

Toluol-3,4-dithiol und verwandte 1,2-Dithiolene als Chelatbildner für Metalle, 2. Mitt.*

Von

E. Gagliardi und A. Durst

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Graz

Mit 3 Abbildungen

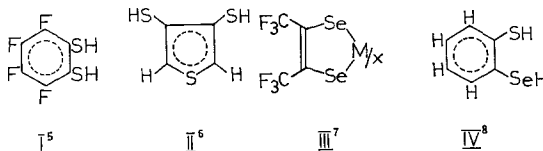
(Eingegangen am 23. April 1971)

Toluene-3,4-dithiol and Related 1,2-Dithiolenes as Chelating Agents for Metals, Part 2

A review of the newest publications is given. Metal-dithiolene complexes and related compounds react analogously to substituted ethylene systems with regard to the redox behaviour (one-electron-transition, formation of radical anions). This way of thinking is important for various reagents used in analytical chemistry. New anion complexes with toluene-3,4-dithiole as ligand and Sn, As, Sb or Bi as central ion are described.

Nach einem Überblick neuerer Arbeiten wird die Analogie der Dithiolen-Metallkomplexe und verwandter Verbindungen zu substituierten Äthylensystemen bezüglich des Redoxverhaltens (Einelektronenübergänge, Bildung von Radikalanionen) aufgezeigt. Auf die Bedeutung dieser Betrachtungsweise für zahlreiche Reagentien der analytischen Chemie wird hingewiesen. Schließlich erfolgt die Beschreibung neuer Anionenkomplexe mit Toluol-3,4-dithiol als Ligand und einem Hauptgruppennelement (Sn, As, Sb, Bi) als Zentralatom.

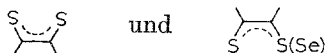
Zahlreiche Autoren beschreiben Metallkomplexe mit ungesättigten zweizähligen Schwefel-Donator-Liganden (zusammenfassende Arbeiten über dieses ausgedehnte Gebiet liegen vor¹⁻⁴). Auch werden laufend weitere Liganden dieser Art (z. B. I und II), sowie Vertreter der den Dithiolenen in ihren komplexbildenden Eigenschaften analogen Selenolene (III, IV) synthetisiert.



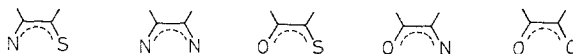
* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Die wohl charakteristischste Eigenschaft der Dithiolenkomplexe ist ihr reversibles Auftreten in Ladungsreihen $[ML_2]^0 \xrightleftharpoons{+e} [ML_2]^{1-} \xrightleftharpoons{+e} [ML_2]^{2-}$, wobei M ein Metall und L den Dithiolen-Liganden bedeutet. Für Species vom Typ $[ML_3]^x$ und $[ML_4]^z$ ($M = U$; $L = 1,2$ -Dicyanoäthylen-1,2-dithiol; vgl.⁹⁾ sowie für Mischligandenkomplexe der Koordinationszahl 5 und 6 wurden noch weiter ausgedehnte Ladungsreihen nachgewiesen². Es wäre sinnvoll, für diese Erscheinung den Ausdruck Isostöchie (Isostoichie*) zu prägen. Isostöche Species wären demnach z. B. Tetracyanoäthylen $[TCE]$, dessen beständiges Radikalanion $[TCE]^{1-}$ sowie das entsprechende Dianion $[TCE]^{2-}$. Man müßte allerdings von isostöchen chemischen Species und nicht von isostöchen chemischen Verbindungen sprechen, da sich der Begriff einmal auf die ungeladene chemische Verbindung bezieht, im anderen Fall jedoch auf Ionen, die stets entsprechender Gegenionen bedürfen**.

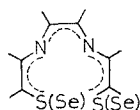
In nahezu allen Fällen wurde diese Erscheinung bisher bei Komplexen mit einem Übergangsmetall als Zentralatom beschrieben, so daß man den Eindruck gewinnen konnte, das Auftreten von Isostöchie sei eine Spezialität von Übergangsmetall-Chelaten mit bestimmten Liganden. Außer der Gruppierung



seien noch die Anordnungen



sowie „Brückensysteme“, z. B.

