

Achim Müller und Peter Werle

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Kaliumdiphenyldithioarsinat und Diphenyldithioarsinato-Komplexen

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 14. Juli 1971)

Die Diphenyldithioarsinato-Komplexe von Ni^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , In^{III} , Cr^{III} und V^{III} wurden aus Kaliumdiphenyldithioarsinat (**3**), dieses aus dem Chlorid **2** mit KHS oder aus dem Arsinat **4** mit H_2S gewonnen. Aus Elektronenabsorptionsspektren und magnetischen Messungen konnte die Struktur der Übergangsmetallkomplexe abgeleitet werden. Der Ligand wird in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe eingeordnet. Die $\nu(\text{AsS})$ -Valenzschwingungen liegen zwischen 400 und 500/cm.

Transition Metal Chalkogen Compounds

Preparation, Electronic and Vibrational Spectra of Potassiumdiphenyldithioarsinate and Diphenyldithioarsinato Complexes

The diphenyldithioarsinato complexes of Ni^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , In^{III} , Cr^{III} and V^{III} were prepared from potassiumdiphenyldithioarsinate (**3**). **3** was prepared from the chloride **2** with KHS or from the arsinato **4** with H_2S . The structure of the transition metal complexes was determined from electronic spectra and magnetic measurements. The position of the ligand in the spectrochemical and nephelauxetical series is reported. The region for the $\nu(\text{AsS})$ -vibrations is between 400 and 500/cm.

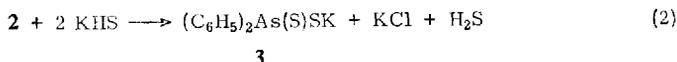
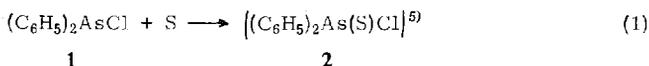
1. Einleitung und Allgemeines zur Darstellung

Während in der Literatur zahlreiche Angaben über die Darstellung, Schwingungs- und Elektronenspektren sowie röntgenographische Untersuchungen von Phosphato- und Phosphinato-Komplexen vorliegen, ist bisher über entsprechende Arsenverbindungen erst sehr wenig bekannt (vgl. 1. c. ^{1,2}). Wir berichten hier über die Darstellung von Diphenyldithioarsinato-Komplexen sowie die Messung und Ausdeutung der Schwingungs- und Elektronenspektren. Hierbei erschien besonders die Lage der $\nu(\text{AsS})$ -Valenzschwingung sowie die relative Lage des Diphenyldithiophosphinat- und -arsinat-Ions in der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihe interessant.

¹) R. Bunsen, Liebigs Ann. Chem. **46**, 21 (1843).

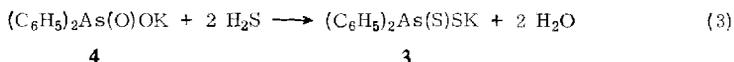
²) M. Förster, H. Hertel und W. Kuchen, Angew. Chem. **82** (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 811 (1970).

Natriumdiphenyldithiophosphinat läßt sich durch Oxydation von Diphenylchlorphosphin mit Schwefel³⁾ und anschließende Umsetzung des gebildeten Diphenylthiophosphinsäurechlorids mit NaHS darstellen⁴⁾. Entsprechend erhielten wir aus Diphenylchlorarsin, Schwefel und KHS das Kaliumdiphenyldithioarsinat (**3**) als farbloses, kristallines Salz gemäß:

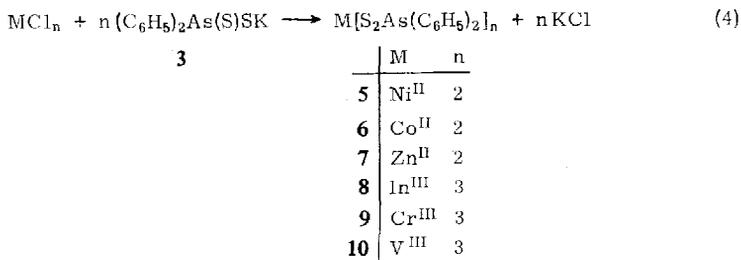


Metallkomplexe der Dimethyldithioarsinsäure wurden erstmalig von *Bunsen*¹⁾ aus kakodylsauren Salzen und H₂S dargestellt.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Natriumdimethylarsinat konnte Natriumdimethyldithioarsinat als Ausgangsprodukt zur Darstellung der entsprechenden Komplexverbindungen in fast quantitativer Ausbeute isoliert werden²⁾. Die Reaktion von H₂S mit Kaliumdiphenylarsinat (**4**) lieferte entsprechend das Kaliumdiphenyldithioarsinat (**3**):



