

Polycarbonylverbindungen, XVI<sup>1)</sup>

## Darstellung und Struktur des Schwefelanalogs des Quadratsäure-Dianions $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$

Rudolf Allmann<sup>\*)</sup>, Tony Debaerdemaeker<sup>\*)</sup>, Klaus Mann<sup>\*\*\*)</sup>,  
Rudolf Matusch<sup>\*\*)</sup>, Rainer Schmiedel<sup>\*\*\*)</sup> und Gunther Seitz<sup>\*\*\*)</sup>\*

Fachbereiche Geowissenschaften<sup>\*)</sup> bzw. Pharmazie<sup>\*\*)</sup> der Universität Marburg/Lahn,  
Lahnberge bzw. Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn, und  
Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover<sup>\*\*\*)</sup>,  
Bischofsholer Damm 15, D-3000 Hannover

Eingegangen am 30. Oktober 1975

Durch Sulphydrolyse von 1,2- bzw. 1,3-Dithioquadratsäure-bisamiden entsteht das Schwefel-analogon **4** des Quadratsäure-Dianions, der erste Vertreter der „Thioxokohlenstoffe“. Spektroskopische Daten und die aus einer röntgenographischen Strukturbestimmung erhaltenen innermolekularen Bindungslängen weisen auf ein symmetrisches, delokalisiertes Elektronensystem mit C–C- bzw. C–S-Bindungsordnungen von  $n = 1.25$  bzw.  $1.5$  hin.

Polycarbonyls, XVI<sup>1)</sup>

### Synthesis and Structure of the Sulfur Analogue of Squaric Acid Dianion $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$

Sulphydrolysis of 1,2- or 1,3-dithiosquaric acid diamides yields the sulfur analogue **4** of squaric acid dianion, the first member of the “thioxocarbons”. Spectroscopic data and intramolecular distances determined by X-ray diffraction indicate a symmetrical, delocalised electron system with C–C- and C–S-bond orders of  $n = 1.25$  and  $1.5$ , resp.

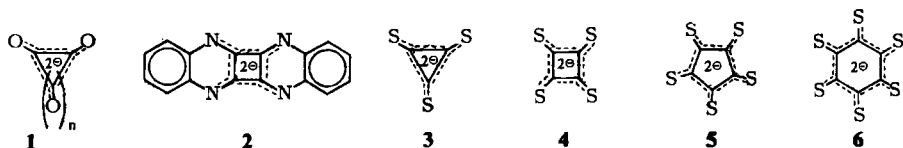
Dianionen der monocyclischen „Oxokohlenstoffe“ mit der allgemeinen Formel  $C_nO_n^{2-}$  (**1**) stellen nach West und Niu<sup>2)</sup> eine neue Klasse resonanzstabilisierter, nichtbenzoider aromatischer Substanzen dar. In Übereinstimmung mit MO-Berechnungen findet man aus spektroskopischen Daten und Röntgenstrukturanalysen, daß es sich um planare, symmetrische Systeme handelt, die eine vollständige Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen erlauben. Die ungewöhnliche Elektronenstruktur der „Oxokohlenstoffe“ regte dazu an, die Sauerstoffatome durch andere Heteroatome zu ersetzen und zu untersuchen, ob dann vergleichbare, delokalisierte  $\pi$ -Systeme resultieren.

Hünig und Pütter<sup>3)</sup> eröffneten kürzlich die Reihe der aromatischen „Iminokohlenstoffe“  $C_n(NR)_n^{2-}$ , indem sie mit dem zweifach anellierten azalogen Quadratsäure-Dianion **2** den ersten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse vorstellten.

<sup>1)</sup> XV. Mittel.: G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, Chem.-Ztg. **99**, 463 (1975).

<sup>2)</sup> R. West und J. Niu in J. P. Snyder, Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York 1969.

<sup>3)</sup> S. Hünig und H. Pütter, Angew. Chem. **85**, 143 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 149 (1973).

