auf eine stärkere Kovalenz der Mo–S-Bindungen in **2** hin.

Von den in Betracht kommenden monomeren Strukturen für **2** ist die Dithio-Form **2a** ebenso wie das terminal gebundene Disulfid **2b** durch die $\nu(\text{SS})$ -Bande um 530 cm^{-1} auszuschließen, die für lateral koordinierte Dischwefel- oder Disulfid-Liganden wie in **2c** bzw. **2d** typisch ist. Grenzstrukturen wie **2c** sind unseres Erachtens jedoch vorzugsweise zur Beschreibung von $\eta^2\text{-S}_2$ -Komplexen d-elektronenreicher Metalle wie Ru, Os [7] und Rh, Ir [3, 4] geeignet, die die M–S-Bindung durch eine $(\text{d} \rightarrow \pi^*)_{\pi}$ -Rückbindung in ein vorher halbbesetztes π^* -Orbital des Liganden bei gleichzeitiger Schwächung der S–S-Bindung zu stärken vermögen. Entsprechende Komplexe d-elektronenarmer Metalle vom Anfang der Übergangsperioden wie Nb [2] und Mo [5, 6, 9]

halten wir in Übereinstimmung mit einigen neueren Arbeiten [6, 9] für Disulfid-Komplexe und sehen zu deren Beschreibung Grenzstrukturen wie **2d** als geeignet an, wobei die M–S-Bindung durch eine $(\text{d} \leftarrow \pi^*)_{\pi}$ -Donorbindung aus einem gefüllten π^* -Orbital des S₂²⁻-Liganden in ein leeres d-Orbital des Zentralatoms unter gleichzeitiger Stärkung der S–S-Bindung gefestigt werden kann. Die Hochfeldverschiebung des C₅H₅-Protonenresonanzsignals von **2** gegenüber **3** ist eine Bestätigung dieses Modells. Überdies würde **2c** die angesichts der Luftstabilität von **2** unwahrscheinliche Oxidationsstufe +2 des Molybdäns erfordern.

Auf Grund der analytischen und spektroskopischen Daten und in Anlehnung an unser Konzept, anionoiden Homopolyelement-Ketten die Funktion zweizähliger cyclisierender Liganden zuzuschreiben, schlagen wir für **2** die Disulfid-Chelatstruktur **2d** mit pseudotetraedrischem Metallocen-Gerüst, dreigliedrigem MoS₂-Chelatring und Oxidationsstufe +4 des Molybdän-Zentralatoms vor (Abb. 2).

Abb. 2. Strukturmodell für (C₅H₅)₂MoS₂ (**2**).

Als Grenzfall eines Polysulfid-Chelats gehört **2** damit zum gleichen Verbindungstyp wie **3**, dessen von uns früher postulierte [10] Tetrasulfid-Chelatstruktur **3a** inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt ist [27]. Mit Disulfidobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(IV) (**2**) und dem etwas stabileren, mehr ionischen Bindungscharakter aufweisenden Tetrasulfidobis(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(IV) (**3**) stehen erstmals zwei verschiedene Polysulfid-Chelate des gleichen Zentralions in vergleichbarer koordinativer Umgebung für weitere Untersuchungen zur Verfügung.

Experimentelles

Darstellung [nach (10)–(12)] und Umsetzungen von Na₂S₂ werden unter Feuchtigkeitsausschluß und Argonschutz vorgenommen. Die anschließende Aufarbeitung der Reaktionsprodukte erfolgt unter Luftzutritt. Bei der Darstellung und Umsetzung von **4** wird analog vorgefahren. Ausbeuteangaben in % sind auf das Molybdocen-Ausgangsderivat bezogen. Als ¹H-NMR-Spektren sind die in CDCl₃ gemessenen

Singulett der C_5H_5 -Protonen in τ -Werten aufgeführt. Aus den IR-Spektren ist die diagnostische $\nu(SS)$ - bzw. $\omega(SS)$ -Bande angegeben.

