

## Tetrathioquadratrat, $C_4S_4^{2-}$ , ein vielseitiger Ligand in Metallkomplexen, II<sup>1)</sup>

Reinhard Grenz, Franz Götzfried, Ulrich Nagel<sup>\*)</sup> und Wolfgang Beck<sup>\*</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 19. September 1985

Tetrathioquadratrat tritt in den Komplexen  $(Ph_3P)_2MC_4S_4M(PPh_3)_2$  ( $M = Cu, Ag, Rh$ ) (1a, b, d),  $Ph_3PAuC_4S_4AuPPh_3$  (1c),  $[(Et_3P)_2PtC_4S_4Pt(PEt_3)_2]^{2+} (Cl^-)_2$  (1e),  $[Cl_2PdC_4S_4PdCl_2]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (1f),  $[(Ph_3P)_2PtC_4S_4Pt(PPh_3)_2]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (1g) sowie in  $Me_2AuC_4S_4AuMe_2$  (1h) als verbrückender Bis(chelat)-Ligand auf. Als Monochelat-Ligand wird  $C_4S_4^{2-}$  in  $(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)NiC_4S_4$  (2),  $[C_4S_4Ni(py)_2C_4S_4]^{2-} (AsPh_4^+)_2 \cdot 2$  Pyridin (3) und  $[C_4S_4ZnC_4S_4]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (4) gefunden. Nach den durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Abständen läßt sich der Ligand in 3 als Dithioxocyclobutendithiolat formulieren. Polymere Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung  $(M_2C_4S_4)_n$  ( $M^I = Cu, Ag, Au$ ) und  $(MC_4S_4)_n$  ( $M^{II} = Cu, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Sn, Pb$ ) mit vermutlicher Kettenstruktur entstehen aus  $K_2C_4S_4$  und den Metallsalzen in wäßriger Lösung. Oligomere Komplexe definierter Zusammensetzung  $[C_4S_4MC_4S_4MC_4S_4]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (7) ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) und  $[Cu_n(C_4S_4)_{n+1}]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (9) ( $n = 3, 11$ ) wurden mit  $(AsPh_4)_2C_4S_4$  in nicht-wäßrigem Medium erhalten.  $(C_4S_4GePh_3)^-K^+$  (10),  $\{C_4S_4[Co(biacetyl dioximat)_2Pyridin]_2\}$  (11),  $\{C_4S_4[Co(biacetyl dioximat)_2PPh_3]_4\}^{2+} (Cl^-)_2$  (12) und  $[Mo(C_4S_4)_4Mo]^{4-} (AsPh_4^+)_4$  (13) sind Komplexe mit  $C_4S_4^{2-}$  als ein-, zwei- bzw. vierfach einzähliger Ligand.

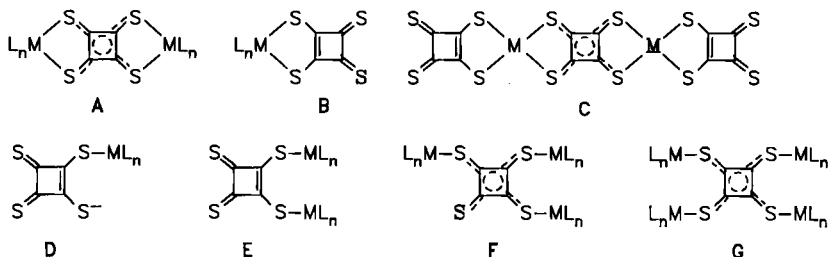
### Tetrathiosquarate, $C_4S_4^{2-}$ , a Versatile Ligand in Metal Complexes, II<sup>1)</sup>

Tetrathiosquarate acts as bridging bis(chelate) ligand in the complexes  $(PPh_3)_2MC_4S_4M(PPh_3)_2$  ( $M = Cu, Ag, Rh$ ) (1a, b, d),  $Ph_3PAuC_4S_4AuPPh_3$  (1c),  $[(Et_3P)_2PtC_4S_4Pt(PEt_3)_2]^{2+} (Cl^-)_2$  (1e),  $[Cl_2PdC_4S_4PdCl_2]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (1f),  $[(Ph_3P)_2PtC_4S_4Pt(PPh_3)_2]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (1g), and in  $Me_2AuC_4S_4AuMe_2$  (1h), as monochelate in  $(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)NiC_4S_4$  (2)  $[C_4S_4Ni(py)_2C_4S_4]^{2-} (AsPh_4^+)_2 \cdot 2$  Pyridin (3) and  $[C_4S_4ZnC_4S_4]^{2-} (AsPh_4^+)_2$ . On the basis of the bond lengths obtained by an X-ray structure analysis the ligand in 3 can be formulated as dithioxocyclobutenedithiolate. Polymeric complexes presumably with chain structure of approximate composition  $(M_2C_4S_4)_n$  ( $M^I = Cu, Ag, Au$ ) and  $(MC_4S_4)_n$  ( $M^{II} = Cu, Zn, Cd, Hg, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Sn, Pb$ ) precipitate from aqueous solutions of  $K_2C_4S_4$  and metal salts. Oligomeric complexes  $[C_4S_4MC_4S_4MC_4S_4]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (7) ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) and  $[Cu_n(C_4S_4)_{n+1}]^{2-} (AsPh_4^+)_2$  (9) ( $n = 3, 11$ ) have been obtained from nonaqueous solutions using  $(AsPh_4)_2C_4S_4$ ,  $[C_4S_4GePh_3]^+K^+$  (10),  $\{C_4S_4[Co(biacetyl dioximate)_2 pyridine]_2\}$  (11),  $\{C_4S_4[Co(biacetyl dioximate)_2PPh_3]_4\}^{2+} (Cl^-)_2$  (12), and  $[Mo(C_4S_4)_4Mo]^{4-} (AsPh_4^+)_4$  (13) are complexes with  $C_4S_4^{2-}$  as one-, two- or fourfold monodentate ligand, respectively.

Das von Seitz et al.<sup>2)</sup> entdeckte Tetrathioquadratrat,  $C_4S_4^{2-}$ , hat sich als vielseitiger Ligand erwiesen. Wie bereits berichtet<sup>1)</sup>, tritt dieser „Thiokohlenstoff“<sup>3)</sup> häufig

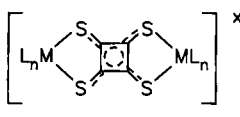
<sup>\*)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

als Bis(chelat)-Bildner (Typ A) auf. Mit Metallcarbonylfragmenten, in denen die CO-Liganden unter milden Bedingungen nicht substituiert werden, wurden Komplexe mit  $C_4S_4^{2-}$  als zwei-, drei- und vierfach einzähliger Ligand (Typ E–G) erhalten<sup>1a,c</sup>. Wie im folgenden gezeigt wird, konnten für alle möglichen Koordinationsweisen A–G des  $C_4S_4^{2-}$ -Dianions Beispiele gefunden werden. Das komplexchemische Verhalten des Tetrathioquadrat-Dianions ähnelt in vieler Hinsicht dem von Dithiolaten<sup>4</sup>, Dithiooxalat<sup>5,6</sup>, Dithioquadrat<sup>7</sup>, insbesondere dem von Tetrathiooxalat<sup>8</sup>, Tetrathiolenen<sup>9</sup> sowie von Tetrathiomolybdat und -wolframat<sup>10</sup>.



## 1. Tetrathioquadrat als Bis(chelat)-Ligand (Typ A)

Wie mit verschiedenen Metallcarbonylen<sup>1c</sup> entstehen bei der Umsetzung von Tetrathioquadrat mit Phosphan-Metallkomplexen sowie mit Dimethylgoldiodid die Bis(chelat)-Komplexe 1 (vgl. Tab. 1). Dabei wurden neutrale (**1a–d, h**), kationische (**1e**) und anionische Komplexe (**1f, g**) erhalten. Vermutlich besitzen **1a–c** die gleiche Struktur wie  $Ph_2MePAu(C_4S_4)AuPMePh_2$ <sup>1b</sup> mit verschiedenen Metall-S-Bindungslängen. Für die d<sup>8</sup>-Komplexe **1d–h** ist planare Umgebung am Metall anzunehmen.