Die Ausbeute an **3** ist hierbei wesentlich höher (80% bei (3) gegenüber 20% bei (1) und (2)). Durch Umsetzen von Metallchloriden mit **3** in wäßriger oder alkoholischer Lösung erhält man Metallkomplexe nach:



Alle Substanzen sind in Wasser unlöslich. In Chloroform lösen sich **8**, **9** und **10** relativ gut, **10** jedoch unter Zersetzung. **8** und **9** können aus Chloroform umkristallisiert werden. Molekulargewichtsbestimmungen⁶⁾ in CHCl₃ zeigen, daß **8** und **9** in verdünnten Lösungen monomer vorliegen. **5** und **6** sind in Benzol und Chloroform relativ schwer löslich. Nach kurzer Zeit tritt Zersetzung ein.

3) G. M. Kosolapoff, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley, New York 1950.

4) T. A. Mastrjukova, A. E. Shipov und M. J. Kabachnik, *J. allg. Chem.* **31**, 507 (1961), C. A. **55**, 22101 f (1961).

5) **2** wurde nicht isoliert.

6) Die Molmassenbestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer durchgeführt.

2. Elektronenspektren und magnetische Messungen

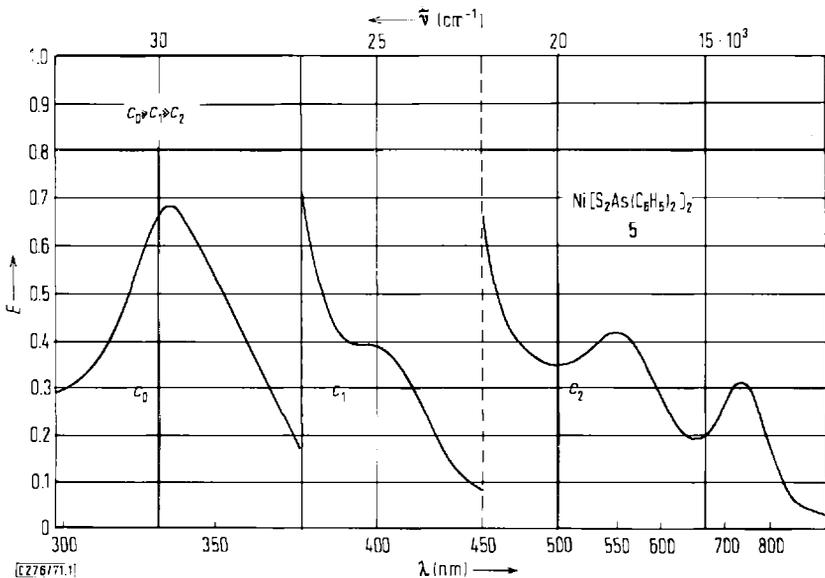
Von allen Komplexen wurden Lösungsspektren in Benzol und Chloroform aufgenommen⁷⁾. Dabei ist Chloroform Benzol vorzuziehen, weil **5**, **6** und **10** in Chloroform stabiler sind. Wegen der geringen Löslichkeit bzw. Instabilität der Lösungen konnten Extinktionskoeffizienten nur für **9** ermittelt werden.

Elektronenspektrum von $\text{Ni}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (**5**)

Tab. 1 und 2 sowie Abbild. 1 zeigen die längstwelligen Übergänge, ihre Zuordnung und die Ligandenfeldparameter Δ_1 von **5** und zum Vergleich von einigen Phosphinato-Komplexen des Nickels. Wie bei den Dithiophosphinaten liegt auch bei **5** eine quadratisch-planare Anordnung des NiS_4 -Chromophors vor. Dies folgt eindeutig aus dem diamagnetischen Verhalten des Komplexes⁸⁾ und dem Elektronenspektrum, das sich von dem der Phosphinato-Komplexe nur hinsichtlich der Lage der Banden geringfügig unterscheidet.

Die Zuordnung von ν_1 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$) und ν_2 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$) entspricht derjenigen anderer Autoren⁹⁻¹¹⁾.

Aus dem Übergang ν_1 (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$) wird der Kristallfeldparameter Δ_1 nach $\nu_1 = \Delta_1 - 35 F_4$ mit $F_4 = 80/\text{cm}$ berechnet^{10, 12)}.



Abbild. 1. Elektronenspektrum von **5** in Chloroform

7) Die Spektren wurden mit einem Beckman-DK2-Gerät gemessen.

8) Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten Gouyschen Waage ausgeführt.

9) C. K. Jørgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London 1963.

10) B. G. Warden, E. Billig und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **5**, 78 (1966).

11) C. K. Jørgensen, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 1571 (1962).

