

Eberhard Hoyer, Wolfgang Dietzsch, Horst Hennig und Werner Schroth*)

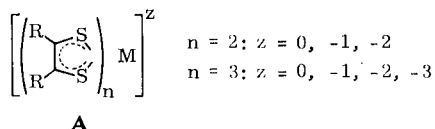
cis-Dimercaptoäthylen als Stammligand der Dithiolat-Chelate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 9. Januar 1967)

cis-Dimercaptoäthylen erwies sich als Stammligand der bislang nur als C-substituierte Abkömmlinge bekannten Dithiolat-Metall-Chelate. Es konnten intensiv farbige Bis-Chelate von *cis*-Dimercaptoäthylen mit den Zentralmetallen Co, Ni, Cu und Pd sowie ein Tris-Chelat des Antimons gewonnen werden. Verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften sprechen für ein im Grundzustand weitgehend delokalisiertes π -Elektronensystem.

Kürzlich konnten wir über Darstellung und Eigenschaften der bislang vergeblich gesuchten Grundkörper der Dithiolat-Metall-Chelate (Typ A, R = H) berichten¹⁾. Im folgenden teilen wir weitere Ergebnisse mit.



$$n = 2; z = 0, -1, -2$$

$$n = 3; z = 0, -1, -2, -3$$

Dithiolat-Metall-Chelate des Typs A haben in letzter Zeit erhebliches strukturchemisches Interesse erlangt. Systeme dieses Typs bilden quadratisch-ebene Bis-²⁾ oder trigonal-prismatische bzw. oktaedrische Tris-Strukturen³⁾. Als Zentralatom (M) können Übergangsmetalle, wie auch Hauptgruppenelemente mit B-Charakter fungieren. Bemerkenswert ist die Eigenschaft, Einelektronenübergangsreaktionen einzugehen, wodurch die komplexen Spezies in verschiedenen Ladungsstufen isolierbar sind⁴⁾.

*) Jetzige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Weinbergweg.

1) 1a) E. Hoyer und W. Schroth, Chem. and Ind. 1965, 652; 1b) vgl. ferner Proceedings 9. International Conference on Coordination Chemistry, S. 316, Verlag Helv. chim. Acta, Basel 1966.

2) R. Eisenberg, J. A. Ibers, R. J. H. Clark und H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 86, 113 (1964).

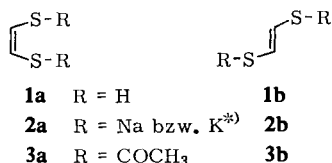
3) R. Eisenberg und J. A. Ibers, J. Amer. chem. Soc. 87, 3776 (1965).

4) A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm und A. H. Maki, Inorg. Chem. 3, 814 (1964).

I. Synthesen

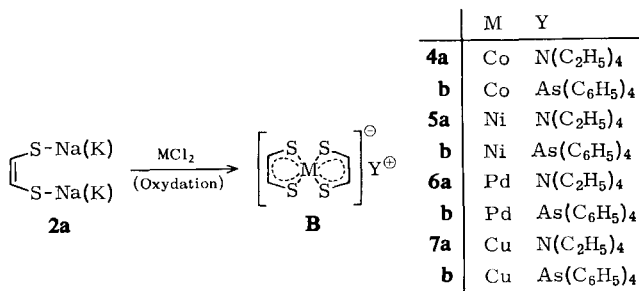
Alle bisher erprobten Syntheseverfahren⁵⁻⁹⁾ für Typ A erlaubten nur die Darstellung *substituierter* Derivate (R = Aryl, Alkyl, C≡N u. a.), nicht aber die der *unsubstituierten* Grundkörper (A, R = H). Auch die sonst leistungsfähigste Synthesemethode von *Schrauzer et al.*^{8,9)}, die Umsetzung von Acyloinen mit Phosphorpentasulfid und nachfolgende Behandlung mit Metallsalzlösung, blieb bei Anwendung von Glykolaldehyd oder Mercaptoacetaldehyd (bzw. dessen Dimerem 2.5-Dihydroxy-1.4-dithian) erfolglos¹⁰⁾.

Vor einiger Zeit haben nun *Schroth* und *Peschel*¹¹⁾ *cis*- und *trans*-Dimercaptoäthylen (**1a**, **1b**) und deren Alkalisalze **2a**, **2b**, ausgehend von *cis*-Dichloräthylen, im präparativen Maßstab gewinnen können. In **1a** bzw. **2a** fanden wir den geeigneten Stammliganden der Dithiolat-Chelate A, R = H¹⁾.



1a, **b** und **2a**, **b** neigen zur Dimerisation (z. B. zu 2.5-Dimercapto-1.4-dithian und 4-Mercapto-2-mercaptomethyl-1.3-dithiolan^{11,12)}, sowie zur Polymerisation und Oxydation. Sie sind indes als Diacetyl-Derivate **3a**, **b**^{11b)} praktisch unbegrenzt lagerfähig und gut dosierbar.

Bei Umsetzung von **2a** mit Metall(II)-chloriden in gekühlter methanolischer Lösung unter Einwirkung von Luftsauerstoff werden anionische Bis-Komplexe **B** gebildet. Durch anschließende Behandlung mit Tetraäthylammoniumbromid oder Tetraphenylarsoniumchlorid erhielten wir die Komplexsalze **4a**, **b**—**7a**, **b**:



*) Auf die ionische Schreibweise wurde bewußt verzichtet.

5) *G. Bähr* und *G. Schleitzer*, Chem. Ber. **90**, 438 (1957).