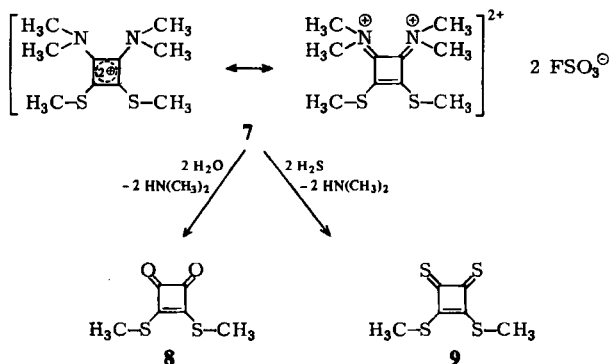


Unser Interesse gilt den bisher unbekanntenen Schwefelanaloga 3–6, die entsprechend als „Thioxokohlenstoffe“ zu bezeichnen sind. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des Schwefelanalogs 4 des Quadratsäure-Dianions als erstem Beispiel dieser Serie<sup>4)</sup>.

## A. Synthese

Das Problem für eine Synthese von 4 bestand darin, aus Quadratsäure genügend reaktive Edukte zu synthetisieren, die einen vollständigen Austausch der Sauerstoffatome durch Schwefel erlaubten. Schwefelhaltige Quadratsäurederivate wurden bereits dargestellt, es war bisher jedoch nur gelungen, ein<sup>5)</sup>, höchstens aber zwei<sup>6)</sup> Schwefelsubstituenten durch nucleophile Substitution in das Molekül einzuführen. Als vielversprechendes Ausgangsprodukt zur Synthese eines vollständig mit Schwefelatomen substituierten Vierringsystems erschien uns das kürzlich synthetisierte Cyclobutendiylum-Dikation 7<sup>6e)</sup>, das durch Hydrolyse glatt in das recht beständige Bis(methylthio)-cyclobutendion (8) übergeführt werden konnte.

Das entsprechende, tiefrote Sulphydrolyseprodukt 9 erwies sich hingegen nur in verdünnter Lösung als einigermaßen stabil und entzog sich bisher der Reindarstellung<sup>7)</sup>. Die leicht verlaufende nucleophile Verdrängung der Dimethylaminogruppen in 7 ließ jedoch erwarten, daß in dem gemäß 10 ebenfalls recht polaren 1,2-Dithioquadratsäure-



<sup>4)</sup> Vorläufige Mittel.: G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, Chem.-Ztg. **99**, 90 (1975).

<sup>5)</sup> G. Seitz und H. Morck, *Chimia* **26**, 368 (1972); A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek und H. Dietschmann, *Angew. Chem.* **84**, 110 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 142 (1972).

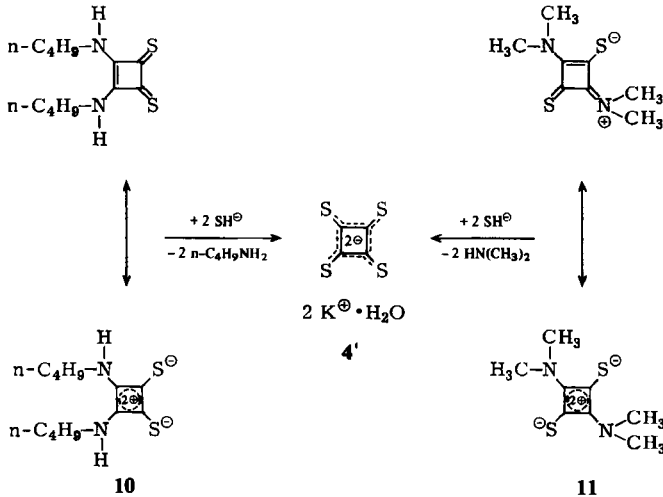
<sup>6a)</sup> K. E. Rapp, R. L. Pruett, J. T. Barr, C. T. Bahner, J. D. Gibson und R. H. Lafferty, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3642 (1950). — <sup>6b)</sup> G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 888 (1966). — <sup>6c)</sup> W. R. Cullen, D. S. Dawson und P. S. Dhaliwal, *Can. J. Chem.* **45**, 683 (1967). — <sup>6d)</sup> M. O. Riley und J. D. Park, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2871. —

<sup>6e)</sup> G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, *Synthesis* **1974**, 578. — <sup>6f)</sup> G. Seitz, H. Morck, K. Mann und R. Schmiedel, *Chem.-Ztg.* **98**, 459 (1974). — <sup>6g)</sup> D. Coucouvanis, F. J. Hollander, R. West und D. Eggerding, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3006 (1974). — <sup>6h)</sup> D. Eggerding, J. L. Straub und R. West, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3589.

<sup>7)</sup> G. Seitz und R. Schmiedel, unveröffentlicht.

bis(butylamid) die Aminfunktionen durch das stark nucleophile Hydrosulfid ebenfalls glatt substituiert werden sollten.