12) A. B. P. Leyer, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968.

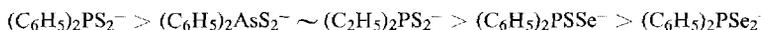
Tab. 1. Absorptionsmaxima von **5** in CHCl₃

	ν_{\max} (cm ⁻¹)	Zuordnung
ν_1	13700	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$
ν_2	18200	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$
ν_3	25000	charge transfer
	29400	

Tab. 2. Ligandenfeldparameter Δ_1 von **5** und Phosphinato-Komplexen des Nickels

Verbindung	Δ_1 [cm ⁻¹]	Lit.
Ni[S ₂ P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	16800	13)
Ni[S ₂ As(C ₆ H ₅) ₂] ₂ (5)	16500	
Ni[S ₂ P(C ₂ H ₅) ₂] ₂	16500	14, 16)
Ni[SSeP(C ₆ H ₅) ₂] ₂	16100	15)
Ni[Se ₂ P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	15800	16)

Aus Tab. 2 ergibt sich folgende spektrochemische Reihe:



Somit ist hier das Diphenyldithioarsinat-Ion ein etwas schwächerer Ligand als das entsprechende Diphenyldithiophosphinat.

Elektronenspektrum von Co[S₂As(C₆H₅)₂]₂ (**6**)

Aus dem Spektrum und dem beobachteten Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 4.5$ B. M. (bei 298° K nach diamagnetischer Korrektur) folgt eine tetraedrische Anordnung des CoS₄-Chromophors. Die bei 8000/cm auftretende Bande wurde in Analogie zu früheren Arbeiten an Phosphinato-Komplexen¹⁶⁾ ν_2 ($^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$) zugeordnet. Wie bei früher untersuchten Phosphinato-Komplexen des Kobalts (z. B. Co(dtp)₂¹⁷⁾, Co(dpstpi)₂¹⁷⁾ und Co(dpspi)₂¹⁷⁾ wurde eine Aufspaltung der ν_3 -Bande ($^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$) beobachtet^{15, 16, 18)}.

Tab. 3. Absorptionsmaxima von **6** in CHCl₃

	ν_{\max} [cm ⁻¹]	Zuordnung
ν_2	8000	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$
ν_3	14700 15600	$^4A_2 \rightarrow ^4T_1(P)$ charge transfer charge transfer
	27000	
	34500	

Aus ν_2 und ν_3 lassen sich der Kristallfeldparameter Δ und der Racah-Parameter B' berechnen¹²⁾. Dabei wurde für ν_3 die Wurzel aus dem arithmetischen Mittel des Quadrats beider Bandenmaxima eingesetzt. Tab. 4 gibt zum Vergleich außer den Werten für **6** die Δ -, β - und B' -Werte weiterer Phosphinatokomplexe des Kobalts wieder.

¹³⁾ A. A. Tomlinson und C. Furlani, Inorg. chim. Acta [Padova] **3**, 487 (1969).

¹⁴⁾ W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. **100**, 991 (1967).

¹⁵⁾ A. Müller, V. V. K. Rao und P. Christophliemk, Inorg. nuclear Chem., im Druck.

¹⁶⁾ A. Müller, P. Christophliemk und V. V. K. Rao, Chem. Ber. **104**, 1905 (1971).

¹⁷⁾ dtp = (C₂H₅O)₂PS₂⁻, dpstpi = (C₆H₅)₂PSSe⁻, dpspi = (C₆H₅)₂PSe₂⁻.

¹⁸⁾ C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. **16**, 2017 (1962).

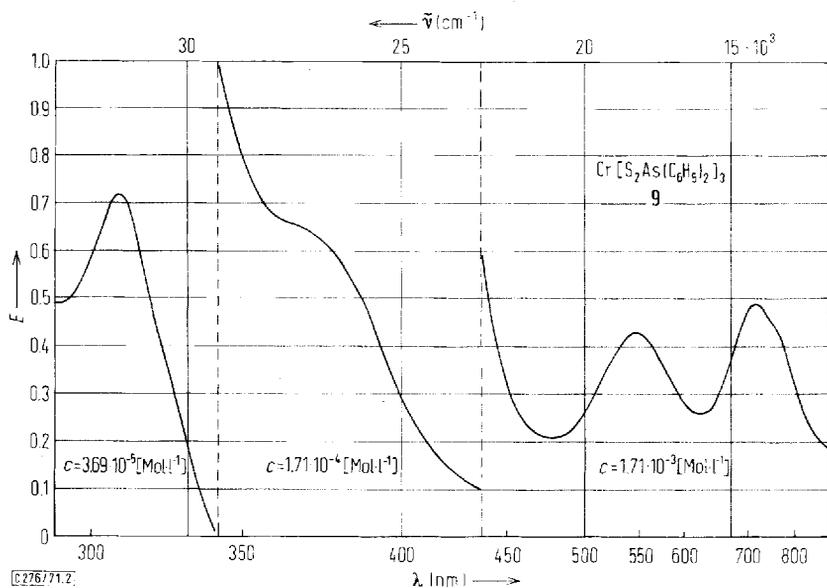
Tab. 4. Kristallfeldparameter Δ , *Racah*-Parameter B' von **6** und einigen Phosphinatokomplexen des Kobalts. Nephelauxetischer Parameter $\beta = B'/B$ ($B = 967/\text{cm}^{19}$)