6) *G. N. Schrauzer* und *V. P. Mayweg*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3221 (1962).

7) *R. B. King*, Inorg. Chem. **2**, 641 (1963); *A. Davison*, *N. Edelstein*, *R. H. Holm* und *A. H. Maki*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2029 (1963).

8) *G. N. Schrauzer*, *V. P. Mayweg*, *H. W. Finck*, *U. Müller-Westerhoff* und *W. Heinrich*, Angew. Chem. **76**, 345 (1964).

9) *G. N. Schrauzer* und *V. P. Mayweg*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1483 (1965).

10) *W. Schroth* und *E. Hoyer*, unveröffentlichte Versuche.

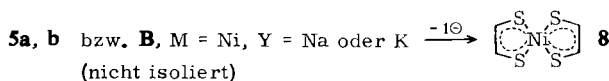
11) 11a) *W. Schroth* und *J. Peschel*, Chimia [Zürich] **18**, 171 (1964); 11b) *W. Schroth*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 195.

12) *W. Schroth* und *A. Zschunke*, Z. Chem. **7**, 102 (1967).

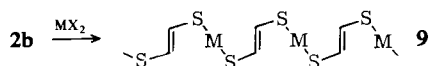
Zutropfen der Metallsalzlösung zu **2a** liefert zunächst tieffarbige schwerlösliche polymere 1:1-Komplexe, die sich sofort im Überschuß des Liganden, bei gleichzeitiger Oxydation, zu den 1:2-Komplexen **B** (Y = Na bzw. K) lösen.

Wie ein Vergleich der im Abschnitt II eingehender diskutierten polarographischen Halbstenpotentiale lehrt, werden die primär entstehenden Dianion-Komplexe schon unter mildesten Bedingungen, in unserer Synthese durch Luftsauerstoff, zum Monoanion-Typ **B** oxydiert.

Der Nickel-Anionkomplex **B**, M = Ni, ließ sich leicht, z. B. mit Jod, FeCl₃ oder N-Brom-succinimid, zum schwarzvioletten Neutralkomplex **8** weiteroxydieren:



Im Gegensatz zum *cis*-Dinatriumsalz **2a** bleibt die Reaktion des *trans*-Dimercaptoäthylen-dinatriumsalzes **2b** mit Übergangsmetallsalzen, wohl aus sterischen Gründen, auf der Stufe eines schwerlöslichen 1:1-Polymers (evtl. Strukturtyp **9**) stehen, das sich *nicht* im Ligandenüberschuß auflöst:



Nach uns haben auch *Schrauzer* und *Mayweg*¹³⁾ über die Darstellung der Dithiolatchelat-Grundkörper (Typ A, n = 2, 3, R = H) mit Hilfe unseres „Stammliganden“ **1a** bzw. **2a** berichtet. Die von den Autoren gewählten Bedingungen erlaubten indes die Gewinnung des Nickelkomplexes **5** bzw. **8** nur in 3-, später in 20proz. Ausbeute^{13a)}. Durch Verwendung des Diacetylderivates **3a**, das unmittelbar vor der Darstellung der Komplexe verseift wird, erzielten wir annähernd quantitative Ausbeuten.

Aus der durch Umsetzung von **2a** mit Fe^{III}- bzw. Fe^{II}-Salz (bei letzterem nach Luftoxydation) gebildeten tiefvioletten Lösung konnte das Tetraphenylarsonium- und Tetraäthylammoniumsalz des Komplex-Monoanions als Pyridinaddukt isoliert werden¹⁴⁾.

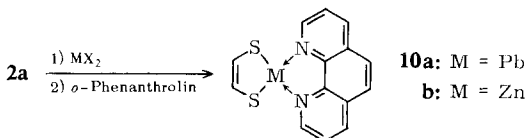
Die Reaktion von **2a** mit Mn^{II}-Salz führt über eine tiefgrüne Zwischenstufe (Tris-Komplex **A**, n = 3?) zur oxydativen Zerstörung des Liganden: Versetzt man die wäßrige Lösung von **2a** mit Spuren von Mn^{II}-Salz und schüttelt in Gegenwart von Luft, so färbt sich die Lösung intensiv grün, entfärbt sich aber beim Stehenlassen innerhalb weniger Sekunden (unter Abscheidung von Zersetzungsprodukten), nimmt erneut auf Schütteln den grünen Farbton an, der wiederum beim Stehenlassen verschwindet. Dieses Wechselspiel von Färbung und Entfärbung ist solange wiederholbar, bis der gesamte Komplexbildner verbraucht ist. Dagegen gelingt die Darstellung eines Mn-Bis-Komplexes als Pyridinaddukt glatt¹⁴⁾.

2a und Pb^{II}-Salz reagieren zu schwerlöslichen, ockerfarbenen Kristallen (1:2-Dianion-Komplex mit Pb^{II} als Kation oder Polymerkomplex?). Bei Umsetzung von **2a**

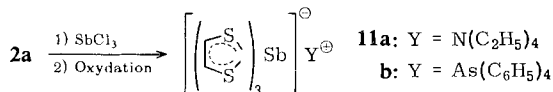
¹³⁾ ^{13a)} G. N. Schrauzer und V. P. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3585 (1965); ^{13b)} G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg und W. Heinrich, Chem. and Ind. **1965**, 1464.