Tatsächlich erfolgt mit frisch vorbereitetem Kaliumhydrosulfid in äthanolischer Lösung schon bei Raumtemperatur schnelle Amins substitution, kenntlich an der sehr bald nach Reaktionsbeginn einsetzenden Kristallisation des intensiv gelben Kaliumsalzes 4' von 4. Die analoge Reaktion des 1,3-Dithioquadratsäure-bis(dimethylamids) (11)<sup>6f)</sup> in siedendem Äthanol ist ebenfalls schon nach ca. 15 Minuten beendet und führt in nahezu quantitativer Ausbeute zum gewünschten Dianion 4.



Aus der Elementaranalyse und der Bestimmung des Wassergehaltes geht hervor, daß 4' ein Molekül Kristallwasser enthält, das es beim Erhitzen oberhalb 110°C langsam verliert; dabei entsteht ein zunächst tiefrotes, später schwarzviolett, stark hygroskopisches wasserfreies Salz, das sich bis 350°C nicht zersetzt und sich beim Erkalten an der Luft unter Wasseraufnahme sehr schnell in die wasserhaltige Modifikation zurückverwandelt.

Seine tiefgelbe Farbe verdankt 4 einem intensiven längstwelligsten Absorptionsmaximum bei 430 nm ( $\lg \epsilon = 4.39$ ) mit Schultern bei 418 (4.28) und 388 nm (4.29). Ein zweites Maximum beobachtet man bei 308 (4.19) mit einer Schulter bei 290 nm (4.10). Infolge der hohen Symmetrie von 4 zeigt sein IR-Spektrum erwartungsgemäß nur sehr wenige Banden; auffallend ist eine sehr breite und intensive Absorption bei 1240  $\text{cm}^{-1}$ , die möglicherweise der Valenzschwingung einer delokalisierten C-S-Gruppierung zugeordnet werden kann<sup>8-10)</sup>. In dem in Wasser aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Dioxan als interner Standard) findet sich nur ein Signal bei  $\delta = 229.1$  ppm als Kriterium für eine symmetrische Struktur von 4 und die Äquivalenz aller vier C-Atome. Diese Befunde werden durch eine im Abschnitt B beschriebene Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Säuert man eine wäßrige Lösung von 4' mit verdünnter Mineralsäure an, so erhält man als Niederschlag ein in Wasser, aber auch in den gängigen organischen, protischen und

<sup>8)</sup> R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus und S. Scheithauer, J. Prakt. Chem. 312, 767 (1970).

<sup>9)</sup> P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, Liebigs Ann. Chem. 1974, 671.

<sup>10)</sup> K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. 107, 3121 (1974).

aprotischen Lösungsmitteln schwerlösliches gelbes Pulver. Diese Eigenschaft deutet darauf hin, daß es sich nicht um das Thioanalogon der Quadratsäure handeln kann, das auf Grund der geringen Neigung des Schwefels zu S-H...S-Wasserstoffbindungen zumindest in aprotischen Lösungsmitteln bessere Löslichkeit besitzen sollte als Quadratsäure. Wahrscheinlich addieren sich die im stark sauren Medium gebildeten SH-Gruppen an die polaren C=S-Funktionen unter Bildung polymerer Halbmercaptale. Daneben sind auch Oxidationsreaktionen durch Luftsauerstoff nicht auszuschließen. Der Polymerisationsprozeß ist teilweise reversibel. Nach Zugabe von wäßriger Kalilauge zu einer wäßrigen Suspension des Polymeren erfolgt partielle Auflösung. Aus der gewonnenen Lösung kann ein Teil des eingesetzten 4' wiedergewonnen werden. Die genaue Charakterisierung des nach Ansäuern wäßriger Lösungen von 4' erhaltenen Reaktionsproduktes bedarf jedoch noch weiterer eingehender Untersuchungen.