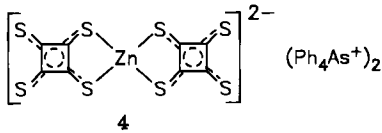
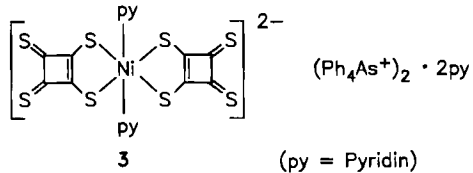
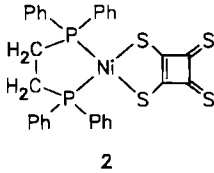
	ML <sub>n</sub>		ML <sub>n</sub>	
		x		x
<b>1a</b>	Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	<b>1e</b>	Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2 (Chlorid)
<b>b</b>	Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	<b>f</b>	PdCl <sub>2</sub> – 2 (AsPh <sub>4</sub> -Salz)
<b>c</b>	AuPPh <sub>3</sub>	0	<b>g</b>	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – 2 (AsPh <sub>4</sub> -Salz)
<b>d</b>	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	<b>h</b>	AuMe <sub>2</sub> 0

Tab. 1. Umsetzung von  $K_2C_4S_4$  bzw.  $(AsPh_4)_2C_4S_4$  mit Metallkomplexen

Ausgangs-komplex	Produkt	Ausgangs-komplex	Produkt
Cu(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	<b>1a</b>	<i>cis</i> -Pt(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sup>11</sup>	<b>1e</b>
Ag(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	<b>1b</b>	Pd(PhCN) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>1f</b>
Au(PPh <sub>3</sub> )Cl	<b>1c</b>	Pt(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	<b>1g</b>
Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	<b>1d</b>	[Me <sub>2</sub> AuI] <sub>2</sub>	<b>1h</b>

## 2. Tetrathioquadratat als Monochelat-Ligand (Typ B)

Durch Umsetzung von  $K_2C_4S_4$  mit  $(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)NiCl_2$  ist der Chelatkomplex **2** zugänglich.



Aus einer Pyridin-Lösung des oligomeren Komplexes **7d** konnte **3** erhalten werden, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde (vgl. unter 5). Die gefundenen Abstände des  $C_4S_4$ -Liganden in **3** sprechen für das Vorliegen einer Cyclobutendithion-Struktur; die Bindungsverhältnisse lassen sich durch die angegebene Formel **3** beschreiben.

Ebenso tritt im Komplex **4**, der aus  $ZnSO_4$  und  $(AsPh_4)_2C_4S_4$  in Methanol erhalten wurde,  $C_4S_4^{2-}$  zweimal als Monochelat auf. Zu **3** und **4** entsprechende  $Ni^{II}$ - und  $Zn^{II}$ -Komplexe mit Dithioquadratat (mit Metall-Schwefel-Bindung) sind bekannt<sup>12)</sup>. Wie für die Dithioquadratat-Komplexe ist für **3** planare, für **4** tetraedrische Struktur anzunehmen.

## 3. Oligomere und polymere Komplexe (Typ C)

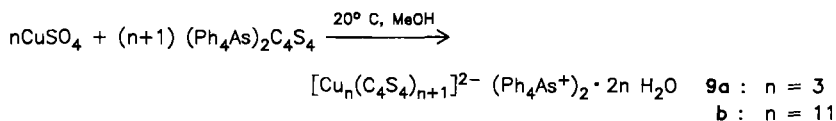
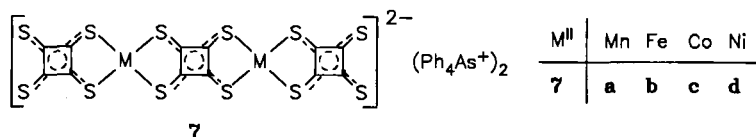
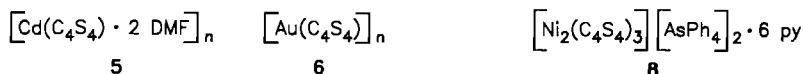
Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Metall(I)- und Metall(II)salzen ( $Cu^I$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ag^I$ ,  $Au^I$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$ ,  $Hg^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ,  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Pt^{II}$ ,  $Sn^{II}$ ,  $Pb^{II}$ ) mit  $K_2C_4S_4$  fallen meist tiefarbenne, vermutlich polymere Verbindungen mit Kettenstrukturen aus (vgl. exp. Teil), deren Analysen jedoch nicht genau der Formel  $M_2^I C_4S_4$  bzw.  $M^{II} C_4S_4$  entsprechen. Sie enthalten häufig Chlorid (aus dem entsprechenden Metallchlorid) sowie  $K^+$ . In wäßrigem Medium ist zudem meist eine partielle Hydrolyse von  $C_4S_4^{2-}$  zu Oxokohlenstoffen zu beobachten (IR-Spektren!). Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man die meisten Verbindungen in Form metallisch glänzender Blättchen. Es erscheint möglich, daß in den wasserhaltigen Verbindungen eine Kettenstruktur vorliegt und die Ketten beim Entfernen von Wasser über Metall-Schwefel-Wechselwirkungen unter Ausbildung einer Schichtstruktur vernetzt werden. Diese polymeren Komplexe mit planarer bzw. tetraedrischer Umgebung am Metall und Kettenstruktur erscheinen als potentielle eindimensionale Leiter von Interesse und sollen noch näher untersucht werden.

Für die festen  $Ni^{II}$ -,  $Pd^{II}$ - und  $Pt^{II}$ -Komplexe „ $[M(C_4S_4)_2]_n$ “ wurde eine ähnliche elektrische Leitfähigkeit<sup>14)</sup> wie für die viel untersuchten Dithiolen-Komplexe<sup>13)</sup> ge-

funden. Ebenso könnten solche eindimensionalen Komplexe mit Tetrathioquadrat antiferromagnetische Kopplung zwischen den Metallatomen zeigen, wie für Dithiooxalato-Metall-Verbindungen festgestellt wurde<sup>6)</sup>. Das magnetische Verhalten der Tetrathioquadrat-Komplexe wird zur Zeit untersucht.

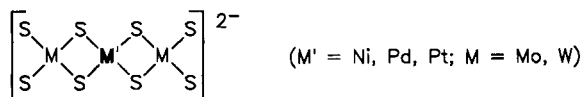
$\text{CdCl}_2$  bildet mit  $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4$  in wäßriger Lösung eine rote Fällung. Die nach Trocknen schwerlösliche, metallisch glänzende Substanz liefert beim Verrühren mit DMF einen gelben Festkörper der Zusammensetzung  $\text{CdC}_4\text{S}_4 \cdot 2 \text{DMF}$  (**5**) mit vermutlich Kettenstruktur und oktaedrischer Umgebung jedes Cd-Atoms. Polymere  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -Thiolat-Verbindungen wurden beschrieben<sup>14)</sup>.

Die aus Tetrachloraurat(III) erhaltene tiefschwarze Verbindung **6** der Zusammensetzung  $\text{AuC}_4\text{S}_4$  enthält vermutlich  $\text{Au}^{\text{I}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Zweikernige, oligomere, anionische Komplexe der definierten Zusammensetzung **7** konnten bei der Umsetzung der Metallsulfate mit dem Tetraphenylarsoniumsalz von Tetrathioquadrat in nichtwäßrigen Lösungsmitteln isoliert werden.



Die Verwendung von Metallchloriden zur Darstellung von **7** ist im allgemeinen ungünstig, da Chlorid an das Metall koordinieren kann.

Die Komplexe **7** lassen sich zweikernigen Komplexen mit Tetrathiomolybdat- und -wolframat an die Seite stellen<sup>10)</sup>.



**7d** bildet mit Pyridin ein gelbes Addukt **8**, in dem jedes Nickelatom oktaedrische Koordination erhalten kann. Aus der Lösung von **7d** in Pyridin wurden braune Kristalle erhalten, die sich nach der Röntgenstrukturanalyse als **3** erwiesen.