1. Reaktionen (3) und (4) von $(C_5H_5)_2MoCl_2$ (1) mit Na_2S_2

a) Molverhältnis 1:1

In eine Lösung von 0,19 g (8,3 mg-Atom) Natrium in 25 ml absol. Ethanol wird bis zur Sättigung trockenes H_2S eingeleitet und überschüss. H_2S durch anschließendes Durchleiten von Argon bei 60 °C ausgetrieben. Nach Zugabe von 0,13 g (4,1 mg-Atom) Schwefelblume wird bei 60 °C 1 h unter weiterem Durchleiten von Argon bis zur Bildung einer orangefarbenen Lösung gerührt (aus der beim Erkalten hellgelbes Na_2S_2 ausfällt [28]). Die warme Lösung wird mit 1,19 g (4,0 mmol) 1 versetzt und die sich rot färbende Mischung 1 h bei 60–70 °C weitergerührt, auf Raumtemperatur gebracht, in 100 ml Wasser aufgenommen und mit 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Eindampfen der Chloroform-Phase i. Vak. liefert einen schwarzroten Rückstand (^1H -NMR: 4,97 und 4,75 ppm), aus dem bei 100–110 °C/10⁻³ Torr 0,68 g (58%) tief dunkelrotes 2 sublimieren. Aus wenig DMF kristallisiert 2 in schwarzroten Blättchen.

$C_{10}H_{10}MoS_2$ (290,3)

Ber. C 41,38 H 3,47 S 22,09,

Gef. C 40,20 H 3,43 S 21,07.

Rel. Molmasse osmometr. in $CHCl_3$: 300. ^1H -NMR: 4,97 ppm. IR: 536 cm⁻¹ (Abb. 1).

Der Sublimationsrückstand wird zweimal mit je 10 ml heißem (80 °C) DMF ausgezogen. Nach Einengen der vereinigten Extrakte i. Vak. kristallisieren im Tiefkühlschrank 0,06 g (4%) rotbraunes 3.

^1H -NMR: 4,75 ppm. IR: 485 cm⁻¹.

In einem anderen Versuch wird die Chloroform-Phase in der Säule an Kieselgel chromatographiert, wobei sich das gesamte 2 zersetzt und in der Säule verbleibt, während 3 mit Chloroform eluiert wird. Abziehen des Lösungsmittels ergibt 0,08 g (6%) 3.

^1H -NMR: 4,76 ppm. IR: 485 cm⁻¹.

b) Molverhältnis 1:3

In eine wie unter a), jedoch aus der jeweils 3-fachen Menge Natrium, Ethanol, H_2S und Schwefel bereitete warme Na_2S_2 -Lösung werden 1,19 g (4,0 mmol) 1 eingerührt. Die wie unter a) erhaltene

Chloroform-Phase hinterläßt beim Eindampfen i. Vak. einen braunorangenen Rückstand, der sich NMR-spektroskopisch überwiegend als 3 erweist. 3 wird durch Umkristallisieren aus Chloroform rein erhalten (0,92 g, 65%).

$C_{10}H_{10}MoS_4$ (354,4)

Ber. C 33,89 H 2,84 S 36,19,

Gef. C 33,42 H 2,98 S 36,12.

^1H -NMR: 4,75 ppm. IR: 488 cm⁻¹ (Abb. 1).

Aus der zur Trockene eingedampften Mutterlauge sublimieren i. Vak. 0,06 g (5%) 2. IR: 535 cm⁻¹.

2. Reaktion (5) von $(C_5H_5)_2MoS_2$ (2) mit Na_2S_2

In eine genau wie unter 1.a) erhaltene Na_2S_2 -Lösung (5-facher Überschuß) werden 0,12 g (0,4 mmol) 2 eingerührt. Der Rückstand der i. Vak. eingedampften Chloroform-Phase (vgl. 1.b)) wird aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 0,10 g (68%) 3 in rotbraunen Kristallen.

^1H -NMR: 4,75 ppm. IR: 482 cm⁻¹.

3. Reaktion (6) von $(C_5H_5)_2MoS_2$ (2) mit S_8

0,58 g (2,0 mmol) 2 werden in 100 ml Chloroform gelöst und mit 0,13 g (4,1 mg-Atom) Schwefelblume 2 Tage unter Rückfluß gekocht, bis in der Lösung NMR-spektroskopisch kein 2 mehr nachzuweisen ist. Beim Einengen i. Vak. fällt orangebraunes 3 aus, das abfiltriert, mit 10 ml CS_2 gewaschen und aus Aceton umkristallisiert wird (0,60 g, 85%).