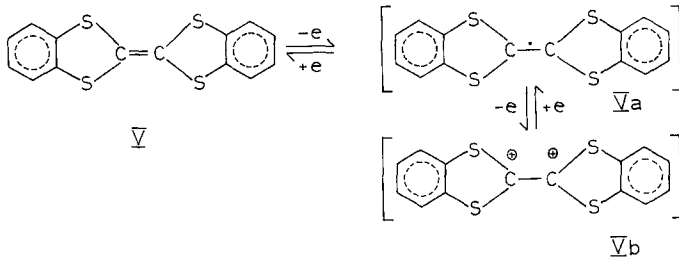


als mögliche Liganden isostöcher Systeme genannt². 1967 konnte Hoyer¹⁰ und seine Schule an Hand des Tl-Komplexes mit dem Stammliganden *cis*-Äthylen-1,2-dithiol (*EBT*) zeigen, daß bei einem Metall der Hauptgruppe eine durch Elektronendelokalisierung hervorgerufene Verschiebung des H-NMR-Signals nach niedrigeren Feldstärken (Ringstromeffekt) auftritt. Er fand eine reversible Reduktionsstufe des einfach negativ geladenen Tl-Bisdithiolatokomplexes [formal Tl(III) \rightarrow \rightarrow Tl(II)].

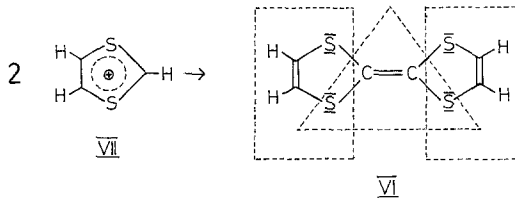
* isos = gleich; stoichos = Reihe.

** Bezüglich (durch unkompenzierte Ionen) elektrisch geladener Kristalle eines Ni-Dithiolenchelats, vgl. ³, u. zw. Ref. 9.

Etwas später bewies ein kanadisches Team¹¹ das Auftreten von Isostöchie bei den Komplexen von In mit *cis*-1,2-Dicyanäthylen-1,2-dithiol (*MNT*) und Toluol-3,4-dithiol (*TDT*), formal $\text{In(III)} \rightarrow \text{In(II)} \rightarrow \text{In(I)} \rightarrow \text{In(0)}$. Das Auftreten von Ladungsreihen bei Hauptgruppenelementen sowie früher diskutierte Formalismen¹² [Dithiolat-Dianion \rightarrow Radialion \rightarrow Di-thioketon (stabilisiert durch Komplexbildung)] führten uns zu der Ansicht, daß das Auftreten von Isostöchie bei Komplexen spezifisch von den Liganden abhängt. Selbstverständlich ist auch das zentrale Metallatom mit seinen Elektronen am delokalisierten Elektronensystem beteiligt („aromat. Charakter von Metallkomplexen“), sofern die Konfiguration dies zuläßt. Zn-, Cd- und Hg-Dithiolenkomplexe werden als tetraedrisch beschrieben¹³, dagegen sind sämtliche Bisligandenkomplexe der Übergangsmetalle quadratisch-ebenen. Das Auftreten von Isostöchie bedarf jedoch einer weiteren Erklärung, und diese ist nach unserer Ansicht im substituierten Äthylen-system zu suchen*. 1969 beschrieben *Hünig* et al.¹⁴ die organische Verbindung V, welche bei Oxydation in zwei Einelektronenstufen über das sehr stabile Radikalkation Va in das Dianion Vb übergeht.



1970 wurde die entsprechende Stammverbindung VI (Tetrathiafulvalen)

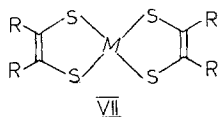


über das Hydrogensulfat des entsprechenden Dithioliumkations VII hergestellt¹⁵.

Verbindung VI beinhaltet schematisch drei *cis*-Äthylen-1,2-dithiol-Systeme, die durch punktierte Linien angezeigt sind. Die formale Ähn-

* Vgl. auch ³, Ref. 193.

lichkeit der organischen Verbindung mit den Dithiol-Metall-Komplexen VII ist offensichtlich; an Stelle des zentralen Äthylensystems befindet sich hier allerdings das Metallatom.