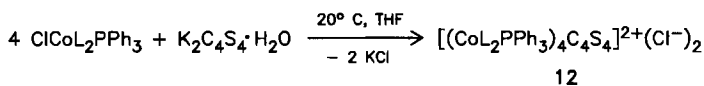
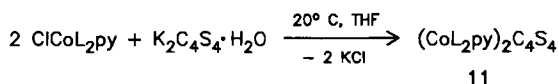
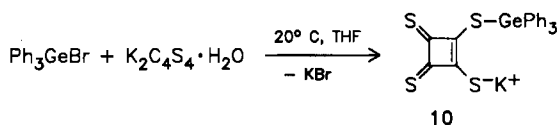
Setzt man  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Sulfat mit  $(\text{AsPh}_4)_2\text{C}_4\text{S}_4$  um, so erhält man die länger-kettigen Komplexe **9**.

Die Kettenlänge ist abhängig vom Wassergehalt des Reaktionsgemisches: Bei Umsetzung mit Dikalium-tetrathioquadrat in Wasser entstehen Polymere vom

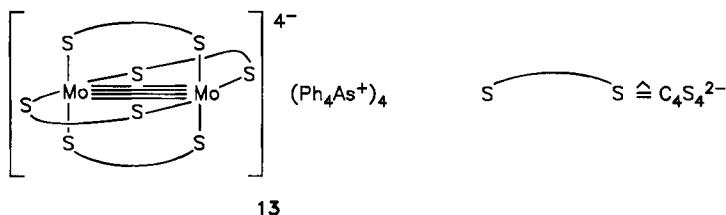
Typ  $[Cu(C_4S_4)]_n$ ; aus  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  und  $(Ph_4As)_2C_4S_4$  entsteht ein Oligomeres mit  $n = 11$  (**9b**); bei der analogen Reaktion mit entwässertem Kupfersulfat ist  $n = 3$  (**9a**). Im Gegensatz zu den Komplexen **7** enthalten die  $Cu^{II}$ -Komplexe **9a, b** immer 2 mol  $H_2O$  pro mol  $Cu^{II}$ , so daß jedes  $Cu^{II}$ -Ion oktaedrische Umgebung erhält.

#### 4. Tetrathioquadrat als ein-, zwei- und vierfach einzähliger Ligand (Typ D, E, G)

$K_2C_4S_4$  reagiert mit Bromtriphenylgerman,  $Ph_3GeBr$ , in THF zur einfach metallierten Verbindung **10**.



L = Biacetyldioximat



Auch die Cobaloximgruppe läßt sich an die Schwefelatome des Tetrathioquadrats addieren, wobei Komplexe mit zwei (**11**) und vier Cobaloxim-Einheiten (**12**) pro  $C_4S_4$ -Ligand isoliert werden konnten.

Weitere zwei-, drei- und vierfach-metallierte Tetrathioquadrat-Derivate wurden mit Metallcarbonylen erhalten<sup>1a,c</sup>.

Bei der Umsetzung von  $Mo^{II}$ -Acetat  $Mo_2(OAc)_4$  mit  $(AsPh_4)_2C_4S_4$  in  $CH_2Cl_2$  werden die Acetat-Brücken unter Bildung von **13** substituiert.

Acetat läßt sich in  $Mo_2(OAc)_4$  durch zahlreiche Brücken-bildende, zweizählige Anionen substituieren<sup>15,16</sup>. Entsprechend dem Aufbau dieser Komplexe (z. B. Tetrakis(*O*-ethylthiocarbonato)dimolybdän<sup>16</sup>) ist für **13** die angegebene Struktur mit  $D_{4h}$ -Symmetrie des  $Mo_2S_8$ -Gerüsts anzunehmen. Eine analoge Struktur wurde auch für den Platin(II)-Komplex mit dem Quadratsäure-Dianion,  $Pt(C_4O_4)_4Pt$ , gefunden<sup>17</sup>.

### 5. Molekülstruktur von 3

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von 3. Das Komplex-Anion von 3 enthält ein Symmetriezentrum, auf dem das Ni-Atom liegt.

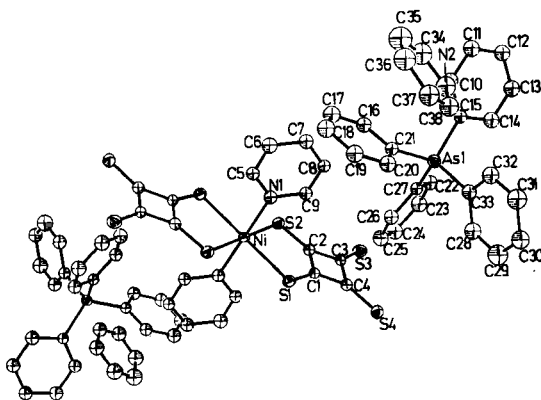


Abb. 1. Molekülstruktur von 3. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 2. Bindungslängen in 3 (pm · 10<sup>2</sup>)

Ni(1)–S(1)	2.528(2)	Ni(1)–S(2)	2.497(2)
Ni(1)–N(1)	2.163(7)	S(2)–C(2)	1.674(8)
S(1)–C(1)	1.679(8)	S(4)–C(4)	1.647(8)
S(3)–C(3)	1.630(8)	C(1)–C(4)	1.484(11)
C(1)–C(2)	1.434(9)	C(3)–C(4)	1.502(10)
C(2)–C(3)	1.478(12)	C(5)–N(1)	1.344(12)
C(5)–C(6)	1.383(14)	C(7)–C(8)	1.364(13)
C(6)–C(7)	1.379(12)	C(9)–N(1)	1.357(10)
C(8)–C(9)	1.392(13)	C(34)–N(2)	1.342(13)
C(34)–C(35)	1.390(17)	C(36)–C(37)	1.367(14)
C(35)–C(36)	1.387(13)	C(38)–N(2)	1.341(11)
C(37)–C(38)	1.378(15)	As(1)–C(21)	1.892(5)
As(1)–C(15)	1.902(5)	As(1)–C(33)	1.905(5)
As(1)–C(27)	1.903(6)		

Der Bindungsabstand in 3 zwischen C1 und S1 ist etwas länger als der C3–S3-Abstand (Tab. 2). Auch die C–C-Abstände im Tetrathioquadrat-Liganden unterscheiden sich deutlich. Die C–S- und C1–C2-Abstände entsprechen in etwa denen von freiem  $C_4S_4^{2-}$  und von  $MePh_2PAu(C_4S_4)AuPPh_2Me^{1b}$ . Der Abstand C3–C4 ist jedoch gegenüber letzteren Verbindungen deutlich vergrößert. Wie bei dem analogen Dithiooxalatkomplex  $K_2[Ni(S_2C_2O_2)] \cdot 2H_2O^{12}$  ist in 3 das Ni-Atom praktisch völlig planar von vier S-Atomen umgeben; in 3 wurde erstmals eine symmetrische Chelatstruktur mit Tetrathioquadrat gefunden. Die zwei Ni–S-Abstände zeigen nur geringe Unterschiede; sie liegen dabei deutlich über den für quadratisch planare  $NiS_4$ -Systeme beobachteten, wie z. B.  $K_2[Ni(S_2C_4O_2)]^{12}$ ,  $K_2[Ni(S_2C_2O_2)]^{18}$  oder in dem Isotrithiondithiolato-Komplex  $[NBu_4]_2[Ni(S_2CS_2CS)]^{19}$ . Auch in den Nickel-tetrathiomolybdat- und -wolfram-Komplexen<sup>20,21</sup> sind die Ni–S-Abstände deutlich kleiner. Die im Vergleich zu den

genannten Komplexen längeren Ni–S-Abstände in **3** sind möglicherweise auf die Koordination von Pyridin zurückzuführen. Im Dithioquadratato-Komplex  $[Ni(S_2C_4O_2)]^{2-12}$  ist die C1–C2-Bindung mit 140 pm kürzer als in **3**, da die C=O-Doppelbindung stärker lokalisiert ist als die C=S-Bindung.