Verbindung	$\Delta[\text{cm}^{-1}]$	$B'[\text{cm}^{-1}]$	β	Lit.
$\text{Co}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	4800	58 ₀	0.60	15)
$\text{Co}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (6)	4760	59 ₃	0.61	
$\text{Co}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	4650	58 ₅	0.61	16)
$\text{Co}[\text{SSeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	4650	57 ₄	0.59	15)
$\text{Co}[\text{Se}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	4600	53 ₆	0.56	16)

Damit ergibt sich für die Kobalt-Komplexe die gleiche Anordnung der Liganden in der spektrochemischen Reihe wie bei den Nickel-Komplexen. Der nephelauxetische Effekt ist für die Dithiophosphinate und das Dithioarsinat nahezu gleich.

Elektronenspektrum von $\text{Cr}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (**9**)

Aus Tab. 5 und Abbild. 2 sind die längstwelligen Banden von **9** zu entnehmen. Das Elektronenspektrum entspricht dem Erwartungsspektrum für einen oktaedrischen Chromophor CrS_6 .

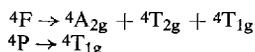


Abbild. 2. Elektronenspektrum von **9** in Chloroform

Aus der magnetischen Messung ($\mu_{\text{eff}} = 3.91$ B. M. bei 298° K) ergibt sich weiterhin das Vorliegen von drei ungepaarten Elektronen. Die Elektronenkonfiguration des Zentralatoms ist also d^3 . Somit sind drei spinerlaubte Übergänge zu erwarten.

Die am tiefsten liegenden Quartett-Zustände von Cr^{3+} , $4F$ und $4P$ spalten im oktaedrischen Feld wie folgt auf:

¹⁹⁾ F. A. Cotton und M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1777 (1961).



Für die verschiedenen Zustände erhält man folgende Energien:

$$({}^3t_{2g})/{}^4A_{2g}: -12 Dq$$

$$({}^3t_{2g}e_g)/{}^4T_{2g}: -2 Dq$$

$$({}^3t_{2g}e_g^1)/{}^4T_{1g}(F): 7.5 B + 3 Dq - 0.5 (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$$

$$({}^3t_{2g}e_g^2)/{}^4T_{1g}(P): 7.5 B + 3 Dq + 0.5 (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 DqB)^{1/2}$$

Tab. 5. Absorptionsmaxima von **9** in CHCl_3 ; Extinktionskoeffizienten ϵ in $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

	$\nu_{\text{max}}[\text{cm}^{-1}]$	ϵ_{max}	Zuordnung
ν_1	13900	290	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
ν_2	18350	250	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$
ν_3	(29500) ^{a)}		${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
	26800	Schulter	charge transfer
	32400	20000	charge transfer

a) Berechnet.

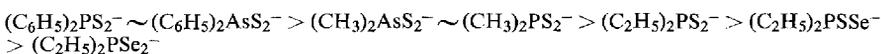
Aus der Lage der längstwelligsten Bande ν_1 ergibt sich der Ligandenfeldparameter zu $\Delta = 13890/\text{cm}$.

Aus den beiden Übergängen ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ und ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ läßt sich der *Racah*-Parameter B' berechnen¹²⁾. B' ergibt sich zu $422/\text{cm}$. Für den nephelauxetischen Parameter β folgt $\beta = B'/B = 0.46$ ($B = 918/\text{cm}$). Zum Vergleich sind in Tab. 6 die Ligandenfeld- und *Racah*-Parameter weiterer Phosphinato-Komplexe und des Tris(dimethylthioarsinato)-chroms(III) angegeben.