¹⁴⁾ E. Hoyer, W. Dietzsch, H. Müller und W. Schroth, Z. Chem. **354** (1967).

sowohl mit Pb^{II} - als auch mit Zn^{II} -Salzen konnte keine Oxydation des gebildeten Chelats beobachtet werden. Durch Zugabe äquivalenter Mengen *o*-Phenanthrolin erhielten wir kristalline 1:1:1-Gemischt-Liganden-Neutralkomplexe **10**:




Die Reaktion von Antimontrichlorid mit **2a** im Molverhältnis 1:3 liefert zunächst einen gelben Niederschlag, der sich bei Durchleiten von Sauerstoff mit rotvioletter Farbe löst. Durch Fällung mit Tetraäthylammoniumbromid oder Tetraphenylarsoniumchlorid wurden aus dieser Lösung violette Kristalle gewonnen, deren Zusammensetzung einem Antimon-tris-Komplex **11** der Ladung -1 entspricht:



II. Eigenschaften

Über das Redox-Verhalten der Bis-Komplexe **B** geben die in Tab. 1 enthaltenen polarographischen Halbstufenpotentiale Aufschluß. Daraus wird ersichtlich, daß die reduktive Überführung der $[\text{M-Lig}_2]^{-1}$ -Anionen (Typ **B**) in die entsprechenden Dianion-Komplexe nur durch starke Reduktionsmittel möglich ist und die Tendenz zur Reoxydation in der Reihe $\text{Pd} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co}$ zunimmt.

Tab. 1. Polarographische Halbstufenpotentiale der Komplexe M-Lig_2^{\ominus}

(Lig = ) in Dimethylsulfoxid (20°, gesätt. Kalomel-Referenzelektrode), [V]

$\text{M-Lig}_2^{\ominus} \rightleftharpoons \text{M-Lig}_2^{1-} + \ominus$	$E_{1/2}$	$\text{M-Lig}_2^{\ominus} \rightleftharpoons \text{M-Lig}_2 + \ominus$	$E_{1/2}$
M = Co (4)	--0.93		
M = Ni (5)	--0.84	M = Ni (8)	+0.16
M = Pd (6)	--0.645		
M = Cu (7)	--0.74		

Überraschenderweise ergaben die polarographischen Untersuchungen der Co- und Pd-Komplexe keine Hinweise auf eine Oxydation zu den ungeladenen Spezies (analog **8**), obgleich die Stabilität der Komplexe gegen Oxydation mit fallender Elektronegativität der Ligand-Substituenten R (Typ **A**, $n = 2$), d. h. in der Reihe $\text{C}\equiv\text{N} > \text{CF}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Alkyl} > \text{H}$, abnimmt und Co- und Pd-Neutralkomplexe mit substituierten Liganden (**A**, $n = 2$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) schon beschrieben wurden⁸). Alle Versuche, unsere Co- und Pd-Komplexanionen **B** (**4a**, **b**, **6a**, **b**) zu den Neutralkomplexen (analog **8**) zu oxydieren, führten zur vollständigen Zersetzung, offenbar als Folge eines oxydativen Abbaus des Ligandensystems.

Mit den Angaben in Tab. 1 in guter Übereinstimmung steht die schon in Abschnitt I erwähnte präparativ leicht durchführbare Oxydation des Monoanion-Chelats **B**

(**5a, b**) zum Nickel-Neutralkomplex **8**. Letztere Verbindung ist weitgehend stabil gegen $2n$ Mineralsäuren, während sich die beschriebenen Monoanion-Komplexe **B** dabei langsam zersetzen und flüchtige schwefelhaltige Produkte eliminieren.

Bei Zugabe von Alkali zur blauviolett-methanolischen Lösung von **8** bildet sich, erkennbar am Farbwechsel nach Rotbraun, der Monoanion-Typ **B**, $M = Ni^{14}$, der mit Tetraphenylarsoniumchlorid in ca. 90proz. Ausbeute (als **5b**) abgeschieden werden kann. Umgekehrt wird die methanolische Lösung des Monoanion-Nickelkomplexes (Typ **B**, $M = Ni$, als Alkalisalz oder **5a, b**) an der Luft langsam zum violetten Neutralkomplex **8** oxidiert. Das Redox-Verhalten hängt demnach stark vom Milieu ab.

Der Nickel-Neutralkomplex **8** erleidet bei $105-125^\circ$ in exothermer Reaktion (thermogravimetrische Analyse und Differentialthermo-Analyse) 13.55% Gewichtsverlust. Der Rückstand ist pyrophor und enthält 27.3% Ni. Unter den flüchtigen Abbauprodukten ließ sich Thiophen gaschromatographisch nachweisen.

III. Struktur

In Tab. 2 sind die Bandenmaxima der Elektronenspektren aufgeführt. Auf Grund der hohen charge transfer- und L-L*-Absorption können d-d-Übergänge nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Die in Tab. 3 angegebenen charakteristischen IR-Banden sind auf Schwingungen innerhalb des Komplexverbandes zurückzuführen, da sie praktisch unabhängig von der Natur des Kations auftreten.

Die untersuchten Bis-Komplexe besitzen planare oder annähernd planare Koordinationsgeometrie (Molekülpunktgruppe D_{2h}), worauf inzwischen durchgeführte Strukturuntersuchungen am monoklinen **8** und an **5b** (isomorph mit **7b**) und Beispiele in der substituierten Reihe hinweisen¹⁵. Die Raumstruktur des Antimon-tris-Komplexes **11** dürfte Analogien in den Tris-Komplexen mit trigonal prismatischer oder oktaedrischer Anordnung haben^{3,16}.