## B. Röntgenstrukturanalyse von $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$ (4')

### a) Strukturbestimmung

Ein gelber, in Richtung [001] nadelförmiger Kristall von  $\approx 0.15$  mm  $\varnothing$  und 1 mm Länge wurde auf einem Philips-Vierkreisdiffraktometer PW 1100 vermessen (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega/2\theta$ -scan,  $\Theta_{\max} = 28^\circ$ ). Dabei wurden die folgenden Kristalldaten bestimmt: Raumgruppe  $Pb2_1a$ ,  $a = 17.030(5)$ ,  $b = 12.238(4)$ ,  $c = 4.671(2)$  Å,  $V = 973.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 1.81$ ,  $D_m = 1.80(1)$  g · cm<sup>-3</sup>. Aus 4100 Meßwerten ergab sich nach der üblichen LP-Korrektur und der Mittelung symmetriegleicher Reflexe (meist 4) ein Satz von 1237 symmetrieeunabhängigen Reflexen, von denen 124 unter der Beobachtungsgrenze lagen ( $F_{\min} = \sigma(F) = 2.7$ ). 4 starke Reflexe waren stärker extinktiongeschwächt und wurden ebenso wie die unbeobachteten Reflexe bei den letzten Verfeinerungen nicht mit berücksichtigt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit dem MULTAN-Programm von *Germain, Main und Woolfson*<sup>11)</sup>. Mit isotropen Temperaturfaktoren konnte die Struktur zunächst bis 7.7% verfeinert werden, mit anisotropen weiter bis 3.5% (ohne H). Eine  $\Delta$ -Fourier-Synthese ergab die Wasserstofflagen ( $R = 3.3\%$ ), und nach dem Weglassen der 4 extinktiongeschädigten Werte ergab sich schließlich mit 1109 benutzten Reflexen ein endgültiger R-Wert von 3.0%. 21 der 124 unbeobachteten Reflexe wurden dabei größer als  $F_{\min}$  berechnet (maximaler Wert 3.9). Als Atomformfaktoren für S und O wurden die von *Hanson*<sup>12)</sup> benutzt, für  $K^+$  die von *Hanson und Pohler*<sup>13)</sup>, für  $C_{\text{valence}}$  die von *Allmann*<sup>14)</sup> und für  $H_{\text{bond}}$  die von *Stewart*<sup>15)</sup>. Bei der Verfeinerung wurden Einheitsgewichte verwertet. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 1, die Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 und Abb. 2 angegeben.

### b) Strukturbeschreibung

Das  $C_4S_4^{2-}$ -Anion weicht trotz der fehlenden Kristallsymmetrie nur wenig von der Eigensymmetrie  $4/mmm-D_{4h}$  ab (C(4) liegt etwas zu nahe an C(1) und zu weit weg von S(4), eventuell bedingt durch kleine systematische Meßfehler, die in den Fehlerangaben der Tabellen 1 und 2 nicht berücksichtigt sind). Die gemittelten Abstände betragen  $\langle C-C \rangle = 1.448(6)$  und  $\langle C-S \rangle = 1.663(8)$  Å, die Winkel um C 90 bzw. 135°. In der analogen Sauer-

<sup>11)</sup> G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).

<sup>12)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1964).

<sup>13)</sup> H. P. Hanson und R. F. Pohler, *Acta Crystallogr.* **19**, 435 (1966), und persönliche Mitteilung.

<sup>14)</sup> R. Allmann, *Acta Crystallogr.* **22**, 432 (1967).

<sup>15)</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson und W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 (1965).

Tab. 1. Atomparameter für  $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$  (4'). Die absoluten Koordinatenfehler betragen für S und K 0.001 Å, für C 0.003 Å, für O 0.004 Å und für H  $\approx 0.04$  Å. Die  $B_{ik}$  (in Å<sup>2</sup>) beziehen sich auf den Ausdruck  $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$ .  $\bar{\sigma}(B)$  ist der für alle  $6B_{ik}$ -Werte gemittelte Fehler

Atom	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$	$\bar{\sigma}(B)$
S(1)	.48682(5)	.73899(8)	.6207(2)	2.48	2.38	2.47	-0.08	0.63	0.18	.03
S(2)	.43602(5)	.47577(6)	.9981(2)	2.60	1.66	2.47	0.34	0.05	0.07	.03
S(3)	.26314(5)	.61726(8)	1.3664(2)	2.53	2.29	2.54	-0.17	0.59	0.18	.03
S(4)	.31274(5)	.88010(6)	.9891(2)	2.33	1.62	2.49	0.44	0.17	0.08	.03
C(1)	.4173(2)	.7012(2)	.8511(6)	1.87	1.84	1.78	0.07	-0.09	-0.13	.10
C(2)	.3970(2)	.5991(2)	.9939(6)	2.32	1.67	1.60	-0.25	-0.29	-0.8	.10
C(3)	.3316(2)	.6533(2)	1.1333(7)	2.16	1.86	1.86	0.03	-0.30	-0.15	.10
C(4)	.3506(2)	.7529(2)	.9878(6)	1.40	1.99	1.65	0.16	-0.22	-0.01	.09
K(1)	.07462(5)	.49791(6)	.5049(2)	2.99	2.66	2.52	0.23	-.21	0.31	.03
K(2)	.17528(4)	.85818(6)	.4944(2)	2.49	2.29	2.44	0.25	0.13	0.17	.02
O	.6242(2)	.6804(4)	.1385(5)	3.32	4.76	3.37	0.39	0.40	-0.15	.11
H(1)	.594(2)	.700(3)	-.023(7)	5.8(6)						
H(2)	.670(2)	.678(4)	.016(10)	10.3(10)						