Tab. 6. Ligandenfeldparameter Δ , *Racah*-Parameter B' und nephelauxetischer Parameter β einiger Phosphinato- und Arsinato-Komplexe von Cr^{III}

Verbindung	$\Delta[\text{cm}^{-1}]$	$B'[\text{cm}]$	β	Lit.
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	13900			20)
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (9)	13900	42 ₂	0.46	
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2]_3$	13740	417.7	0.45	2)
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_3$	13700		0.47	2)
$\text{Cr}[\text{S}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	13450	46 ₀	0.50	20)
$\text{Cr}[\text{SSeP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	13300	44 ₀	0.48	20)
$\text{Cr}[\text{Se}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	12900	39 ₀	0.42	20)

Die Einordnung der Liganden in die spektrochemische Reihe ergibt somit folgendes Bild:



20) C. K. Jørgensen, *Inorg. chim. Acta Rev.* **2**, 65 (1968).

Elektronenspektrum von $V[S_2As(C_6H_5)_2]_3$ (10)

Das Elektronenspektrum läßt auf eine O_h -Symmetrie des Komplexes mit d^2 -Konfiguration schließen. Dem entspricht auch der gefundene Paramagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 2.78$ B. M. (bei 298° K nach diamagnetischer Korrektur).

Tab. 7. Absorptionsmaxima von **10** in $CHCl_3$

	ν_{max} [cm^{-1}]	Zuordnung
ν_1	12200	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
ν_2	17250 Sch	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
ν_3	(25200) ^{a)} 21800	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ charge transfer

a) Berechnet; Sch = Schulter.

Aus den beiden $d \rightarrow d$ -Übergängen ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ und ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ lassen sich der Ligandenfeldparameter Δ , der *Racah*-Parameter B' und damit der nephelauxetische Parameter β berechnen¹²⁾.

Da der Übergang ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ durch charge transfer-Übergänge verdeckt wird, mußte B' graphisch aus dem Verhältnis ν_2/ν_1 ermittelt werden²¹⁾. Man erhält so für die einzelnen Parameter (zum Vergleich sind die Werte für den Diphenyldithiophosphinato-Komplex ebenfalls angeführt) die in Tab. 8 angegebenen Werte.

Tab. 8. Ligandenfeldparameter von **10** und von $V[S_2P(C_6H_5)_2]_3$

Verbindung	Δ [cm^{-1}]	B' [cm^{-1}]	β	Lit.
$V[S_2P(C_6H_5)_2]_3$	13200	39 ₅	0.46	21)
$V[S_2As(C_6H_5)_2]_3$ (10)	13000	39 ₇	0.46	

Auch hier ergibt sich, daß die Ligandenfeldstärke des Phosphinat-Ions etwas größer als vom Arsinat-Ion ist. Der nephelauxetische Effekt des Diphenyldithiophosphinat-Ions und des Diphenyldithioarsinat-Ions ist praktisch gleich (vgl. auch Tab. 4).

3. Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren gehen aus Tab. 9 sowie den Abbild. 3, 4 und 5 hervor.

Aus den Abbild. 3 und 4 erkennt man, daß die oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Komplexe im Bereich zwischen 500 und 400/cm völlig analoge IR-Spektren aufweisen.

Interessant ist besonders die Zuordnung der $\nu(\text{AsS})$ -Schwingungen, über die bisher wenig bekannt ist. Man sollte erwarten, daß sie etwas höher liegen als im AsS_4^{3-} ²⁴⁾.

21) A. Müller, V. V. Rao und E. Diemann, Chem. Ber. **104**, 461 (1971).

22) Die IR-Spektren wurden mit einem Instrument der Fa. Perkin-Elmer (Typ 325), die Raman-Spektren mit einem Gerät der Fa. Coderg gemessen.