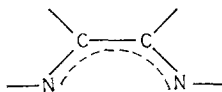


Die Zahl der elektrischen Ladungen des Komplexes ist ebenfalls durch diesen Formalismus erfaßbar. Angenommen, es reagiert ein Ion M^{2+} mit zwei Molekülen Dithiolen-dianion zum „normalen“ Bis-dithiolatokomplex $[ML_2]^z$, so ist dessen Gesamtladung $z = -2$. Denkt man sich nun ein (beide) Äthylensysteme des Metallkomplexes zum „Kation“ L^+ oxydiert, so wird die Gesamtladung $z = -1$ (Null). Zahlreiche solcher Komplexe der Ladungsstufen $z = -1$ und 0 wurden bereits präparativ dargestellt (z. B. mit Ni). Das Auftreten einer höheren Zahl von Isostöchen bei Trisligandenkomplexen ist dadurch ebenfalls zwanglos erklärbar (eine weitere Oxydation zu L^{++} muß auch bei manchen Bisligandenkomplexen angenommen werden). Der Substituenteneinfluß weist bei dergleichen Äthylensystemen dieselbe Richtung auf wie bei den Dithiolokomplexen. Während zur Ausbildung von positiven Oxydationsstufen Substituenten mit freien Elektronenpaaren und geringer Elektronegativität (alkyl- oder arylsubstituierter Stickstoff, S und Se im Fall der Selenolen-Komplexe) notwendig sind, vermindern zusätzliche elektronenanziehende Gruppierungen ($-M$ - und $-I$ -Effekt) diese Tendenz. Ein typisches Beispiel hierfür sind die Metallkomplexe von *cis*-1,2-Dicyanäthylen-1,2-dithiol (*MNT*). Sie sind bevorzugt in nichtoxydierter Form beständig und entsprechen damit etwa den Halogenäthylenen. Aus dem gleichen Grund konnte aus *MNT* kein Dicyandithioliumkation erhalten werden¹⁶.

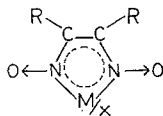
Extrem negative Substitution am Äthylensystem führt zur bevorzugten Ausbildung von Radikalanionen und Dianionen. So ist beim *TCE* das einfach negativ geladene Radikalanion stabiler als die ungeladene organische Verbindung, ein entsprechendes Dianion existiert ebenfalls^{17, 18}.

Das Auftreten von Isostöchie bei Metallkomplexen mit substituierten Äthylenen ist für die analytische Chemie insofern bedeutungsvoll, als diese sich zahlreicher organischer Reagentien bedient, in welchen ein solches 1,2-disubstituiertes Äthylensystem zu finden ist. Dieses tritt teils isoliert, teils in Konjugation mit Phenylsubstituenten, oft aber im Rahmen eines aromatischen Systems auf. Die Metallkomplexe von Liganden mit aromatischer Struktur zeigen keine prinzipiell anderen

Eigenschaften als jene von Liganden mit einem einfachen Äthylensystem, sie sind nur meist stabiler (erweiterte Resonanzmöglichkeit). Als Beispiele mögen die Komplexe von *EBT*, Diphenyläthylen-1,2-dithiol und Benzol-1,2-dithiol oder *TDT* dienen. Ähnlich verhält sich der stabile Fe-Komplex des (frei unbeständigen) Glyoxaldiimids zu den Fe-Komplexen von 2,2'-Bipyridin oder o-Phenanthrolin. Eine Erklärung hierfür ist die Stabilisierung durch Ausbildung eines delokalisierten Systems von 6 π -Elektronen in einem fünfgliedrigen Heterocyclus mit dem Metallatom. Ein sehr gutes Beispiel für ein N-disubstituiertes Äthylensystem im Rahmen von zwei aromatischen Ringen stellt die bekannte Ferroingruppierung dar, wie sie bei 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin und deren Substitutionsprodukten auftritt. Im Gegensatz zu den Dithiolen tritt diese in den „normalen“ Komplexen als Neutralligand auf, bei Reduktion mit Alkalimetallen (entsprechend der größeren Elektronegativität des Stickstoffs) formal als Ligand anion oder -dianion. Die Ladungsreihe $[\text{Cr}(\text{Bip})_3]^z$ (es existieren Komplexe mit $z = 0, \pm 1, \pm 2$ und ± 3) zeigt das deutlich¹⁹, vergleiche auch¹.



Ein weiteres Beispiel aus der analytischen Chemie stellen die Metallkomplexe der 1,2-Dioxime dar, welche als N-Oxide eines N-disubstituierten Äthylensystems aufgefaßt werden können. Auch hier sind ungewöhnliche Ladungsstufen (mit formal 3- oder 4-wertigem Ni) bekannt*.