Tab. 2. Elektronenspektren der isolierten Komplexe

Verbindung	Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\max}$ [$10^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$] (log ϵ_{\max})
4a, b	Dimethylsulfoxid ^{a)}	13.68 (3.10), 15.87 (3.05) ^{b)} , 19.41 (3.15), 22.73 (3.34), 28.25 (3.78) ^{b)} , 30.77 (3.84), 35.71 (3.94)
5a, b	Methanol	9.08 (2.37) ^{b)} , 12.34 (3.51), 13.87 (3.27) ^{b)} , 19.35 (3.30) ^{b)} , 19.77 (3.33), 23.17 (2.90) ^{b)} , 28.40 (3.60) ^{b)} , 32.65 (4.19), 40.40 (4.20)
6a, b	Dimethylsulfoxid	15.9 (2.63), 19.05 (3.41), 36.23 (4.28) ^{b)}
7a, b	Dimethylsulfoxid	25.78 (4.26), 42.10 (4.27) ^{c)}
8	Methanol	8.60 (3.39), 9.97 (2.91), 14.05 (4.04), 18.20 (3.24), 22.60 (2.83) ^{b)} , 26.25 (3.23), 33.65 (4.33), 45.20 (3.99)
11a, b	Dimethylsulfoxid	18.42 (3.19), 30.0 (3.30) ^{b)}

^{a)} Unter N_2 konnten die Spektren in Dimethylsulfoxid ohne Zersetzung aufgenommen werden. Ab 38000/cm zeigt Dimethylsulfoxid jedoch Eigenabsorption.

^{b)} Schulter.

^{c)} In Methanol.

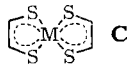
¹⁵⁾ E. Höhne, P. Prokop und E. Hoyer, Z. Chem. **6**, 71 (1966).

¹⁶⁾ G. N. Schrauzer und V. P. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3235 (1966).

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden der isolierten Komplexe (in KBr)

Komplex	Charakteristische Banden (cm ⁻¹) und Zuordnung			
	C \equiv S	gestört	C \equiv C	gestört
4a, b	810	1000	1449	1490
5a, b	831	1000	1443	1490
6a, b	833	1005	1435	1488
7a, b	800	1002	1450	1490
8	800		1355	
11a, b	810	1007	1443	1490

Wenngleich sich der Grundzustand unserer Komplexe am besten durch eine vollständige MO-Beschreibung wiedergeben läßt, offenbart die VB-Notierung besonders deutlich die Problematik, welcher Oxydationszustand den Metallatomen und den Liganden zuzuschreiben ist. Bei unseren Bis-Komplexen **C** (vgl. **B** bzw. **8**) haben wir zwischen den in Tab. 4 skizzierten Grenzfällen der Elektronenverteilung (Typen I–VI) zu unterscheiden.



Ligand 1 Ligand 2

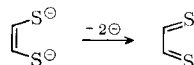
Typ I enthält das Zentralatom M maximal positiv, die beiden Liganden liegen als *cis*-Dimercaptoäthylen-Dianion vor.

Tab. 4. Formale Elektronenzuordnung in den Dithiolat-Komplexen C

Typ	Oxydationsstufen		Oxydationszustand des Zentralatoms M	Gesamtladung z
	Ligand 1	Ligand 2		
I	DA	DA	+4	0
	DA	DA	+3	-1
II	DTG	DTG	0	0
	DTG	DA	+2	0
III	DTG	DA	+1	-1
	DTG	DA	+1	-1
IV	RA	RA	+2	0
	RA	RA	+1	-1
V	DTG	RA	+1	0
VI	DA	RA	+2	-1

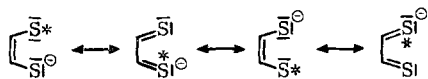
(DA = Dimercaptoäthylen-Dianion; DTG = Dithioglyoxal; RA = Radikal-Anion).

In Typ II ist das Zentralatom M nullwertig, als Ligand fungiert das Dithioglyoxal, das sich durch Abzug von zwei Elektronen aus dem Dimercaptoäthylen-Dianion ableitet:



In *Typ III* besitzt das Zentralatom M eine um zwei Einheiten geringere positive Ladung als in *Typ I*; Liganden sind das Dithioglyoxal (Ligand 1) und das Dimercaptoäthylen-Dianion (Ligand 2). Indem Ligand 1 und 2 ihre Funktion vertauschen, besteht Resonanz zwischen zwei energiegleichen Strukturen.

Die formale VB-Deutung läßt aber auch das Vorliegen der Liganden als Radikal-



Anion (gegebenenfalls mit Spinpaarung über Metallorbitale) zu. Diese Grenzfälle der Elektronenverteilung repräsentieren sinngemäß die *Typen IV–VI*.

Versucht man die gemessenen magnetischen Momente unserer Komplexe mit Hilfe der VB-Notierung und von Nur-Spin-Beiträgen plausibel zu machen, so ergeben sich die in Tab. 5 angegebenen Elektronenstrukturen der Grundzustände. Diese Formulierungen mit der normalen, niedrigsten Oxydationsstufe des Zentralatoms stehen im Einklang mit dem großen Reduktionsvermögen des freien Stammliganden **1a**¹¹⁾: Die Änderungen der Gesamtladung z des Komplexes C werden demnach als Änderung im Oxydationszustand der Liganden aufgefaßt.