^1H -NMR: 4,74 ppm. IR: 484 cm⁻¹.

Die gleiche Umsetzung in 50 ml DMF führt schon in 24 h zu 0,59 g (83%) 3. Mit überschüss. Schwefel (0,26 g, 8,2 mg-Atom) erhält man das gleiche Resultat.

4. Reaktion (7) von $(C_5H_5)_2Mo(SH)_2$ (4) mit S_8

Zur dunkelroten Lösung von 0,58 g (2,0 mmol) 4 in 50 ml Chloroform wird eine Lösung von 0,20 g (6,2 mg-Atom) Schwefel in 25 ml Chloroform unter Rühren zugetropft, wobei unter Farbaufhellung nach orangerot und H_2S -Freisetzung eine sofortige Reaktion eintritt. Beim Einengen i. Vak. fallen orangerote Kristalle aus, die abgesaugt, mit 10 ml CS_2 gewaschen und aus Aceton umkristallisiert werden. Ausbeute 0,59 g (84%) 3.

^1H -NMR: 4,75 ppm. IR: 487 cm⁻¹.

Das Massenspektrum von 2 verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. J. Müller, Technische Universität Berlin. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

- [1] IX. Mitteilung: H. Köpf u. S. K. S. Hazari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **426**, 49 (1976).
- [2] P. M. Treichel u. G. P. Werber, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 1753 (1968).
- [3] A. P. Ginsberg u. W. E. Lindsell, *Chem. Commun.* **1971**, 232.
- [4] W. D. Bonds u. J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3413 (1972).
- [5] J. Dirand, L. Ricard u. R. Weiss, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 661 (1975).
- [6] K. Mennemann u. R. Mattes, *Angew. Chem.* **89**, 269 (1977).
- [7] G. R. Clark, D. R. Russell, W. R. Roper u. A. Walker, *J. Organomet. Chem.* **136**, C1 (1977).
- [8] C. Giannotti, A. M. Ducourant, H. Chanaud, A. Chiaroni u. C. Riche, *J. Organomet. Chem.* **140**, 289 (1977).
- [9] A. Müller, W. O. Nolte u. B. Krebs, *Angew. Chem.* **90**, 286 (1978).
- [10] H. Köpf, *Angew. Chem.* **81**, 332 (1969).
- [11] Über vergebliche Versuche zur Isolierung von Titanocen-polysulfiden mit von sechs abweichender Ringgröße vgl. Lit. [12] und [13].
- [12] H. Köpf u. B. Block, *Chem. Ber.* **102**, 1504 (1969).
- [13] H. Köpf, *Chem. Ber.* **102**, 1509 (1969).
- [14] R. L. Cooper u. M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1155.
- [15] E. O. Fischer u. Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* **15b**, 135 (1960).
- [16] M. L. H. Green, J. A. McCleverty, L. Pratt u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4854.
- [17] F. Fehér u. H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273**, 144 (1953).
- [18] H. Köpf, B. Block u. M. Schmidt, *Chem. Ber.* **101**, 272 (1968).
- [19] M. L. H. Green u. W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1455.
- [20] S. K. S. Hazari, Dissertation, Technische Universität Berlin 1977.
- [21] H. Föpl, E. Busmann u. F. K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **314**, 12 (1962).
- [22] G. Schwarzenbach u. A. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1365 (1960).
- [23] Ähnliche Abbaumechanismen wurden in [1] und [13] postuliert.
- [24] Vgl. Zuordnungen für Ferrocen in D. Hartley u. M. J. Ware, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 138.
- [25] Vgl. Zuordnungen für Metallocen-dihalogenide in E. Samuel, R. Ferner u. M. Bigorgne, *Inorg. Chem.* **12**, 881 (1973).
- [26] C. Perrin-Billot, A. Perrin u. J. Prigent, *Chem. Commun.* **1970**, 676.
- [27] H. D. Block u. R. Allmann, *Cryst. Struct. Commun.* **4**, 53 (1975).
- [28] Das so erhaltene Produkt ist nach Literaturangaben [29] kein einheitliches Na_2S_2 , brachte aber bei unseren Umsetzungen die gleichen Ergebnisse wie die nach [17] in flüss. NH_3 dargestellte definierte Verbindung.
- [29] T. G. Pearson u. P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1473.