Es ist demnach bei solchen Metallkomplexen Isostöchie zu erwarten, in denen ein organischer Ligand Substituenten mit freien Elektronenpaaren (N, S) in 1,2-Stellung trägt und zumindest eine Doppelbindung vorhanden ist. Zwei Doppelbindungen, wie beim Rubeanwasserstoff, würden bei Delokalisierung der π -Elektronen denselben Effekt bewirken. Desgleichen ist Isostöchie dann zu erwarten, wenn man sich ein oder beide C-Atome des Äthylensystems durch N ersetzt denkt (Azaisologie nach *Grimm*). Beispiele hierfür wären (Thio)-Carbazone und -Semicarbazone (z. B. Dithizon). Keine Isostöchie tritt auf, wenn eine „Aus-

* Hier ist allerdings Dehydrierung des Liganden (Ausweichreaktion) bei Oxydation möglich. Eine andere Formel bringen *A. E. Martell* und *M. Calvin*, Die Chemie der Metallchelateverbb., S. 386, Ref. 160.

weichreaktion“ des Liganden z. B. durch Abspaltung eines Protons leicht möglich ist²⁰.

Ob bei Hauptgruppenelementen als Zentralatom von Dithiolato-komplexen eine Stabilisierung ungewöhnlicher Ladungsstufen in demselben Maß eintritt wie bei Übergangsmetallen, kann nach den bisherigen Untersuchungen noch nicht entschieden werden. Trotz polarographischen Nachweises von Isostöchie¹¹ ist dies nicht unbedingt zu erwarten. Zumindest traten bei unseren präparativen Versuchen die Elemente stets in den „üblichen“ formalen Oxydationsstufen auf [Sn(IV), As(III), Sb(III, V), Bi(III)]. Über weitere Untersuchungen (u. a. mittels Polarographie) wird später berichtet werden.

Es ist uns gelungen, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Anionenkomplexen mit Toluol-3,4-dithiol (*TDT*) und 5- sowie 6-Methylchinoxalindithiol (*MeQDT*) als Liganden und Sn, As, Sb, Bi als Zentralatom zu entwickeln. Zu diesem Zweck wird das in wäßr. Lösung hergestellte Na-Salz des Anionenkomplexes bei einer bestimmten Alkalikonzentration mit einem geeigneten organischen Kation zum entsprechenden Salz umgesetzt. Dieses Verfahren ist zweifellos auch auf weitere Dithiole anwendbar, versagt jedoch bei weniger hydrophoben Liganden wie Rubeanwasserstoff und *MNT*.

So wurde erstmalig ein Sn-Dithiolato-Anionenkomplex mit 6 koordinierten S-Atomen dargestellt (über $[\text{Sn}(\text{TDT})_2]_n$ mit der Koordination S_6 sowie dessen Lewisbasen-Addukte mit der Koordination $\text{S}_4\text{—N}_2$; vgl. ²¹). Das von Hoyer²² synthetisierte Komplexion $[\text{Sb}(\text{EBT})_3]^{1-}$ mit formal fünfwertigem Sb konnte durch Herstellung der ebenfalls tiefvioletten $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As-}$ Salze des Anions $[\text{Sb}(\text{TDT})_3]^{1-}$ (Koordination S_6) bestätigt werden.

Der Sb-Trisligandenkomplex ist offenbar auch die chromophore Species des in unserer letzten Arbeit¹² beschriebenen Verfahrens zur photometrischen Bestimmung von Sb, zumindest wurden übereinstimmende Werte von $E_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ und $\epsilon = 4100 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ gefunden. Die von uns untersuchte, nicht kristallisierte gelbe Sb—*TDT*-Verbindung ist Stammsubstanz vieler gut definierter Salze mit dem komplexen Anion $[\text{Sb}(\text{TDT})_2]^{1-}$. Analoge Anionenkomplexe bilden As und Bi. Sämtliche Salze quartärer organischer Kationen mit diesen Komplexanionen sind gut kristallisiert; die meisten erweisen sich unter dem Polarisationsmikroskop als doppelbrechend, pleochroitisch und optisch zweiachsig mit schiefer Auslöschung zur Umgrenzung. Sie besitzen geringe mechanische Härte und einen definierten Schmelzpunkt. Auch in ihrer Löslichkeit nähern sich diese Komplexsalze dem Verhalten organischer Verbindungen. In wenig polaren Solventien liegen sie als Ionenpaare, in *DMF* oder CH_3NO_2 jedoch dissoziiert vor, wie Molekular-

gewichts- und Leitfähigkeitsmessungen zeigen. In H_2O sind sie praktisch unlöslich.