Tab. 5. Magnetische Momente (μ_{eff}) und VB-Elektronenstrukturen der isolierten Komplexe

Verbindung	μ_{eff} [BM]	Gesamtspin S	VB-Struktur
4a	2.96	1	Co ^{II} (d ⁷) Niedrigspinordnung mit einem
4b	2.70	1	Radikal-Monoanion und einem Dimercaptoäthylen-Dianion
5a	1.72	1/2	Ni ^{III} (d ⁸) mit einem Radikal-Monoanion und
5b	1.76	1/2	einem Dimercaptoäthylen-Dianion
6a	1.61	1/2	Pd ^{II} (d ⁸) mit einem Radikal-Monoanion und
6b	1.89	1/2	einem Dimercaptoäthylen-Dianion
7a	diamagn.	0	Cu ^I (d ¹⁰) mit 2 Radikal-Monoanionen (über
7b	diamagn.	0	Metall spingepaart)
8	diamagn.	0	Ni ^{II} (d ⁸) mit 2 Radikal-Monoanionen (über
			Metall spingepaart)
11a	diamagn.	0	Sb ^{III} (d ^{10s} 2) mit 2 Radikal-Monoanionen (über
11b	diamagn.	0	Metall spingepaart) und einem Dimercaptoäthylen-Dianion

Die Formulierung eines 1.2-Dithions, in unserem Falle des Dithioglyoxals als anteiligen Liganden geht auf eine Konzeption von *Schrauzer*^{9,13)} zurück. Dithioglyoxal selbst ist unbekannt. Unsere Versuche, es durch gezielte Oxydation von *cis*- bzw. *trans*-Dimercaptoäthylen (**1a, b**) zu erhalten, scheiterten an einer dominierenden Polydisulfidbildung. Auch alle Bemühungen, aus dem durch reduktive Spaltung von Bis-benzylmercapto-acetylen mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhaltenen Dimercaptoacetylen-dinatriumsalz¹⁷⁾ das

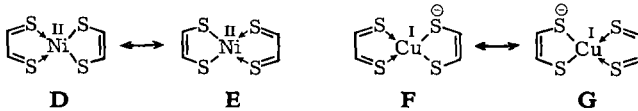
¹⁷⁾ Diplomarbeit *D. Wallach*, Univ. Leipzig 1964/65; vgl. auch *W. Schroth, F. Billig und H. Langguth, Z. Chem.* **5**, 353 (1965), dort Fußnote 1).

Dimercaptoacetylen freizulegen und dieses, als hypothetisches Bis-enthiole des Dithioglyoxals, mit Nickeltetracarbonyl zum Nickel-Neutralkomplex **8** (entsprechend der Elektronenverteilung von Typ III, Tab. 4) umzusetzen, blieben vorerst erfolglos¹⁰⁾.

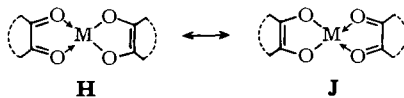
Möglicherweise kann die zu mono- und 2,3-disubstituierten 1,4-Dithiinen führende Reaktion des Nickel-Neutralkomplexes **8** mit Acetylenen^{9,10)} im Sinne einer Diels-Alder-Cycloaddition von Dithioglyoxal-Ligand als Dienkomponente und Acetylen als Dienophil ge- deutet werden.

Eine erste *experimentelle* Ermittlung des Oxydationszustandes des Zentralatoms gelang am Cu-Komplexanion **B**, $M = Cu$ (**7a, b**). Die Verbindung konnte röntgenemissionsspektroskopisch anhand der Verschiebung des sekundär angeregten Cu- $K_{\alpha 1,2}$ -Dubletts als Cu^I-Komplex identifiziert werden. Demnach besitzt das Cu-Komplexanion die VB-Elektronenkonfiguration III bzw. IV (Tab. 4, vgl. auch Tab. 5). Man darf auch annehmen, daß mit diesem Cu-Komplex der Nickel-Neutralkomplex **8** iso- π -elektronisch ist, dies um so mehr, als die Alternativstruktur I (Tab. 4) die für Ni ungewöhnlich hohe Wertigkeitsstufe von +4¹⁸⁾ fordert.

Überträgt man mithin die von *Schrauzer* und *Mayweg*¹⁹⁾ angegebene Formulierung **D** \leftrightarrow **E** des Nickel-Neutralkomplexes **8** auf den Cu^I-Komplex (**7a, b**), so ergeben sich die beiden VB-Kekulé-Strukturen **F** \leftrightarrow **G**. Mutatis mutandis läßt sich der Sb^{III}-Komplex **11a, b** durch Resonanz von Strukturen mit je 2 Dimercaptoäthylen-Dianionen und einem Dithioglyoxal-Liganden (vgl. Tab. 5) interpretieren.



Es sei erwähnt, daß derartige Formulierungen zuerst von *Michaelis* und *Granick*²⁰⁾ für die farbigen Erdalkalidkomplexe von Phenanthren-Semichinonen („redox-mesomere oder merichinoide Salze“, Typ **H** \leftrightarrow **J**) verwendet wurden:



Die schon in unserer ersten Mitteilung aufgeworfene Frage nach einem quasi-aromatischen Charakter der Dithiolat-Komplexe²¹⁾ sollte sich in der Grundkörperreihe besonders günstig beantworten lassen, und zwar anhand der NMR-Spektren und von Substitutionsreaktionen.

Nimmt man an, daß in Struktur **D** (bzw. **E**) der Dithiolat-Anteil 6, die Dithioglyoxal-Komponente 4 π -Elektronen einbringen, und daß das Zentralatom durch unbesetzte Orbitale als „Konjugationsbrücke“ fungiert, so läßt sich der Verbindungstyp als „10- π -Elektronensystem“ betrachten.