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Temperaturfaktoren ( $pm^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **3**

Atom	x	y	z	U
Ni(1)	5000	0	5000	21(1)*
S(1)	6964(2)	1122(1)	5518(1)	25(1)*
S(2)	4389(2)	916(1)	4146(1)	26(1)*
S(3)	5737(2)	3154(2)	3701(1)	30(1)*
S(4)	8459(3)	3428(2)	5171(1)	30(1)*
C(1)	6667(8)	1812(5)	4982(3)	18(2)
C(2)	5631(9)	1723(5)	4427(3)	21(2)
C(3)	6143(9)	2568(5)	4264(3)	18(2)
C(4)	7227(9)	2667(5)	4845(3)	22(2)
C(5)	2293(9)	257(6)	5413(3)	24(2)
C(6)	1150(10)	676(6)	5546(3)	34(2)
C(7)	1009(10)	1580(5)	5499(3)	29(2)
C(8)	2014(9)	2039(5)	5323(3)	23(2)
C(9)	3154(9)	1584(5)	5200(3)	24(2)
N(1)	3294(7)	693(4)	5236(3)	25(2)
C(34)	-1733(12)	3953(7)	7665(4)	52(3)
C(35)	-2158(13)	3423(7)	8029(4)	60(3)
C(36)	-1252(11)	3427(7)	8582(4)	51(3)
C(37)	41(11)	3926(6)	8743(4)	44(3)
C(38)	356(11)	4443(6)	8355(4)	40(3)
N(2)	-502(9)	4476(5)	7819(3)	44(2)
As(1)	2088(1)	4494(1)	6737(1)	22(1)*
C(10)	-1098(6)	4890(3)	6427(2)	30(2)
C(11)	-2384(6)	5419(3)	6211(2)	35(2)
C(12)	-2277(6)	6223(3)	5963(2)	32(2)
C(13)	-884(6)	6497(3)	5931(2)	34(2)
C(14)	401(6)	5967(3)	6147(2)	33(2)
C(15)	294(6)	5164(3)	6395(2)	22(2)
C(16)	608(6)	2840(3)	6694(2)	28(2)
C(17)	237(6)	2067(3)	6913(2)	36(2)
C(18)	887(6)	1891(3)	7476(2)	38(2)
C(19)	1907(6)	2489(3)	7821(2)	35(2)
C(20)	2278(6)	3262(3)	7602(2)	31(2)
C(21)	1628(6)	3438(3)	7039(2)	22(2)
C(22)	2847(6)	4619(3)	5738(2)	30(2)
C(23)	3713(6)	4418(3)	5406(2)	37(2)
C(24)	4864(6)	3788(3)	5579(2)	38(2)
C(25)	5149(6)	3358(3)	6083(2)	34(2)
C(26)	4283(6)	3558(3)	6415(2)	28(2)
C(27)	3132(6)	4189(3)	6243(2)	20(2)
C(28)	4926(6)	5296(4)	7385(2)	35(2)
C(29)	5876(6)	5779(4)	7830(2)	50(3)
C(30)	5289(6)	6165(4)	8207(2)	38(2)
C(31)	3753(6)	6069(4)	8139(2)	44(3)
C(32)	2803(6)	5586(4)	7695(2)	34(2)
C(33)	3389(6)	5200(4)	7317(2)	26(2)

\* Diese Atome wurden anisotrop verfeinert, der angegebene Wert entspricht einem Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Der S–S-,BiB<sup>4+</sup> ist mit 355 pm etwas größer als im Goldkomplex  $Ph_2MePAu(C_4S_4)AuPPh_2Me^{1b)}$ . In Dithiolienkomplexen beträgt der Mittelwert für den S–S-,BiB<sup>4+</sup> 310 pm. Gegenüber dem freien Liganden  $C_4S_4^{2-2)}$  wird eine deutliche Verkürzung des S–S-Abstandes beobachtet. Im planaren Komplex  $K_2[Ni(S_2C_4O_2)_2]^{12)}$  beträgt der S–S-BiB 326 pm, im tetraedrischen  $(Ph_4P)_2[Fe(S_2C_4O_2)_2]^{22)}$

Tab. 4. Bindungswinkel in 3 (Grad)

S(1)-Ni(1)-S(2)	89.9(1)	S(1)-Ni(1)-N(1)	89.8(2)
S(2)-Ni(1)-N(1)	90.3(2)	S(1)-Ni(1)-S(1a)	180.0
S(2)-Ni(1)-S(1a)	90.1(1)	N(1)-Ni(1)-S(1a)	90.2(2)
S(1)-Ni(1)-S(2a)	90.1(1)	S(2)-Ni(1)-S(2a)	180.0
N(1)-Ni(1)-S(2a)	89.7(2)	S(1a)-Ni(1)-S(2a)	89.9(1)
S(1)-Ni(1)-N(1a)	90.2(2)	S(2)-Ni(1)-N(1a)	89.7(2)
N(1)-Ni(1)-N(1a)	180.0	S(1a)-Ni(1)-N(1a)	89.8(2)
S(2a)-Ni(1)-N(1a)	90.3(2)	Ni(1)-S(1)-C(1)	95.6(2)
Ni(1)-S(2)-C(2)	96.2(3)	S(1)-C(1)-C(2)	128.8(6)
S(1)-C(1)-C(4)	140.0(5)	C(2)-C(1)-C(4)	91.1(6)
S(2)-C(2)-C(1)	129.4(6)	S(2)-C(2)-C(3)	139.1(6)
C(1)-C(2)-C(3)	91.5(6)	S(3)-C(3)-C(2)	136.4(5)
S(3)-C(3)-C(4)	134.9(6)	C(2)-C(3)-C(4)	88.7(6)
S(4)-C(4)-C(1)	137.2(6)	S(4)-C(4)-C(3)	134.1(6)
C(1)-C(4)-C(3)	88.6(6)	C(6)-C(5)-N(1)	122.9(8)
C(5)-C(6)-C(7)	119.6(9)	C(6)-C(7)-C(8)	118.7(9)
C(7)-C(8)-C(9)	119.2(8)	C(8)-C(9)-N(1)	122.7(8)
Ni(1)-N(1)-C(5)	121.3(5)	Ni(1)-N(1)-C(9)	121.9(6)
C(5)-N(1)-C(9)	116.8(8)	C(35)-C(34)-N(2)	123.7(9)
C(34)-C(35)-C(36)	118.2(10)	C(35)-C(36)-C(37)	119.0(11)
C(36)-C(37)-C(38)	118.7(8)	C(37)-C(38)-N(2)	124.4(9)
C(34)-N(2)-C(38)	115.9(9)	C(15)-As(1)-C(21)	110.7(2)
C(15)-As(1)-C(27)	113.1(2)	C(21)-As(1)-C(27)	107.9(2)
C(15)-As(1)-C(33)	106.9(2)	C(21)-As(1)-C(33)	109.1(2)
C(27)-As(1)-C(33)	108.9(2)		
As(1)-C(15)-C(10)	120.5(2)	As(1)-C(15)-C(14)	119.3(2)
As(1)-C(21)-C(16)	119.4(1)	As(1)-C(21)-C(20)	120.6(1)
As(1)-C(27)-C(22)	121.9(1)	As(1)-C(27)-C(26)	118.0(1)
As(1)-C(33)-C(28)	120.9(2)	As(1)-C(33)-C(32)	119.0(2)

355 pm. Die Bindungsabstände und -winkel sowie die Atomparameter sind in Tab. 2–4 aufgeführt.

*IR-Daten:* Alle Verbindungen zeigen charakteristische, intensive IR-Absorptionen bei 1300–1150  $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Exp. Teil), die Valenzschwingungen der C---C---S-Gruppen zuzuordnen sind<sup>23)</sup>. Im allgemeinen sind die  $\nu\text{C---C---S}$ -Banden der Komplexe gegenüber denen von  $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4$  nach größeren Wellenzahlen verschoben. Typisch sind auch die  $\nu\text{CS}$ -Banden bei 760–800  $\text{cm}^{-1}$ . Absorptionen bei 250–300  $\text{cm}^{-1}$  lassen sich  $\nu\text{MS}$ -Schwingungen zuordnen.