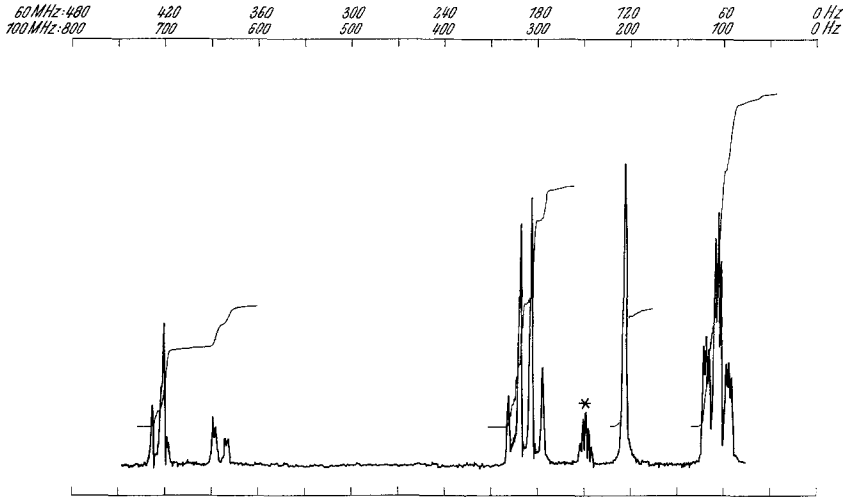


Abb. 1. Bistetraäthylammonium-trisdithiolatostannat(IV), NMR-Spektrum

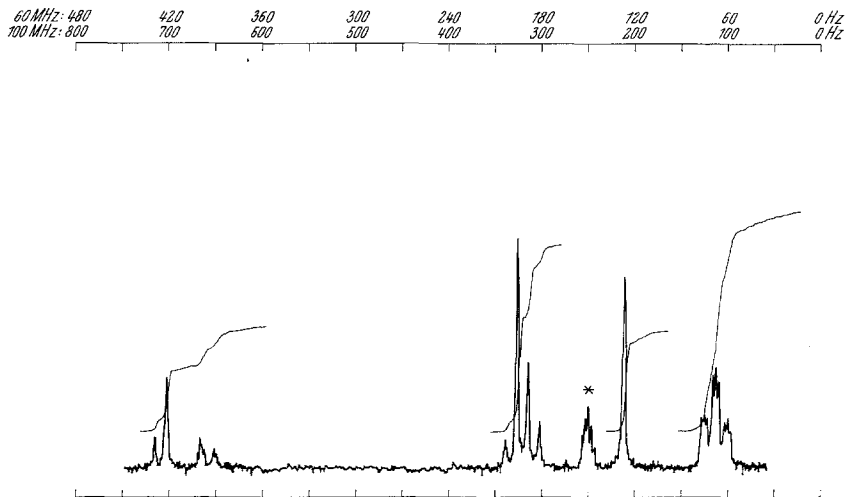


Abb. 2. Tetraäthylammonium-bisdithiolatoantimonat(III), NMR-Spektrum

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurden $10^{-3}m$ -Lösungen der $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ -Salze in CH_3NO_2 bei 25°C mit einem Metrohm-Konduktoskop E 365 B in Verbindung mit einer Leitfähigkeitstauchzelle EA 608 (geeicht mit KCl) gemessen. Für sämtliche Salze konnte die Dissoziation in die ent-