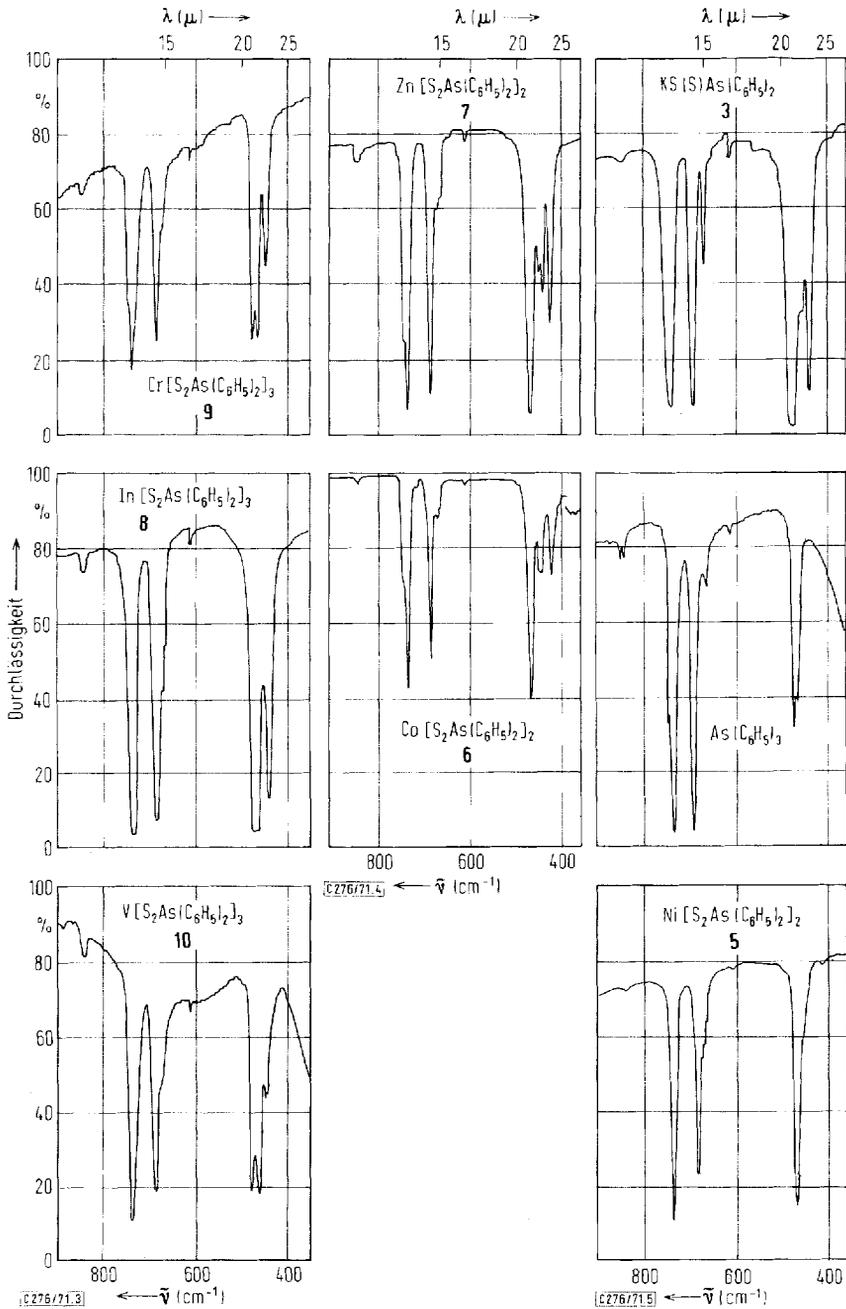
23) D. M. Revitt und D. B. Sowerby, Spectrochim. Acta **26A**, 1581 (1970).

24) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

Tab. 9. IR-Hauptabsorptionsbanden b_1 im Bereich 800—400/cm. (Zum Vergleich sind für einige Verbindungen die Raman-Spektren mit relativen Intensitäten angegeben²²⁾)

	b_1	b_2	b_3	b_4	$b_5 = \nu(\text{AsS})$	
6 $\text{Co}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	735 (sst)	686 (st)	613 (s)	468 (sst)	447 (m)	442 (m)
7 $\text{Zn}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (Raman, fest)	736 (sst)	686 (st)	612 (s)	469 (sst)	450 (m)	442 (m)
8 $\text{In}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (Raman, fest)	735 (sst)	685 (st)	615 (s)	470 (s)	444 (st)	429 (st)
9 $\text{Cr}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	740 (sst)	676 (s)	612 (s)	473 (sst)	441 (st)	442 (sst)
10 $\text{V}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	735 (sst)	687 (st)	615 (s)	465 (s)	447 (m)	447 (m)
3 $\text{KS}(\text{S})\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Raman, H_2O)	740 (sst)	688 (st)	612 (s)	475 (st)	447 (m)	441 (m)
5 $\text{Ni}[\text{S}_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	736 (sst)	690 (st)	612 (s)	477 (sst)	454 (m)	439 (sst)
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	735 (sst)	685 (st)	611 (s)	472 (sst)	457 (s)	—
(Raman, CCl_4 -Lsg. u. fest)		690 (st)	613 (s)	472 (st)	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{O})\text{OH}$	735 (sst)	690 (st)	617 (s)	471 (s)	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2$	735 (sst)	692 (st)	612 (s)	475 (st)	—	—
(Raman)	741 (s)	695 (s)	615 (s)	473 (st)	—	—
			618 (s)	460 (st)	—	—
				465 (ss)	—	—

a) Möglicherweise $\delta(\text{AsO}_2)$.
sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.