Unser herzlicher Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, die diese Arbeit durch Sachmittel und ein Doktoranden-Stipendium an F. G. förderten. Herrn Dr. E. Leidl danken wir für wertvolle Mitarbeit, den *Chemischen Werken Hüls AG*, Marl, für wertvolle Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $\text{N}_2$  in Schlenk-Rohren durchgeführt. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 297 und 325. — NMR-Spektren: Varian FT 80, Jeol FX 90, Varian EM 360. — Massenspektroskopie: Varian MAT CH 7. — Röntgenstrukturanalyse: Syntex R 3, Crystallographic System. — Die Analysendaten der dargestellten Verbindungen enthält Tab. 5.

$\mu$ -(Tetrathioquadratato)-tetrakis(triphenylphosphan)dikupfer(I) (1a): 0.14 g  $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{2)}$  (0.50 mmol) werden zusammen mit 0.89 g  $\text{ClCu}(\text{PPH}_3)_2^{24)}$  (1.0 mmol) in 15 ml THF bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach wenigen Sekunden beginnt ein roter Niederschlag auszufallen. Nach 24 h Rühren wird der leuchtend rote Festkörper abzentrifugiert, mit THF,



Tab. 5. Analysen und Farben der dargestellten Verbindungen

Verb.	Summenformel (Molmasse)		Analyse			Farbe
			C	H	S	
1a	$C_{76}H_{60}Cu_2P_4S_4$ (1352.5)	Ber.	67.49	4.47	9.48	rot
		Gef.	67.58	4.81	9.52	
1b	$C_{76}H_{60}Ag_2P_4S_4$ (1441.2)	Ber.	63.34	4.20	8.90	orangegeb
		Gef.	62.98	4.51	9.22	
1c	$C_{40}H_{30}Au_2P_2S_4$ (1094.8)	Ber.	43.88	2.76	11.71	orange
		Gef.	43.34	2.84	12.53	
1d	$C_{76}H_{60}P_4Rh_2S_4$ (1431.2)	Ber.	63.77	4.22		violett
		Gef.	63.49	4.38		
1e	$C_{28}H_{62}Cl_2OP_4Pt_2S_4$ (1128.3)	Ber.	29.81	5.54	11.37	schwarzbraun
		Gef.	29.63	5.55	10.28	
1f	$C_{32}H_{40}As_2Cl_4Pd_2S_4$ (1297.6)	Ber.	48.13	3.10		rot
		Gef.	47.11	3.57		
1g	$C_{124}H_{100}As_2P_4Pt_2S_4$ (2382.3)	Ber.	62.52	4.23	5.38	ocker
		Gef.	61.28	4.42	5.66	
1h	$C_8H_{12}Au_2S_4$ (630.3)	Ber.	15.24	1.91	20.34	rot
		Gef.	15.26	1.90	20.00	
2	$C_{30}H_{24}NiP_2S_4$ (633.4)	Ber.	56.88	3.82	20.25	hellbraun
		Gef.	57.18	4.67	18.21	
4	$C_{56}H_{40}As_2S_8Zn$ (1184.7)	Ber.	56.78	3.40	21.65	hellgelb
		Gef.	56.27	3.72	22.43	
5	$C_{10}H_{14}CdN_2O_2S_4$ (434.9)	Ber.	27.62	3.25		gelb
		Gef.	26.88	3.24		
6 · H <sub>2</sub> O	$C_4H_2AuOS_4$ (373.3)	Ber.	12.28	0.51	32.78	schwarzglänzend
		Gef.	14.73	0.59	33.07	
7a	$C_{60}H_{40}As_2Mn_2S_{12}$ (1405.5)	Ber.	51.28	2.87	27.38	tiefbraun
		Gef.	52.66	2.52	26.16	
7b	$C_{60}H_{40}As_2Fe_2S_{12}$ (1407.3)	Ber.	51.21	2.87	27.34	tiefbraun
		Gef.	51.31	2.99	27.94	
7c	$C_{60}H_{40}As_2Co_2S_{12}$ (1413.5)	Ber.	50.99	2.85	27.22	tiefbraun
		Gef.	51.29	2.30	25.86	
7d	$C_{60}H_{40}As_2Ni_2S_{12}$ (1413.0)	Ber.	51.00	2.85	27.23	tiefrotbraun
		Gef.	50.96	2.96	26.73	
8	$C_{90}H_{70}As_2N_6Ni_2S_{12}$ (1887.6)	Ber.	57.27	3.74	20.38	gelb
		Gef.	57.80	3.53	20.58	
9a	$C_{64}H_{52}As_2Cu_3O_6S_{16}$ (1770.6)	Ber.	42.98	3.04	28.66	tiefrotbraun
		Gef.	43.01	2.57	27.70	
9b	$C_{96}H_{84}As_2Cu_{11}O_{22}S_{48}$ (3977.6)	Ber.	28.99	2.13	38.69	schwarz
		Gef.	28.90	1.89	38.53	
10	$C_{22}H_{15}GeKS_4$ (519.3)	Ber.	50.88	2.33	24.70	ockergelb
		Gef.	49.29	2.90	23.37	
11	$C_{30}H_{38}Co_2N_{10}O_8S_4$ (912.8)	Ber.	39.47	4.20	14.05	tiefbraun
		Gef.	39.90	4.63	12.53	
12	$C_{108}H_{116}Cl_2Co_4N_{16}O_{16}P_4S_4$ (2453.0)	Ber.	52.88	4.77	5.23	braun
		Gef.	52.10	5.09	5.51	
13	$C_{112}H_{92}As_4Mo_2O_6S_{16}$ (2538.5)	Ber.	52.99	3.65	20.20	hellorange
		Gef.	52.50	3.43	20.10	

Ether und Wasser (bis zur Chloridfreiheit) gewaschen und bei 50°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 470 mg (70%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1250 st, 1242 st, 797 st, 541, 542 st, 518 st, 503 st, 496 st [Nujol].

Die Verbindung **1a** entsteht auch bei der Umsetzung von ClCu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit dem Nickel-Oligomeren **7d** in THF.

*μ*-(Tetrathioquadratato)-tetrakis(triphenylphosphan)disilber(I) (**1b**): Eine tiefgelbe Lösung von 0.47 g (Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>11</sup> (0.50 mmol) in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird langsam zu einer farblosen, klaren Lösung von 1.2 g ClAg(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>25</sup> (1.3 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Sofort fällt ein orangefarbener Niederschlag aus. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wird der Festkörper abzentrifugiert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 340 mg (47%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1234 sst, 1219 sh, 1194 m, 776 st, 518 st, 511 st, 502 st, 489 st [Nujol].

*μ*-(Tetrathioquadratato)-bis(triphenylphosphan)digold(I) (**1c**): 0.14 g K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (0.50 mmol) werden zusammen mit 0.49 g PPh<sub>3</sub>AuCl<sup>26</sup> (1.0 mmol) bei Raumtemp. in 15 ml THF gerührt. Nach 20 h Rühren wird der abgeschiedene, orangefarbene Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 270 mg (49%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1263 sst, 1231 sh, 1218 sst, 791 sst, 328 (Nujol).

#### Darstellung der neutralen „Tetrathiole“-Komplexe (**1d, h**)

Allgemeine Darstellungsmethode: 1.0 mmol K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O und 1.0 (bei dimeren) bzw. 2.0 mmol Halogenokomplex ((PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RhCl<sup>27</sup> für **1d**, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Au]<sub>2</sub><sup>28</sup> für **1h**) werden in 20 ml THF gelöst bzw. suspendiert und 1 d bei 20°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und THF gewaschen und i. Hochvak. bei 50°C getrocknet. Ausb. **1d**: 1.30 g (90%); **1h**: 550 mg (90%). — **1d**: IR (cm<sup>-1</sup>): 1281 sst, b, 1265 sst, b, 535 st, 523 st, 510 st, 492 m [Nujol]. — **1h**: IR (cm<sup>-1</sup>): 1305 sst, 1281 st, 1260 sst, b, 303 s, 291 s [Nujol]. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): δ = 1.17 [AuCH<sub>3</sub>]. — MS (120°C, 70 eV): *m/z* = 630 (M<sup>+</sup>), 600, 585, 570 (Verluste von je einer Methylgruppe, 570 ist das methylnfreie Fragment = Basispeak).