¹⁸⁾ Vgl. „The Myth of Nickel(III) and Nickel(IV) in Planar Complexes“, *E. I. Stiefel, J. H. Waters, E. Billig und H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3016 (1965).

¹⁹⁾ Vgl. I. c.⁹⁾, und zwar S. 1486.

²⁰⁾ *L. Michaelis* und *S. Granick, J. Amer. chem. Soc.* **70**, 624 (1948); vgl. auch *R. Criegee* und *K. Klonk, Liebigs Ann. Chem.* **564**, 1 (1949).

²¹⁾ Vgl. I. c.^{1 a)}, dort letzter Abschnitt.

Der Nickel-Neutralkomplex **8** zeigt im NMR-Spektrum die große chemische Verschiebung δ 9.26 ppm (in CS_2)²²⁾, die wesentlich höher liegt als die des cis-Dimercaptoäthylens (**1a**) mit δ 6.38 ppm (in CCl_4)^{11a, 23)} (vgl. auch cis-Dimercaptoäthylen-dinatriumsalz (**2a**) δ 6.51 ppm in Methanol^{11b, 23)} oder cis-Bis-methylmercapto-äthylen δ 6.02 ppm in Substanz²³⁾). Diese relativ starke Verringerung der diamagnetischen Abschirmung könnte tatsächlich auf einen „aromatischen“ π -Elektronenringstrom, entsprechend der Definition von *Elvidge* und *Jackman*²⁴⁾, zurückgeführt werden.

Indes bleibt noch zu bedenken, daß, gemäß Konzeption $\text{D} \leftrightarrow \text{E}$, Dithioglyoxal als halbseitiger Ligandenpartner anteilig ist. Die Protonensignale von Thioaldehyden liegen nun, soweit bis jetzt bekannt, ebenfalls in der Größenordnung von δ 10 ppm²⁵⁾.

Überraschung bietet der Befund des Kupferkomplex-Anions in **7a, b** (vgl. auch $\text{F} \leftrightarrow \text{G}$): Das Resonanzsignal der Liganden-Protonen liegt mit δ 5.83 ppm (in Aceton)²²⁾ wesentlich tiefer als beim Nickel-Neutralkomplex **8** (bzw. $\text{D} \leftrightarrow \text{E}$) und sogar noch unter dem des cis-Dimercaptoäthylen-dinatriumsalzes (s. oben). Inwieweit hier ausschließlich die Delokalisation der negativen Ladung in **7a, b** (bzw. $\text{F} \leftrightarrow \text{G}$) eine in diesem Ausmaß angezeigte Erhöhung der diamagnetischen Abschirmung bewirkt, bleibt vorerst dahingestellt. Immerhin finden wir beim Antimon-tris-Komplexanion **11a, b**, in dem sich die negative Ladung über drei Liganden stärker „verdünnt“ als in **7a, b** (bzw. $\text{F} \leftrightarrow \text{G}$), mit δ 6.86 ppm (in Aceton)²²⁾ wieder einen Abfall der diamagnetischen Abschirmung²⁶⁾.

Über eingehende ESR-Untersuchungen am paramagnetischen Nickel-Komplexanion **5a, b** und über Substitutionsreaktionen wollen wir in einer späteren Mitteilung dieser Reihe berichten.

Herrn Doz. Dr. *A. Meisel*, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig, sind wir für die röntgen-emissionsspektroskopische Untersuchung des Kupferkomplexes, Herrn Dr. *A. Zschunke*, Physikalisches Institut der Universität Leipzig, für die NMR-Aufnahmen und deren Diskussion sehr zu Dank verbunden. Den Herren Prof. Dr. *H. Holzapfel*, Institut für Anorganische Chemie, und Herrn Prof. Dr. *M. Mühlstädt*, Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig, gilt unser Dank für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeit.

22) Aufgenommen mit dem Varian HA 100 (gegen TMS).

23) Aufgenommen mit dem KIS von Trüb, Täuber, Zürich (nach dem Seitenbandverfahren) (gegen TMS).

24) Vgl. *J. A. Elvidge* und *L. M. Jackman*, *J. chem. Soc. [London]* **1961**, 859; *J. A. Elvidge*, *Chem. Commun.* **1965**, 160.

25) Vgl. *S. McKenzie* und *D. H. Reid*, *Chem. Commun.* **1966**, 401; Herrn Prof. *Reid* sei für private Information (9. 5. 1966) gedankt.

26) Die Integration ergab, daß die Resonanzsignale der Ligand-Protonen von **11a, b** zu denen von **7a, b** im Verhältnis 3 : 2 stehen (jeweils bezogen auf Tetraphenylarsonium- bzw. Tetraäthylammonium-Protonen).

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden in KBr mit dem Gerät UR 10 (VEB Carl Zeiss Jena) vermessen.

Tetraäthylammonium-bis(dimercaptoäthylen)-kobaltat, $[Co(C_2H_2S_2)_2](C_2H_5)_4N$ (**4a**): 1.3 g (10 mMol) entwässertes $CoCl_2$ in 5 ccm gekühltem Methanol werden unter Rühren und Luftzutritt in eine Lösung von 2.7 g (20 mMol) *cis*-Dimercaptoäthylen-dinatriumsalz (**2a**)¹¹ in 20 ccm Methanol bei 0° getropft. Nach Abfiltrieren der dunkelgrünen Lösung von schwarzen polymeren Produkten fügt man auf einmal eine Lösung von 2.6 g (12.5 mMol) *Tetraäthylammoniumbromid* in 5 ccm Methanol hinzu und läßt über Nacht nach Verdrängen der Luft unter Argon bei Trockeneistemperatur stehen. Der schwarze Kristallbrei wird trockengesaugt, mit argongespültem Aceton bei Raumtemp. extrahiert und die Lösung mit Trockeneis gekühlt. Schwarze, glänzende Kristalle; Schmp. 166° (Zers.). Ausb. 1.30 g (35%).