C 483/75 Tab. 1

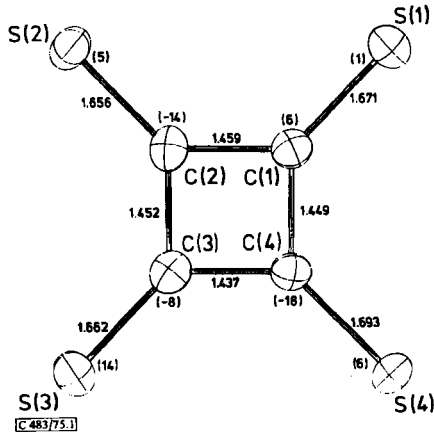


Abb. 1. Projektion des Anions  $C_4S_4^{2-}$  auf die Molekülebene. Die Ellipsoide für die thermischen Schwingungen geben die 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder. Die großen Ziffern entsprechen der Atombezeichnung aus Tab. 1 und die kleinen den korrigierten Atomabständen (riding model<sup>16</sup>). In Klammern: Abweichungen aus der besten Ebene in  $10^{-3}$  Å

stoffverbindung  $K_2C_4O_4 \cdot H_2O$ <sup>17</sup>) betragen die Mittelwerte  $\langle C-C \rangle = 1.457(8)$  und  $\langle C-O \rangle = 1.259(7)$  Å, d.h. in beiden Verbindungen unterscheiden sich die C-C-Abstände nicht signifikant voneinander und entsprechen ungefähr der erwarteten Bindungsordnung von  $n = 1.25$ . Der C-C-Abstand sollte dann 1.43 Å betragen<sup>18</sup>), ohne Berück-

<sup>16</sup>) W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 17, 142 (1964).

<sup>17</sup>) W. M. Macintyre und M. S. Werkema, J. Chem. Phys. 40, 3563 (1964).

<sup>18</sup>) R. Allmann, Structural Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Compounds in S. Patai, The Chemistry of Functional Groups, S. 28, Interscience Publ., London 1975.

Tab. 2. Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °) in  $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$ . (Die K-O-Abstände sind in Abb. 2 angegeben).  $\sigma(\angle) \approx 0.3^\circ$  ( $2-3^\circ$ , falls H beteiligt)

C(1)-C(2)	1.459(4)Å	S(1)-C(1)-C(4)	136.2°	C(4)-C(1)-C(2)	89.5°
C(2)-C(3)	1.451(4)	S(1)-C(1)-C(2)	134.5	C(1)-C(2)-C(3)	89.7
C(3)-C(4)	1.432(4)	S(2)-C(2)-C(1)	134.0	C(2)-C(3)-C(4)	90.2
C(4)-C(1)	1.448(4)	S(2)-C(2)-C(3)	136.3	C(3)-C(4)-C(1)	90.9
C(1)-S(1)	1.665(3)	S(3)-C(3)-C(2)	135.5	H(1)-O - H(2)	88
C(2)-S(2)	1.649(3)	S(3)-C(3)-C(4)	134.3	S(1)...H(1)-O	166
C(3)-S(3)	1.655(3)	S(4)-C(4)-C(3)	134.2	S(3)...H(2)-O	161
C(4)-S(4)	1.685(3)	S(4)-C(4)-C(1)	134.9		
O - H(1)	0.95(3)	S(1)...S(2)	3.772(4)	C(1)-S(1)...H(1)	92
O - H(2)	0.97(4)	S(2)...S(3)	3.824(4)	C(3)-S(3)...H(2)	84
S(1)...H(1)	2.52(3)	S(3)...S(4)	3.764(4)		
S(3)...H(2)	2.50(4)	S(4)...S(1)	3.839(4)		
S(1)...O	3.440(4)	S(1)...S(3)	5.372(4)	C(1)...C(3)	2.502(4)
S(3)...O	3.429(4)	S(2)...S(4)	5.375(4)	C(2)...C(4)	2.462(4)