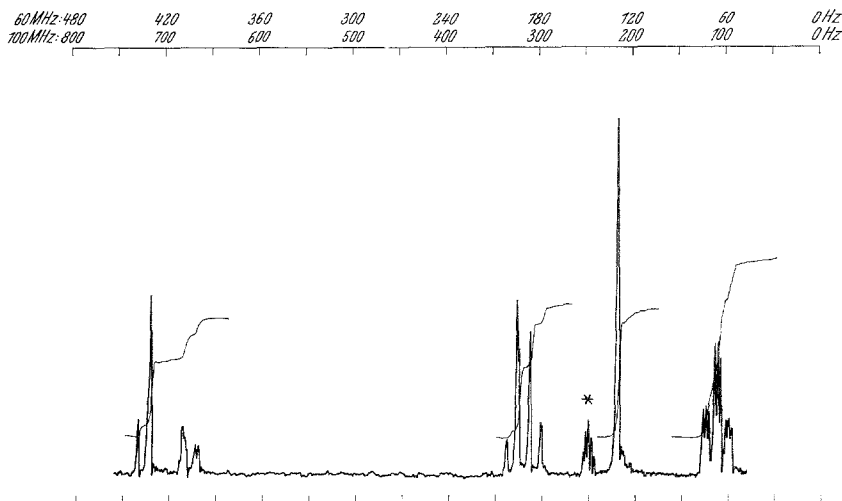


Abb. 3. Tetraäthylammonium-trisdithiolatoantimonat, NMR-Spektrum

sprechende Ionenzahl bewiesen werden (1 : 1, mit Ausnahme der Sn-Verbindung, welche einen 2 : 1-Elektrolyten darstellt).

Salz	Λ_c [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$]	Elektrolyt	NMR-Integral *		
			a	b	c
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{As}(\text{TDT})_2]$	84	1 : 1	12	6,0	(6)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Sb}(\text{TDT})_2]$	71	1 : 1	12	6,1	(6) [Abb. 2]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Sb}(\text{TDT})_3]$	93	1 : 1	12	8,8	(9) [Abb. 3]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Bi}(\text{TDT})_2]$	78	1 : 1	12	6,4	(6)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Sn}(\text{TDT})_3]$	166	2 : 1	24	8,7	(9) [Abb. 1]

* a = angenommener Wert für $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_4\text{N}$; b = gefundener Wert für $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$; c = theoretischer Wert für $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$.

Eine Bestätigung der angegebenen Formeln (siehe auch Exper. Teil) für die Komplexsalze konnten wir aus den Integralen der H-NMR-Signale erhalten. Hiezu erwies sich die für das chemische Verhalten von *TDT* belanglose Methylgruppe als günstig. Die Feinstruktur der Methylgruppe des Tetraäthylammoniumkations rührt von einer Koppelung mit dem Stickstoffkern her.

Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL 60-C-NMH-Gerät aufgenommen; Lösungsmittel war deuteriertes *DMSO*, als interner Standard diente der nicht deuterierte Anteil an *DMSO* (= 2,5 ppm downfield gegen *TMS*). Die IR-Messungen erfolgten mit einem Perkin-Elmer 421 Spektralphotometer.

Experimenteller Teil

Es wurden folgende Stammlösungen verwendet:

Lösung *A*: 0,1*m*-*TDT* in 2*n*-NaOH: 1,56 g H_2TDT werden in 100 ml wäbr. 2*n*-NaOH gelöst. Zur Bereitung der Lauge verwendet man von Sauerstoff befreites destill. H_2O . Die Haltbarkeit der Lösung beträgt einige Tage unter einem geeigneten Schutzgas (Freon).

Lösung *B*: 0,1*m*- $SbCl_3$ in 2*n*-HCl. Die Bestimmung von Sb erfolgte bromatometrisch.

Lösung *C*: 0,1*m*- $BiOCl$ in 2*n*-HCl. Die Metallbestimmung erfolgte komplexometrisch (Indikator: Xylenolorange).

Für eine präparative Darstellung aller Salze ist jedoch ein genaues Einhalten der angegebenen Konzentrationen nicht wesentlich.

$(C_2H_5)_4N[Sb(TDT)_2]$ Tetraäthylammonium-bis(toluoldithiolato)arsenat

Zu 40 ml Lösung *A* (= 4 mMol *TDT*) gibt man eine Lösung von 250 g (1 mMol = 197 mg) As_2O_3 in 40 ml 2*n*-NaOH. Anschließend wird so lange 2*n*-HCl zugetropft, bis sich der ausfallende Niederschlag gerade noch im Laugenüberschuß löst. Der pH-Wert beträgt nun etwa 11,5, welcher nicht überschritten werden soll, da sich sonst kein oder zu wenig Komplexsalz bildet. Man fällt mit 1,2 ml 25proz. wäbr. Tetraäthylammoniumhydroxid (2 mMol) unter Rühren, filtriert, wäscht mit H_2O und trocknet. Umkristallisiert wird aus siedendem *DMF*, eine zweite Kristallfraktion erhält man durch Behandeln der Mutterlauge mit CH_3OH . Ausbeute etwa 80%. Gut ausgebildete, hellgelbe Kristalle, Schmp. 205° C (u. Zers.; Gasentwicklung). Gut löslich in heißem *DMF*, *DMSO*, weniger gut in CH_3NO_2 , schlecht in CH_3OH , Äther, Kohlenwasserstoffen.