Abbild. 3. IR-Spektren von 8, 9 und 10

Abbild. 4. IR-Spektren von 6 und 7

Abbild. 5. IR-Spektren von 3, 5 und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Ein Vergleich der Spektren der Arsinato-Komplexe mit denen, die ebenfalls eine Gruppierung C_6H_5-As besitzen, legt nahe, daß die mit b_5 bezeichneten Banden in Tab. 9 $\nu(AsS)$ -Schwingungen zugehören. (Die entsprechenden Banden sind in den zum Vergleich herangezogenen Verbindungen nicht vorhanden²⁵⁾.) Dies gilt besonders für die Raman-Spektren. Die $\nu(AsS)$ -Schwingungen treten hier mit großer Intensität auf. Der Erwartungsbereich für $\nu(AsS)$ -Schwingungen in ähnlichen Verbindungen läßt sich wie folgt festlegen (AsS_4^{3-} : $\nu_3(F_2) = 419/cm$; $\nu_1(A_1) = 386/cm$ ²⁴⁾): $400 < \nu(AsS) < 450/cm$. Hierbei soll allerdings erwähnt werden, daß die $\nu(AsS)$ mit $\nu(MS)$ gekoppelt ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Dr. *Ehrenberger*, Farbwerke Hoechst AG, gilt unser Dank für seine Mithilfe bei analytischen Problemen.

Beschreibung der Versuche

a) *Diphenylchlorarsin* (**1**) wird durch Reduktion von *Arsensäure* mit *Phenylhydrazin* und anschließende Umsetzung mit *konz. Salzsäure* als rotbraunes Öl gewonnen²⁶⁾. Das Produkt wird nach Destillation i. Vak. (Sdp.₇ 172°) als farbloses, viskoses Öl erhalten.

b) *Kaliumdiphenyldithioarsinat* (**3**): 10 g (38 mMol) **1** werden mit etwa 70 ccm Benzol und 1.6 g feingepulvertem *Schwefel* versetzt und 2–3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe einer Lösung von 6.2 g reinem, frisch dargestelltem *Kaliumhydrogensulfid*²⁷⁾ in 150 ccm Äthanol wird 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten vom Niederschlag abfiltriert. Nach Einengen der klaren Lösung auf dem Wasserbad scheidet sich **3** als farbloser Festkörper ab. Er wird in wenig Methanol gelöst, durch Zusatz von Äther gefällt und einen Tag i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Das Salz liegt dann wasserfrei vor. Ausb. 20%.

$K[C_{12}H_{10}AsS_2]$ (332.4) Ber. As 22.54 K 11.76 S 19.29 Gef. As 21.8 K 11.4 S 19.0

Das Salz ist in Wasser, Methanol und Äthanol sehr gut löslich.

c) *Diphenylarsinsäure*: Nach *Michaelis*²⁸⁾ wird durch Oxydation von **1** mit *Chlor* in wäbr. Lösung Diphenylarsintrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$ gewonnen. Durch Eindampfen der Lösung und Verreiben des Rückstandes mit Wasser wird die freie Säure erhalten. Sie wird aus Äthanol umkristallisiert und bildet farblose Kristalle.

d) *Kaliumdiphenyldithioarsinat* (**3**): 13.1 g (0.05 Mol) *Diphenylarsinsäure* und 2.8 g reines *KOH* werden in 150 ccm Äthanol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und 2 Stdn. H_2S in kräftigem Strom eingeleitet. Die anfangs klare Lösung färbt sich dabei dunkelgrün. Nach Abfiltrieren von einem schwarzen Rückstand wird die äthanolische Lösung behandelt, wie unter b) beschrieben. Ausb. 80%.

$K[C_{12}H_{10}AsS_2]$ (332.4) Ber. C 43.36 H 3.03 As 22.54 K 11.76 S 19.29
Gef. C 43.0 H 3.1 As 22.9 K 11.6 S 19.4

²⁵⁾ Vgl. auch *A. H. Norburg*, *Spectrochim. Acta* **26 A**, 1635 (1970) und l. c.²³⁾.

²⁶⁾ *R. L. Barker, E. Booth, W. E. Jones und F. N. Woodward*, *J. Soc. chem. Ind.* **68**, 277 (1949).

²⁷⁾ Bei Verwendung von NaHS kann entsprechend das Natriumdiphenyldithioarsinat hergestellt werden.

²⁸⁾ *A. Michaelis*, *Liebigs Ann. Chem.* **321**, 151 (1902).

e) *Bis(diphenyldithioarsinato)-nickel(II)* (5): Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mMol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ in 10 ccm Wasser gibt man unter Rühren eine wäbr. Lösung von 1.6 g 3. Dabei fällt 5 sofort als braunvioletter Festkörper aus, der mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet wird. Ausb. 80%.