$C_{12}H_{24}CoNS_4$ (369.5) Ber. C 39.00 H 6.55 Co 15.95 N 3.79 S 34.71
Gef. C 39.28 H 6.67 Co 15.43 N 4.28 S 36.09

Tetraphenylarsonium-bis(dimercaptoäthylen)-kobaltat, $[Co(C_2H_2S_2)_2](C_6H_5)_4As$ (**4b**): Wie bei **4a** mit 4.2 g (10 mMol) $(C_6H_5)_4AsCl$ als Fällungsmittel. Das Rohprodukt wird aus siedendem, luftfreiem Aceton/Methanol (3 : 2) umkristallisiert. Ausb. fast quantitativ. Schwarze Kristalle; Schmp. 183° (Zers.).

$C_{28}H_{24}AsCoS_4$ (622.9) Ber. C 53.99 H 3.88 Co 9.47 S 20.59
Gef. C 53.35 H 3.90 Co 9.48 S 21.06

Tetraäthylammonium-bis(dimercaptoäthylen)-niccolat, $[Ni(C_2H_2S_2)_2](C_2H_5)_4N$ (**5a**): Zur Lösung von 2.7 g *Na-Salz 2a* in 20 ccm Wasser/Methanol (1 : 1) werden unter Eiskühlung und Rühren 2.4 g $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in 5 ccm Methanol getropft. Anschließend gibt man 2.6 g *Tetraäthylammoniumbromid* hinzu und läßt über Nacht bei -20° stehen. Aus dem vom ausgeschiedenen Komplexsalz befreiten Gemisch läßt sich nach Zugabe von weiteren 2 g *Tetraäthylammoniumbromid* eine weitere Fraktion **5a** gewinnen. Die abgesaugten rotvioletten Kristalle werden mit $CH_3OH/Aceton$ (1 : 1) extrahiert; bei -80° kristallisiert **5a**. Ausb. ca. 70%. Analyse I. c. 1^a).

Tetraphenylarsonium-bis(dimercaptoäthylen)-niccolat, $[Ni(C_2H_2S_2)_2](C_6H_5)_4As$ (**5b**): 2.4 g (10 mMol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in 5 ccm Methanol werden bei 0° zu einer Lösung von 2.7 g (20 mMol) **2a** in 20 ccm Methanol unter Luftzutritt getropft, wobei der an der Eintropfstelle gebildete Niederschlag bei Rühren durch Reaktion mit überschüss. Liganden immer wieder gelöst wird. Aus der filtrierten, braunvioletten Lösung wird **5b** mit 4.2 g *Tetraphenylarsoniumchlorid* in 5 ccm Methanol gefällt. Nach Waschen mit Wasser und Äthanol sowie Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (3 : 2) schwarze glänzende Kristalle; Schmp. 203° (Zers.); Ausb. 4.3 g (70%).

$C_{28}H_{24}AsNiS_4$ (622.7) Ber. C 54.03 H 3.89 Ni 9.43 S 20.61
Gef. C 53.50 H 4.16 Ni 9.41 S 21.85

Verwendung von cis-Bis-acetylmercapto-äthylen (3a)^{11b}): 352 mg **3a** (2 mMol) in 15 ccm Methanol werden mit 9 ccm einer 0.225 *n* methanol. *Kalilauge* versetzt. Nach einer Min. bei Raumtemp. arbeitet man mit 238 mg $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ und 419 mg *Tetraphenylarsoniumchlorid* in je 3 ccm, wie oben angegeben, weiter. Ausb. ca. 95%.

Bis(dimercaptoäthylen)-nickel, $Ni(C_2H_2S_2)_2$ (**8**): 731 mg **5a** in 20 ccm Acetonitril werden sukzessive mit 250 mg *Jod* in 15 ccm Acetonitril versetzt. Nach Stehenlassen (24 Stdn, 0°) wird abgesaugt. Schwarzviolette Kristalle. Analyse I. c. 1^a).

Tetraäthylammonium-bis(dimercaptoäthylen)-palladat, $[Pd(C_2H_2S_2)_2](C_2H_5)_4N$ (**6a**): Eine Lösung von 2.9 g (10 mMol) Na_2PdCl_4 in 12 ccm Methanol/Wasser (1:3) wird zu 2.7 g (20 mMol) **2a** in 20 ccm Methanol getropft. Aus der filtrierten roten Lösung, die man mit Sauerstoff sättigt, wird der Komplex mit 2.6 g (12.5 mMol) *Tetraäthylammoniumbromid* in 5 ccm Methanol und durch Abkühlen mit Trockeneis gefällt. Das Rohprodukt wird mit Methanol/Aceton (1:3) bei Raumtemp. extrahiert und die weinrote Lösung auf Trockeneistemp. gebracht. Schwarze glänzende Blättchen; Ausb. 1.25 g (30%). Die thermische Zersetzung verläuft ohne erkennbare Veränderung des Kristallhabitus.