[C 483/75 Tab. 2]

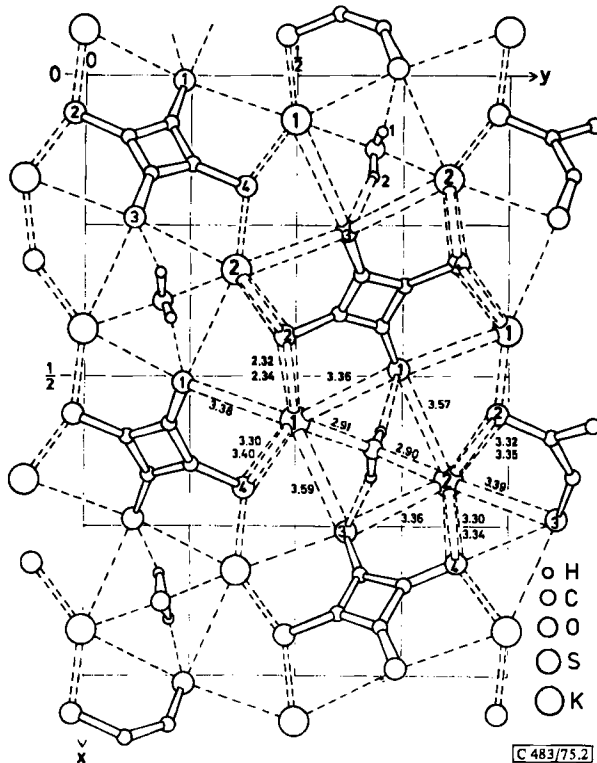


Abb. 2. Struktur von  $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$ , projiziert auf die  $xy$ -Ebene. Die K-Ionen liegen ungefähr in  $z = \pm \frac{1}{2}$ , die  $C_4S_4^{2-}$ -Ionen ungefähr in  $z = 0$  und 1. Die Bindungen zu K sind gestrichelt gezeichnet, und die Bindungslängen sind angegeben [ $\sigma(K-S) \approx 0.002$  Å,  $\sigma(K-O) \approx 0.004$  Å]. In den Kreisen: Atomnummern wie in Tab. 1 und 2

sichtigung der allgemein zu beobachtenden Bindungsverlängerung in Vierringen. Die C–S- und C–O-Abstände entsprechen Bindungsordnungen von  $n = 1.5$ , für die man Bindungslängen von etwa 1.66 bzw. 1.29 Å erwartet<sup>19)</sup>.

Die Anordnung der vier Schwefelatome selbst ist nicht ganz quadratisch: Zwei Kanten (1–2, 3–4) sind mit 3.77 Å etwas kürzer als die beiden anderen (4–1, 2–3) mit 3.83 Å (vgl. Tab. 2). Die Gleichung der besten Ebene durch alle 8 Atome im  $C_4S_4^{2-}$ -Anion lautet:

$$10.115x + 3.167y + 3.558z - 9.464 = 0.$$

Diese Ebene ist um 40.3° gegen die  $xy$ -Ebene (= Projektionsebene der Abb. 1) geneigt. Die Abweichungen aus dieser Ebene sind in Abb. 1 angegeben. Danach scheint das  $C_4S_4^{2-}$ -Anion im Kristall ganz leicht schüsselförmig durchgebogen zu sein. Wegen dieser Neigung beträgt der senkrechte Abstand von in Richtung [001] übereinanderliegenden Anionen nur 3.56 Å, und die Mittelpunkte der 4-Ringe sind um 3.02 Å gegeneinander verschoben, d. h. die Schwefelatome S(1) und S(3) liegen ungefähr senkrecht über den Mittelpunkten der darunter bzw. darüber liegenden Vierringe (kürzeste Abstände  $S(1) \cdots C(3') = 3.64$ ,  $S(3) \cdots C(1'') = 3.62$  Å). Die Umgebungen von S(1) und S(3) einerseits (3K + 1 H<sub>2</sub>O) und von S(2) und S(4) andererseits (4K) sind sehr ähnlich (mittlere S···K-Abstände für S(1) und S(3): 3.45 bzw. 3.44 Å; für S(2) und S(4): 3.33 Å). S(1) und S(3) sind an O–H···S-Wasserstoffbrücken von 3.43 Å Länge beteiligt (Abmessungen in Tab. 2). Diese Umgebungen bestätigen die gleichmäßige Ladungsverteilung von je einer halben negativen Ladung auf die vier Schwefelatome. Die kürzesten van der Waalsschen Kontakte betragen  $S(1) \cdots S(2') = 3.65$  und  $S(3) \cdots S(4'') = 3.63$  Å. Die beiden Kalium-Ionen haben je 7S + 1 H<sub>2</sub>O als Nachbarn (siehe Abb. 2,  $\langle K-S \rangle = 3.58$  Å,  $\langle K-H_2O \rangle = 2.91$  Å).

