NOTIZEN

Darstellung und Eigenschaften des $Br_2VS_2N_3$

Synthesis and Properties of $Br_2VS_2N_3$

Herbert W. Roesky*, Jürgen Schimkowiak und Fred Walther

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **41b,** 393–394 (1986); eingegangen am 25. November 1985

Heterocycle, NMR Spectra, Cyclo-metalla-dithiatriazene

The metallacycle $Br_2VS_2N_3$ has been obtained from the reaction of S_4N_4 with VBr_3 in CH_2Br_2. The ^{51}V NMR spectrum reveals a singulet at 445.6 ppm and the field ionisation mass spectrum shows only the molecular ion at 317 *m/e*.

1983 berichteten wir erstmalig über ein Cyclo-1-metalla-3,5-dithia-2,4,6-triazen des Vanadiums [1]. In der Zwischenzeit sind neben der Vanadiumverbindung [2] auch die entsprechenden Molybdän- und Wolframderivate [3] synthetisiert worden. Dabei handelt es sich mit einer Ausnahme um die Chlorderivate. Die Ausnahme ist eine Azidverbindung. Diese entsteht aus $Cl_2VS_2N_3$ und Silberazid unter Substitution der beiden Chloratome. In Gegenwart von Ph_4AsCl bildet sich das Salz $[Ph_4As]_2[V(N_3)_3S_2N_3]_2$ [2]. Kürzlich haben wir das erste salzartige Bromderivat der Zusammensetzung $[Ph_4P][Br_4WS_2N_3]$ hergestellt [4]. In diesem Beitrag berichten wir über eine neutrale Bromverbindung.

Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. VBr_3 (Ventron GmbH, Karlsruhe) und Dibrommethan wurden ohne Reinigung eingesetzt. Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: IR (KBr-Platten): Perkin-Elmer-180-Spektrometer; Massenspektren: CH5-Varian MAT; ^{51}V-NMR-Spektren: Bruker AM 250. – Die chemischen Analysen führte das Mikroanalytische Labor mbH Beller, Göttingen, durch.

Reaktion von S_4N_4 mit VBr_3

In einem 100-ml-Zweihalskolben wurden 1,79 g (6,16 mmol) VBr_3 und 1,13 g (6,13 mmol) S_4N_4 in 60 ml CH_2Br_2 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das braune Produkt unter Stickstoff über eine Fritte abfiltriert und zweimal mit jeweils 5 ml CH_2Br_2 gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum bleibt $Br_2VS_2N_3$ als braunes Pulver zurück. Ausbeute 1,45 g (75%). Die Mutterlauge ist tief grün gefärbt. Zum Umkristallisieren wird das Rohprodukt in 50 ml CH_2Br_2 gelöst und durch vorsichtiges Überschichten mit 30 ml *n*-Hexan versetzt. Die Lösung wird bei 0 °C 3 Tage lang im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei bilden sich schwarze, verwachsene Kristalle vom Schmp. 168 °C (geschlossenes Rohr). Die Kristalle lassen sich bei 150 °C und 10^{-3} mbar sublimieren.

$Br_2VS_2N_3$ (317)

Ber.	Br 50,4	N 13,3	S 20,2,
Gef.	Br 50,6	N 13,2	S 20,3.

IR: 940 sst, 920 m, 870 s, 820 m, 800 s, 723 s, 668 sst, 645 st, 565 sst, 505 sst, 400 sst, 360 st, 304 sst, 280 st cm^{-1}.

MS: Elektronenionisation, 317 M^+ mit den charakteristischen Isotopenpeaks bei 315 und 319, das Ion mit der stärksten rel. Intensität ist bei *m/e* 46 SN.

Im Feldionisationsmassenspektrum wird nur das Molekülion mit den zugehörigen Isotopenpeaks bei *m/e* 317 beobachtet.

^{51}V-NMR ($VOCl_3$ als ext. Standard): $\delta = 445{,}6$ ppm für $Br_2VS_2N_3$ in CH_2Br_2 und 303,8 ppm für $Cl_2VS_2N_3$ in CH_2Cl_2. Die ^{51}V-chemische Verschiebung wurde in [3a] für $Cl_2VS_2N_3$ falsch angegeben.

Ergebnisse und Diskussion

Kürzlich fanden wir, daß S_4N_4 und WBr_5 in CH_2Br_2 in guten Ausbeuten zum $Br_3WS_2N_3$ reagiert [4]. Die hohe Bildungstendenz des Cyclo-1λ^6-wolfram-3,5-dithia-2,4,6-triazens mit einem Wolframatom der formalen Oxidationsstufe +VI war für uns überraschend. Es war deshalb naheliegend zu untersuchen, ob VBr_3 zum entsprechenden Vanadium(V)-Derivat reagiert. Die Reaktion von VBr_3 und S_4N_4 erfolgte in CH_2Br_2 unter Kochen am Rückfluß. Es wurden keine chlorhaltigen Kohlenwasser-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. Roesky.

Anmerkung bei der Korrektur: Über die Reaktion von $Cl_2VS_2N_3$ mit Me_3SiBr zum $Br_2VS_2N_3$ haben Dehnicke *et al.* berichtet, Z. Naturforsch. **40b,** 1457 (1985).

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0300–0393/$ 01.00/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stoffe eingesetzt, um einen Halogenaustausch zu vermeiden. Die Ausbeute beträgt 75%.

$$S_4N_4 + VBr_3 \xrightarrow{CH_2Br_2}$$
$$Br_2VS_2N_3 + \frac{1}{2} \cdot S_2Br_2 + S + 1/2\ N_2$$

Ein Vergleich der ^{51}V-NMR-chemischen Verschiebungen von $Cl_2VS_2N_3$ und $Br_2VS_2N_3$ zeigt, daß es sich auch hier um ein Vanadiumatom der formalen Oxidationsstufe +V handelt.

Der Nachweis, daß auch hier der sechsgliedrige Ring entstanden ist, konnte eindeutig durch das Feldionisations-Massenspektrum erbracht werden. Es wird nur das Molekülion bei *m/e* 317 und keine weiteren Bruchstücke beobachtet. Die sechsgliedrigen metallhaltigen Ringe zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität aus.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1] H. W. Roesky, J. Anhaus, H. G. Schmidt, G. M. Sheldrick und M. Noltemeyer, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1983,** 1207.
[2] J. Hanich, M. Krestel, U. Müller, K. Dehnicke und D. Rehder, Z. Naturforsch. **39b,** 1686 (1984).
[3] a) J. Anhaus, Z. A. Siddiqi, J. Schimkowiak und H. W. Roesky, Z. Naturforsch. **39b,** 1722 (1984); b) U. Kynast, E. Conradi, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **39b,** 1680 (1984).
[4] H. W. Roesky, J. Schimkowiak, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch. **41b,** 175 (1986).