$C_{12}H_{24}NPdS_4$ (417.0) Ber. N 3.36 Pd 25.52 Gef. N 3.58 Pd 24.84

Tetraphenylarsonium-bis(dimercaptoäthylen)-palladat, $[Pd(C_2H_2S_2)_2](C_6H_5)_4As$ (**6b**): Wie vorstehend, aber unter Zugabe von 4.2 g (10 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid* in 5 ccm Methanol. Aus siedendem Aceton/Methanol (3:2) schwarze Kriställchen; Ausb. 2.1 g (50%); die thermische Zersetzung ist visuell nicht erkennbar.

$C_{28}H_{24}AsPdS_4$ (670.3) Ber. Pd 15.88 Gef. Pd 16.03

Tetraäthylammonium-bis(dimercaptoäthylen)-cuprat, $[Cu(C_2H_2S_2)_2](C_2H_5)_4N$ (**7a**): 1.7 g (10 mMol) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ in 5 ccm Methanol werden unter guter Kühlung und Luftzutritt zu einer Lösung von 2.7 g **2a** in 20 ccm Methanol getropft. Die filtrierte braunrote Lösung wird mit 2.6 g (12.5 mMol) *Tetraäthylammoniumbromid* in 5 ccm Methanol versetzt und mehrere Stdn. auf Trockeneistemp. gekühlt. Das mit Wasser gewaschene Rohprodukt wird mit Methanol/Aceton (1:4) bei Raumtemp. extrahiert. Aus der gelben Lösung scheiden sich nach Kühlung mit Trockeneis fast schwarze Kristallblättchen ab. Ausb. 1.2 g (32%); Schmp. 135° (Zers.).

$C_{12}H_{24}CuNS_4$ (374.1) Ber. C 38.52 H 6.47 Cu 16.98 N 3.75
Gef. C 38.85 H 6.52 Cu 16.85 N 3.49

Tetraphenylarsonium-bis(dimercaptoäthylen)-cuprat, $[Cu(C_2H_2S_2)_2](C_6H_5)_4As$ (**7b**): Wie vorstehend, aber mit 4.2 g (10 mMol) $(C_6H_5)_4AsCl$ in 5 ccm Methanol. Das hellbraune Rohprodukt liefert aus siedendem Aceton/Methanol (3:2) braune glänzende Kristalle. Ausb. 4.1 g (65%); Schmp. 198–200° (Zers.).

$C_{28}H_{24}AsCuS_4$ (627.5) Ber. Cu 10.13 Gef. Cu 9.96

Dimercaptoäthylen-o-phenanthrolin-blei, $[Pb(C_2H_2S_2)(C_{12}H_8N_2)]$ (**10a**): Zu 650 mg (4.75 mMol) **2a** in 30 ccm Methanol läßt man eine Lösung von 1.8 g $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ und 1 g *o-Phenanthrolin-monohydrat* in 20 ccm Methanol tropfen. Die ausgefallenen ziegelroten Nadeln kristallisiert man aus viel Dimethylsulfoxid um; Ausb. 1.7 g (75%); Schmp. 192 bis 196° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_2PbS_2$ (477.6) Ber. C 35.25 H 2.11 Gef. C 35.41 H 2.07

Dimercaptoäthylen-o-phenanthrolin-zink, $[Zn(C_2H_2S_2)(C_{12}H_8N_2)]$ (**10b**): Wie bei **10a** beschrieben, aber unter Verwendung von 1.04 g $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$; ockerfarbene Kristalle; Ausb. 1.30 g (80%); Schmp. 200° (Zers.).

$C_{14}H_{10}N_2S_2Zn$ (335.8) Ber. Zn 19.47 Gef. Zn 20.13

Tetraäthylammonium-tris(dimercaptoäthylen)-antimonat, $[Sb(C_2H_2S_2)_3](C_2H_5)_4N$ (**11a**): 1.5 g (7 mMol) frisch dest. $SbCl_3$ in 5 ccm Methanol werden zu einer Lösung von 2.7 g (20 mMol) **2a** in 20 ccm Methanol unter Rühren getropft. Der entstandene gelbe Niederschlag geht beim Durchleiten von Sauerstoff tiefviolett in Lösung. Nach Zugabe von 2.6 g (12.5 mMol) *Tetraäthylammoniumbromid* fällt ein fliederfarbener Niederschlag, der mit Wasser gewaschen

und bei Raumtemp. mit Aceton extrahiert wird. Nach Kühlung mit Trockeneis erhält man winzige violette Kristalle, die bei 103° schmelzen; Ausb. 0.90 g (25%).

$C_{14}H_{26}NS_6Sb$ (522.5) Ber. C 32.18 H 5.01 N 2.68 S 36.82 Sb 23.31
Gef. C 32.14 H 5.03 N 2.81 S 36.67 Sb 23.54

Tetraphenylarsonium-tris(dimercaptoäthylen)-antimonat, $[Sb(C_2H_2S_2)_3](C_6H_5)_4As$ (**11b**):
Wie vorstehend, aber unter Verwendung von 4 g (9 mMol) *Tetraphenylarsoniumchlorid* in 5 ccm Methanol. Blauviolette Kristalle; Schmp. 111°; Ausb. 1.9 g (36%).

$C_{30}H_{26}AsS_6Sb$ (775.6) Ber. C 46.46 H 3.37 Sb 15.69 Gef. C 45.79 H 3.56 Sb 16.11

Die Messungen der *magnetischen Suszeptibilitäten* der Komplexe erfolgten nach *Gouy* bei Raumtemp.

Die thermogravimetrische Analyse der Zersetzung des Ni-Neutralchelates unter N_2 -Spülung in einer Thermowaage der Fa. Linseis/Selb wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2.5°/Min. durchgeführt.

[16/67]