*μ*-(Tetrathioquadratato)-tetrakis(triethylphosphan)diplatin(II)-dichlorid (**1e**): 0.30 g (Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtClOSe<sub>2</sub>CF<sub>3</sub><sup>11</sup> (0.49 mmol) werden in 15 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 0.070 g K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (0.24 mmol) in 15 ml Wasser fällt sofort ein flockiger, gelborangefarbener Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird der Festkörper abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die orangefarbene, extrem lichtempfindliche Substanz geht beim Umfällen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan in ein schwarzbraunes Produkt über. Ausb. 170 mg (64%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1297 sh, 1266 sh, 1250 st, 1218 m, 766 st, 758 sh, 301, 279 [Nujol].

Bis(tetraphenylarsonium)-*μ*-(tetrathioquadratato)-dipalladium(II)-tetrachlorid (**1f**): Je 1.0 mmol (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> und C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 15 h bei 20°C gerührt. Der ausgefallene dunkle Niederschlag wird abfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 700 mg [Pd<sub>10</sub>(C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>](AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Aus dem Filtrat kristallisiert nach Zusatz von 40 ml Petrolether eine geringe Menge von roten Kristallen aus; Ausb. 100 mg (15%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1296 sst, 1244 st, 1220 s, 1353 s, 808 st, 322 m, 314 m, 286 s, 264 sh [KBr].

Bis(tetraphenylarsonium)-*μ*-(tetrathioquadratato)-tetrakis(triphenylphosphan)diplatinat(0) (**1g**): Eine Suspension von 0.24 g (Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (0.26 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird zu einer farblosen Lösung von 0.38 g (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>29</sup> (0.51 mmol) in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. (Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub> löst sich sofort auf. Zugleich verändert sich die Farbe der Reaktionsmischung von gelb nach rotorange, und ein Gas entweicht (Ethylen). Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wird mit Pentan ein tiefbraunes Öl ausgefällt, das bei längerem Rühren in

einen flockigen, ockerfarbenen Niederschlag übergeht. Dieser wird abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 490 mg (79%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1232 st, 1223 sh, 1204 st, 536, 518, 509, 494 [Nujol].

[1,2-Ethandiybis(diphenylphosphan)](tetrathioquadratato)nickel(II) (2): 0.14 g  $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$  (0.50 mmol) werden mit 0.26 g  $Ni(dppe)Cl_2^{30}$  (0.50 mmol) bei Raumtemp. in 15 ml THF gerührt. Dabei verändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches langsam nach dunkelbraun. Nach 3 Wochen wird abzentrifugiert; der hellbraune Festkörper wird verworfen. Aus der braunroten Mutterlauge kann mit Pentan ein hellbrauner Niederschlag ausgefällt werden. Dieser wird abzentrifugiert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 110 mg (34%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1292 st, 1247 st, 1228 sh, 764 st, 528 st, 520 st, 478 st [Nujol].

[ $Ni(C_4S_4)_2(py)_2$ ]( $Ph_4As$ ) $_2 \cdot 2py$  (3) und [ $Ni_2(C_4S_4)_3(py)_4$ ]( $Ph_4As$ ) $_2 \cdot 2py$  (8): 0.20 g [ $Ni_2(C_4S_4)_3$ ]( $Ph_4As$ ) $_2$  (7d) (0.14 mmol) werden in 5 ml absol. Pyridin bei Raumtemp. gerührt. Zunächst entsteht eine tiefrotbraune, klare Lösung; bereits nach wenigen Sekunden fällt 8 als gelber Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Aus der rotbraunen Mutterlauge lassen sich nach Übersichten mit Pentan nach mehrtägigem Stehenlassen braunviolette Kristalle von 3 für die Röntgenstrukturanalyse isolieren. — 8: IR ( $cm^{-1}$ ): 1237 sh, 1228 sst, b, 1202 sst, 796, 238 [Nujol].

Bis(tetraphenylarsonium)-bis( $\mu$ -tetrathioquadratato)zinkat(II) (4): 0.22 g ( $Ph_4As$ ) $_2C_4S_4$  (0.24 mmol) werden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe einer Suspension von 0.20 g  $ZnSO_4$  (0.71 mmol) in 15 ml Methanol tritt zunächst Farbveränderung von gelb nach orange ein. Später hellt sich die Farbe wieder auf. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wird der hellgelbe Niederschlag abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Pentan und Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 55 mg (38%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1247 sh, 1240 sst, 1194 m, 761, 292 [Nujol].

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der polymeren Verbindungen vom Typ ( $MC_4S_4$ ) $_x$ : 1.0 mmol  $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$  wird mit 1.0 mmol des entsprechenden Metall(II)-Salzes in wäßriger Lösung umgesetzt. Die Verbindungen werden mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. — IR ( $cm^{-1}$ , ausgewählte Beispiele): [ $CuC_4S_4$ ] $_x$ : 1225 sst b, 778, 275 sh; [ $ZnC_4S_4$ ] $_x$ : 1256 sst b, 1230 sst b, 801 sst, 300; [ $HgC_4S_4$ ] $_x$ : 1234 st, 1195 sst, 782 st, 291 m [Nujol].

Folgende polymere Verbindungen der Typen ( $M^II C_4S_4$ ) $_n$  bzw. ( $M^II_2 C_4S_4$ ) $_n$  wurden dargestellt:

Ausgangs- verbindung	Produkt	Farbe der frischgefällten Verbindung
CuCl	$Cu_2C_4S_4$	schwarz
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$CuC_4S_4$	schwarz
$AgNO_3$	$Ag_2C_4S_4$	schwarzbraun
$(CH_3)_2SAuCl$	$Au_2C_4S_4$	schwarz
$ZnCl_2$	$ZnC_4S_4$	rotorange
$CdCl_2$	$CdC_4S_4$	tiefrot
$HgCl_2$	$HgC_4S_4$	tiefrot
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeC_4S_4$	schwarz
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$CoC_4S_4$	braun
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$NiC_4S_4$	dunkelrot
$Na_2PdCl_4$	$PdC_4S_4$	schwarzbraun
$K_2PtCl_4$	$PtC_4S_4$	tiefbraun
$SnCl_2$	$SnC_4S_4$	schwarzviolett
$Pb(NO_3)_2$	$PbC_4S_4$	violett

## Analysendaten:

„NiC<sub>4</sub>S<sub>4</sub>“, berechnet als Ni<sub>25</sub>(C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>26</sub>K<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (6273.5)

Ber. C 19.91 H 0.26 Cl 0.0 K 1.24 Ni 23.39 O 2.04 S 53.15

Gef. C 20.75 H 0.41 Cl 0.2 K 1.18 Ni 23.2 O 1.78 S 52.03

„PdC<sub>4</sub>S<sub>4</sub>“, berechnet als Pd<sub>10</sub>(C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>K<sub>2</sub> (2873.8)

Ber. C 15.06 H 0.0 S 40.21 Gef. C 15.92 H 0.79 S 38.87

„Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>“ (392.1) Ber. C 12.25 Gef. C 12.67

1.0 mmol K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O werden mit 2.0 mmol (Me<sub>2</sub>S)AuCl in 10 ml THF/Ethanol (1:1) 4 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie oben.

(Au<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (570.3)<sub>n</sub> Ber. C 8.43 Gef. C 9.15

Entsprechende AsPh<sub>4</sub>-Salze können wie folgt dargestellt werden:

Je 1.0 mmol (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> und C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 15 h bei 20°C gerührt. Der ausgefallene dunkle Niederschlag wird abfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 700 mg.