$Ni[C_{24}H_{20}As_2S_4]$ (645.2) Ber. C 44.67 H 3.12 As 23.22 Ni 9.10 S 19.88
Gef. C 44.7 H 3.0 As 22.9 Ni 9.1 S 20.0

5 ist in Chloroform und Benzol relativ schwer löslich. Die Lösungen zersetzen sich nach einigen Minuten.

f) *Bis(diphenyldithioarsinato)-kobalt(II)* (6): Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mMol) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ in 10 ccm Wasser gibt man unter Rühren eine wäbr. Lösung von 1.6 g 3. Der sofort ausfallende hellgrüne Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 75%.

$Co[C_{24}H_{20}As_2S_4]$ (645.5) Ber. C 44.66 H 3.12 As 23.21 Co 9.11 S 19.87
Gef. C 44.4 H 3.2 As 23.4 Co 9.2 S 19.6

6 ist in Chloroform und Benzol relativ schwer löslich. Die Lösungen zersetzen sich nach wenigen Minuten.

g) *Bis(diphenyldithioarsinato)-zink(II)* (7): Zu einer Lösung von 0.3 g (2.2 mMol) $ZnCl_2$ in 10 ccm Wasser gibt man unter Rühren eine wäbr. Lösung von 1.6 g 3. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der wie unter e) behandelt wird. Ausb. 75%.

$Zn[C_{24}H_{20}As_2S_4]$ (651.9) Ber. C 44.22 H 3.09 As 22.98 S 19.72 Zn 10.03
Gef. C 44.2 H 3.1 As 23.3 S 19.5 Zn 10.1

7 ist in Benzol und Chloroform schwer löslich.

h) *Tris(diphenyldithioarsinato)-indium(III)* (8): Zu einer Lösung von 0.5 g (2.26 mMol) $InCl_3$ in 10 ccm Äthanol gibt man unter Rühren eine alkohol. Lösung von 2.2 g 3. Der sofort ausfallende Festkörper wird abgesaugt. 8 wird in wenig Chloroform gelöst und mit soviel Äthanol versetzt, bis eine geringfügige Kristallbildung einsetzt. Man läßt einige Stdn. stehen und erhält 8 in glänzenden, farblosen Kristallen. Getrocknet wird i. Vak. über P_4O_{10} . Ausb. 60%.

$In[C_{36}H_{30}As_3S_6]$ (994.6) Ber. C 43.47 H 3.04 As 22.59 S 19.22
Gef. C 43.2 H 3.1 As 22.8 S 19.4

Mol.-Gew. 903 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$; $c = 0.015 m$)

8 ist in Chloroform und Benzol sehr leicht und ohne Zersetzung löslich.

i) *Tris(diphenyldithioarsinato)-chrom(III)* (9): Zu einer Lösung von 0.5 g (1.88 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 10 ccm Äthanol wird unter Rühren eine alkohol. Lösung von 2 g 3 gegeben. Man läßt etwa 3 Stdn. stehen, saugt den blauvioletten Niederschlag ab und kristallisiert, wie unter h) beschrieben, aus Chloroform um. Ausb. 65%.

$Cr[C_{36}H_{30}As_3S_6]$ (931.8) Ber. C 46.40 H 3.25 As 24.12 Cr 5.58 S 20.65
Gef. C 46.4 H 3.3 As 23.9 Cr 5.5 S 20.3

Mol.-Gew. 1005 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$; $c = 0.011 m$)

9 ist in Chloroform und Benzol ohne Zersetzung löslich.

k) *Tris(diphenyldithioarsinato)-vanadin(III)* (10): Zu einer tief gekühlten Lösung von 0.3 g (1.91 mMol) VCl_3 in 10 ccm Äthanol gibt man unter Rühren und Kühlen eine alkohol.

Lösung von 4 g **3**. Der ausfallende gelbbraune Niederschlag wird unter Stickstoff abgesaugt, mit Methanol gewaschen und i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 50%.

$VC_{36}H_{30}As_3S_6$ (930.7) Ber. C 46.45 H 3.25 As 24.15 S 20.67 V 5.47

Gef. C 44.8 H 3.1 As 23.8 S 20.0 V 5.3

10 ist in Chloroform und Benzol leicht löslich; die Lösungen zersetzen sich jedoch innerhalb weniger Minuten. Auch in festem Zustand ist **10** instabil.

l) *Analytisches*: C und H wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt, Nickel und Kobalt gravimetrisch mit Diacetyldioxim bzw. α -Nitroso- β -naphthol. Arsen und Zink wurden jodometrisch bzw. komplexometrisch titriert. Schwefel wurde als $BaSO_4$ ausgewogen, Chrom und Vanadin jodometrisch bzw. oxydimetrisch titriert, Kalium als Kaliumtetraphenylborat gefällt.

[276/71]