Zum Vergleich seien die Verhältnisse im  $K_2C_4O_4 \cdot H_2O$  angegeben: 2 O-Atome haben 3 K als Nachbarn (2.71, 2.76, 2.83 Å, Mittel = 2.77 Å) und die anderen beiden O-Atome 3K + 1 H<sub>2</sub>O (K–O = 2.77, 2.97, 3.12 Å, Mittel = 2.95 Å, O···H<sub>2</sub>O = 2.76 Å).

Der Abstand K–H<sub>2</sub>O ist mit 2.91 Å genau so groß wie in der Schwefelverbindung. Wegen der kleineren Abmessung der Sauerstoffatome im Vergleich mit den Schwefelatomen beträgt die Koordinationszahl der K-Ionen in der Sauerstoffverbindung nur 7 (6 O + 1 H<sub>2</sub>O, statt 7 S + 1 H<sub>2</sub>O in der Schwefelverbindung).

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Förderung, den *Chemischen Werken Hüls* für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: PE 521 der Firma Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Zeiss PMQ III. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: CFT-20 mit 16K-Rechner der Varian Associates.

### *Kalium-tetrathioquadrat*, $K_2[C_4S_4] \cdot H_2O$ (4')

a) 0.30 g (1.5 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)cyclobuten-1,3-dithion (11)<sup>6f)</sup> und 0.60 g (8.3 mmol) frisch bereitetes Kaliumhydrogensulfid werden in 20 ml Äthanol 15 min erhitzt. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt und zuerst mit 5 ml Äthanol, dann mit 5 ml Äther gewaschen. Das in wenig Wasser/Äthanol (1 : 1) gelöste Rohprodukt liefert nach Ausfällen mit Äther 0.40 g (98%) gelbe Kristalle.

<sup>19)</sup> Vgl. hierzu auch die Bindungslängen im Kalium-bis(dithioquadrato)nickelat(II)-Komplex<sup>6a)</sup>.

b) 1.25 g (5 mmol) 3,4-Bis(butylamino)cyclobuten-1,2-dithion (**10**)<sup>20)</sup> und 0.75 g (10 mmol) frisch vorbereitetes Kaliumhydrogensulfid werden in 25 ml Äthanol suspendiert und 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei das Amid langsam in Lösung geht. Nach etwa 10 min setzt Kristallisation ein, die nach beendeter Reaktion durch Zugabe von 25 ml Äther vervollständigt wird. Die gelben Kristalle werden abgesaugt und durch Lösen in wenig Wasser/Äthanol (1 : 1) und Ausfällen mit Äther gereinigt. Ausb. 880 mg (65%).

IR (KBr): 3475, 1672, 1611, 1387, 1242, 765, 754  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 290 sh (4.10), 308 (4.19), 388 sh (4.29), 418 sh (4.28), 430 nm (4.39). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 229.1 ppm (mit Dioxan  $\delta$  = 67.40 ppm als internem Standard).

$\text{K}_2[\text{C}_4\text{H}_2\text{OS}_4]$  (272.5) Ber. C 17.63 H 0.74 Gef. C 17.27 H 0.62

Zur Gewinnung geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden 550 mg (ca. 2 mmol) **4'** in 10 ml Äthanol suspendiert. In die zum Sieden erhitzte Suspension tropft man solange heißes Wasser, bis alles Salz gelöst ist; die heiße Lösung läßt man in einem mit Wasser von 70°C gefüllten Dewargefäß innerhalb von 3 d erkalten. Die danach ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

<sup>20)</sup> G. Seitz, K. Mann und R. Schmiedel, Chem.-Ztg. **99**, 332 (1975).

[483/75]