[Pd<sub>10</sub>(C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>](AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3562.2)

Ber. C 28.34 H 1.13 As 4.21 Cl 3.98 Pd 29.89 S 32.43

Gef. C 29.14 H 1.36 As 4.17 Cl 3.94 Pd 30.8 S 30.80

(PtC<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>n</sub>: Je 1.0 mmol (PhCN)<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> und C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub> werden in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.50 g.

Gef. C 31.45 H 2.10 As 4.50 Cl 5.31 O 0.79 Pt 29.6 S 26.59

*Cadmiumtetrathioquadrat*, CdC<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·2DMF (5): 140 mg K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (0.50 mmol) werden mit 99 mg CdCl<sub>2</sub> (0.50 mmol) in 15 ml Wasser gerührt. Sofort fällt ein tieferer, flockiger Niederschlag aus. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird der Niederschlag abzentrifugiert, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Dabei verändert sich das Aussehen der Verbindung: es bilden sich schwarze, metallisch glänzende, wasserunlösliche Schüppchen aus. Ausb. 120 mg (85%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1251 m, 1229 m, 1207 sst, 1178 m, 776, 750, 267 [Nujol].

Die metallisch glänzenden Schüppchen werden 4 h in 30 ml absol. DMF gerührt. Dabei ändert sich die Farbe der Verbindung von schwarz nach tiefgelb. Der feine, gelbe Niederschlag wird abzentrifugiert, mit Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 140 mg (63%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1647 sst, 1258, 1237, 1221, 1198 (alle sst), 778 sst [Nujol].

*Goldtetrathioquadrat*, (AuC<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (6): 0.10 g HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.25 mmol) werden in 10 ml Wasser gelöst. Anschließend wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung pH ca. 7 eingestellt (erkennbar am Farbumschlag von gelb nach orange). Nach Zugabe einer Lösung von 0.14 g K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (0.50 mmol) in 20 ml Wasser fällt sofort ein tieferer Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Beim Trocknen bilden sich metallisch-schwarzglänzende Blättchen. Ausb. 70 mg (73%). — IR (cm<sup>-1</sup>): 1285 st, b, 1235 sst, b, 760 m, 319 [KBr].

*Übergangsmetall-Tetrathioquadrat-Oligomere vom Typ Bis(tetraphenylarsonium)-tris(μ-tetrathioquadratato)dimetallat(II) (7a–d)*

*Allgemeine Darstellungsmethode*: 0.25 mmol (Ph<sub>4</sub>As)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>S<sub>4</sub> werden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe einer Suspension von 0.50 mmol des Metallsulfates in 15 ml Methanol fällt das gewünschte Produkt aus. Der Niederschlag wird nach ca. 24 h Rühren bei Raumtemp. abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Methanol und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und i.

Hochvak. getrocknet. Ausb. 80–90%. Nach dieser Methode wurden folgende Verbindungen dargestellt:

**7a**  $[Mn_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$  IR ( $cm^{-1}$ ): 1246 sh, 1238 sst, 1220 sst, 1192 sst, 788 st, 781 st, 237 m [Nujol].

**7b**  $[Fe_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$  IR ( $cm^{-1}$ ): 1244 st, 1224 sh, 1218 sst, 1188 sst, 790, 238 [Nujol].

**7c**  $[Co_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$  IR ( $cm^{-1}$ ): 1266 sh, 1247 st, 1220 st, 1189 st, 795, 260 [Nujol].

**7d**  $[Ni_2(C_4S_4)_3](Ph_4As)_2$  IR ( $cm^{-1}$ ): 1243 st, 1220 sst, 1189 st, 796 st, 241 [Nujol].

*Bis(tetraphenylarsonium)-tetrakis(tetrathioquadratato)tricuprat(II)·6H<sub>2</sub>O (9a)*: 0.10 g wasserfreies  $CuSO_4$  (0.64 mmol) werden unter Stickstoff fein zerrieben. Nach Aufschlännen mit 10 ml Methanol wird die farblose Suspension zu einer Suspension von 0.30 g  $(Ph_4As)_2C_4S_4$  (0.32 mmol) in 10 ml Methanol gegeben. Sofort erfolgt eine Farbveränderung nach hellbraun, später nach dunkelbraun. Die Mutterlauge entfärbt sich rasch; zugleich fällt ein flockiger Niederschlag aus. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der tiefrotbraune Festkörper abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser und  $CH_2Cl_2$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 110 mg (78%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1215 sst, 1186 st, 1157 m, 1148 sh, 795 st [Nujol].

*$[Cu_{11}(C_4S_4)_{12}](Ph_4As)_2·22H_2O$  (9b)*: 0.24 g  $(Ph_4As)_2C_4S_4$  (0.25 mmol) werden in 15 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe einer Lösung von 0.13 g  $CuSO_4·5H_2O$  (0.50 mmol) in 15 ml Methanol fällt sofort ein feiner, schwarzer Niederschlag aus. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wird der Festkörper abzentrifugiert, mehrmals mit Wasser, Methanol und  $CH_2Cl_2$  gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 55 mg (67%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1235 sst, b, 782 [Nujol].

*Kalium-triphenyl(tetrathioquadratato)germanat (10)*: 0.14 g  $K_2C_4S_4·H_2O$  (0.50 mmol) werden mit 0.38 g  $Ph_3GeBr^{31}$  (1.0 mmol) in 20 ml THF ca. 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei fällt ein seidiger, hellgelber Niederschlag aus. Er wird abzentrifugiert und verworfen. Die orangefarbene Mutterlauge wird auf ein Viertel ihres Volumens eingengt und mit Pentan ein ockergelber Festkörper ausgefällt, der abzentrifugiert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 60 mg (23%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1274 sst, 1235 sst, 1208 sst, 755 m [Nujol].

*Umsetzung von  $K_2C_4S_4$  mit Bis(biacetyldioximato)chloro(pyridin)cobalt(III)<sup>32</sup> zu Bis[bis(biacetyldioximato)(pyridin)cobalt]-tetrathioquadratrat (11)*: 0.14 g  $K_2C_4S_4·H_2O$  (0.50 mmol) werden mit 0.40 g des Cobaloxims (1.0 mmol) in 15 ml THF 3 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von hellgelb nach tiefbraun. Zugleich fällt ein tiefbrauner Niederschlag aus. Dieser wird abzentrifugiert, mit Wasser und THF gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 290 mg (63%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1264 st, 1240 st, 764 m [Nujol].

*Umsetzung von  $K_2C_4S_4$  mit Bis(biacetyldioximato)chloro(triphenylphosphan)cobalt(III)<sup>32</sup> zu Octakis(biacetyldioximato)(tetrathioquadratato)tetrakis(triphenylphosphan)dicalcobalt-dichlorid (12)*: 0.14 g  $K_2C_4S_4·H_2O$  (0.50 mmol) werden mit 0.49 g des Cobaloxims (1.0 mmol) in 15 ml THF gerührt. Bereits nach ca. 30 min bildet sich eine tiefbraune Suspension. Nach 24 h Rühren wird abzentrifugiert. Der Niederschlag wird verworfen. Die Mutterlauge wird eingengt und mit Pentan gefällt. Der braune, flockige Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 260 mg (42%). — IR ( $cm^{-1}$ ): 1266 m, 1236 st, 1224 sh, 742 st, 230 [Nujol].

*Tetrakis(tetraphenylarsonium)-tetrakis( $\mu$ -tetrathioquadratato)dimolybdat(II) (13)*: Eine Suspension von 60 mg  $Mo_2(OAc)_4$  (0.14 mmol) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird zu einer Lösung von

0.51 g  $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{C}_4\text{S}_4$  (0.54 mmol) in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die zunächst tiefgelbe Mischung geht beim Rühren nach ca. 48 h in eine tiefrotbraune Lösung über. Eine kleine Menge eines farblosen Niederschlages wird abzentrifugiert und verworfen. Aus der Mutterlauge kann mit Pentan ein tiefbraunes Öl gefällt werden. Nach Umfällen des Öls aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether fällt **13** als hellorangefarbener Festkörper an. Dieser wird mehrmals mit Ether, Wasser und Ethanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 260 mg (72%). — IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1275 sh, 1267 sst, 1246 m, 1227 sst, 777 st, 294 [Nujol].

**Kristallstrukturanalyse von 3:** Ein Kristall der Größe  $0.4 \cdot 0.1 \cdot 0.1$  mm wurde auf einem Nicolet-R3-Diffraktometer vermessen. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte mit dem SHELXTL-Programmsystem. Dabei wurden die Wasserstoffatome in berechnete Lagen eingesetzt und nicht verfeinert. Die Phenylgruppen wurden als regelmäßige Sechsecke behandelt. Die Meßtemperatur betrug etwa  $-90^\circ\text{C}$ , diese Temperatur wurde mit einem Thermoelement vor der Montage des Kristalls bei gleicher Einstellung der Kühlanlage gemessen.  $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{N}_2\text{NiS}_8 \cdot 2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ;  $M = 1494.4$ ; Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 934.9(9)$ ,  $b = 1517(2)$ ,  $c = 2573(2)$  pm;  $\beta = 109.8(1)^\circ$ ;  $V = 3.437(7)$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.44$  g·cm<sup>-3</sup> (bei  $-90^\circ\text{C}$ );  $d_{\text{exp}} = 1.42$  g·cm<sup>-3</sup> (bei  $25^\circ\text{C}$ );  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 15.2$  cm<sup>-1</sup> (die Absorption wurde korrigiert); 8697 Reflexe wurden gemessen, zu 2160 unabhängigen gemittelt, davon waren 1990 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ];  $\omega$ -Datensammlung,  $2\theta$ -Bereich  $4 - 35^\circ$ ; Scangeschwindigkeit  $4 - 30^\circ/\text{min}$  (Minimum bei  $I < 100$ , Maximum bei  $I > 3000$  [counts/s]); 195 Parameter verfeinert; beobachtete Reflexe/Parameter 10.2/1;  $R = 0.052$ ;  $R_w = 0.049$ ;  $w = 1/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2) \cdot (1 - \exp(-f \cdot (\sin\theta/\lambda)^2))$ ,  $g = 0.0004$ ,  $f = 5$ ; maximale Restelektronendichte  $0.5 \cdot 10^{-6}$  e·pm<sup>-3</sup>.

- <sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen über Tetrathioquadratato-Komplexe: <sup>1a)</sup> F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald, *Angew. Chem.* **91**, 499 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 463 (1979). — <sup>1b)</sup> P. G. Jones, G. M. Sheldrick, A. Fügner, F. Götzfried und W. Beck, *Chem. Ber.* **114**, 1413 (1981). — <sup>1c)</sup> I. Mitteilung: F. Götzfried, R. Grenz, G. Urban und W. Beck, *Chem. Ber.* **118**, 4179 (1985).
- <sup>2)</sup> R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, *Chem. Ber.* **109**, 2208 (1976).
- <sup>3)</sup> G. Seitz in R. West, *Oxocarbons*, S. 15ff., Academic Press, Inc., New York 1980.
- <sup>4)</sup> J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968); vgl. z. B. auch D. Coucouvanis, ebenda **26**, 301 (1979); G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse und E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **7**, 49 (1979).
- <sup>5)</sup> D. Coucouvanis und D. Piltingsrud, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5556 (1973); F. J. Hollander, M. Leitheiser und D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **16**, 1611, 1615 (1977); D. Coucouvanis in *Transition Metal Chemistry*, ed. A. Müller und E. Diemann, Verlag Chemie Weinheim 1981, und dort zit. Lit.; R. Mattes und H. Weber, *Chem. Ber.* **112**, 95 (1979); L. Golič, N. Bulc und W. Dietzsch, *Polyhedron* **2**, 1201 (1983).
- <sup>6)</sup> A. Gleizes und M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 3727 (1984).
- <sup>7)</sup> D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, C. Murphy, D. G. Holah, N. Sfarnas, A. Simopoulos und A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3350 (1981), und dort zit. Literatur.
- <sup>8)</sup> J. J. Maj, A. D. Rae und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4278 (1982), und dort zit. Lit.; P. Strauch, W. Dietzsch und E. Hoyer, *Z. Chem.* **23**, 448 (1983).
- <sup>9)</sup> B. K. Teo, F. Wudl, J. H. Marshall und A. Kruger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2349 (1977); B. K. Teo, F. Wudl, J. J. Hauser, A. Kruger, ebenda **99**, 4862 (1977).
- <sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und H. Bögge, *Angew. Chem.* **93**, 957 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 934 (1981); A. Müller und E. Diemann in *Transition Metal Chemistry*, ed. A. Müller und E. Diemann, Verlag Chemie, Weinheim 1981. — <sup>10b)</sup> Vgl. zusammenfassende Darstellung: S. Alvarez, R. Vicente und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6253 (1985).
- <sup>11)</sup> B. Olgemöller, L. Olgemöller und W. Beck, *Chem. Ber.* **114**, 2971 (1981).
- <sup>12)</sup> D. Coucouvanis, D. G. Holah und F. J. Hollander, *Inorg. Chem.* **14**, 2657 (1975).
- <sup>13)</sup> *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1–3, ed. J. S. Miller, Plenum Press, New York 1983.

- <sup>14</sup>) L. Bustos, M. A. Khan und D. G. Tuck, Can. J. Chem. **61**, 1146 (1983).
- <sup>15</sup>) R. J. Mureinik, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 1275 (1976); D. F. Steele und T. A. Stephenson, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **9**, 777 (1973); M. H. Chisholm und I. P. Rothwell, Prog. Inorg. Chem. **29**, 1 (1982); F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev. **4**, 27 (1975); F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. **11**, 225 (1978).
- <sup>16</sup>) L. Ricard, P. Karagiannidis und R. Weiss, Inorg. Chem. **12**, 2179 (1973).
- <sup>17</sup>) O. Simonsen und H. Tofilund, Inorg. Chem. **20**, 4044 (1981).
- <sup>18</sup>) D. Coucouvanis, N. C. Baenziger und S. M. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3875 (1973).
- <sup>19</sup>) O. Lindqvist, L. Sjölin, J. Sieler, G. Steimecke und E. Hoyer, Acta Chem. Scand., Ser. A **33**, 445 (1979).
- <sup>20</sup>) I. Sætofte, Acta Chem. Scand., Ser. A **30**, 157 (1976).
- <sup>21</sup>) A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Clegg und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **95**, 1030 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 1006 (1983).
- <sup>22</sup>) D. Coucouvanis, D. Swenson, N. C. Baenziger, D. G. Holah, A. Kostikas, A. Simopoulos und V. Petrouleas, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5721 (1976).
- <sup>23</sup>) G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, Chem. Ber. **112**, 990 (1979).
- <sup>24</sup>) R. D. Stephens, Inorg. Synth. **19**, 87 (1979).
- <sup>25</sup>) F. Carlati und L. Naldini, Gazz. Chim. Ital. **95**, 201 (1965).
- <sup>26</sup>) M. Levi Malvano, Atti R. Accad. Naz. Lincei **17**, 857 (1908).
- <sup>27</sup>) J. A. Osborn und G. Wilkinson, Inorg. Synth. **10**, 67 (1967).
- <sup>28</sup>) F. H. Brain und Ch. S. Gibson, J. Chem. Soc. **1939**, 762.
- <sup>29</sup>) U. Nagel, Chem. Ber. **115**, 1998 (1982).
- <sup>30</sup>) G. Booth und J. Chatt, J. Chem. Soc. **1965**, 3238.
- <sup>31</sup>) G. Bähr, H. O. Kalinowski und S. Pawlenko, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller). Bd. 13/6, S. 69, Thieme, Stuttgart 1978.
- <sup>32</sup>) G. N. Schrauzer, Inorg. Synth. **11**, 61 (1968).

[213/85]