$C_{22}H_{32}AsNS_4$. Ber. C 51,4, H 6,24, N 2,73, S 25,0, As 14,6, *MG* 513.

Gef. C 50,7, H 6,10, N 2,78, S 25,5, As 14,8, *MG* 260.

$(C_6H_5)_4As[As(TDT)_2]$ Tetraphenylarsonium-bis(toluoldithiolato)arsenat

Die Herstellung wird analog der vorhin angegebenen Vorschrift durchgeführt, jedoch wird mit 830 g Tetraphenylarsoniumchlorid (*MG* 418) in möglichst wenig H_2O gefällt. Ein dem Chlorid äquivalenter Überschuß an NaOH erscheint sinnvoll. Ausb. etwa 80%. Schön ausgebildete, hellgelbe Kristalle, Schmp. 186—188° C, unter reversibler Orangefärbung; bei 275° C beginnende Zersetzung. Umkristallisation und Löslichkeitseigenschaften wie früher angegeben.

$C_{38}H_{32}As_2S_4$. Ber. C 59,4, H 4,19, S 16,5, As 19,6, *MG* 766.

Gef. C 59,2, H 4,29, S 16,5, As 19,8, *MG* 405.

IR (KBr): 1480 (w), 1445 (s), 1435 (s), 1100 (m), 1075 (w), 990 (w), 790 (w, sh), 730 (s), 680 (m) cm^{-1} .

$[HSb(TDT)_2]_2$ „Gelbes Antimondithiolat“

Schlecht definierte, amorphe Verbindung $[Sb_2(TDT)_3-H_2TDT\text{-Phase}]_2$, über deren Herstellung wir bereits berichteten¹². Die angegebenen Analysenwerte stammen (bis auf den Sb-Wert) von einer bei 0,1 Torr sublimierten Probe.

$C_{28}H_{26}S_8Sb_2$. Ber. C 38,9, H 3,01, S 29,7, Sb 28,3, *MG* 862.

Gef. C 39,7, H 3,04, S 29,4, Sb 28,3, *MG* 840.

IR (KBr): 1450 (s), 1250 (w), 1100 (w), 1020 (w), 790 (m) cm^{-1} .

$(C_2H_5)_4N[Sb(TDT)_2]$ Tetraäthylammonium-bis(toluoldithiolato)antimonat

20 ml (2 mMol) Lösung *B* werden unter Rühren mit 50 ml (5 mMol; theoret. 4mMol) Lösung *A* bei Raumtemp. versetzt. Der zunächst ausfallende Niederschlag löst sich im Überschuß von *A* wieder auf. Sollte dabei jedoch nicht alles gelöst werden, versetzt man mit 20 ml 2*n*-NaOH, wobei von ggf. noch verbleibenden geringen Niederschlagsmengen abfiltriert werden kann. Die klare gelbe Lösung wird unter weiterem Rühren mit 1,2 ml 25proz. Tetraäthylammoniumhydroxid (etwa 2 mMol) versetzt. Den nun ausfallenden gelblichweißen Niederschlag trennt man durch Filtration, wäscht mit H_2O und trocknet. Eine Extraktion des Produktes mit $CHCl_3$ ist infolge geringer Löslichkeit nicht empfehlenswert. Zur Umkristallisation ist heißes Aceton geeignet. Meist färbt sich das Produkt während der Aufarbeitung rötlich, was auf eine teilweise Bildung des Trisligandenkomplexes zurückzuführen ist. Man kristallisiert dann nochmals aus Aceton um. Ausb. etwa 80% d. Th. (bezogen auf Sb), Schmp. 170—173° C; leicht löslich in *DMF*, *DMSO*, weniger gut in Aceton, schlecht in $CHCl_3$, CH_3OH . An Stelle von Tetraäthylammoniumhydroxid kann auch das billige Chlorid als wäßr. Lösung verwendet werden, wobei man zweckmäßig eine zumindest äquivalente Menge NaOH zusetzt.

$C_{22}H_{32}NS_4Sb$. Ber. C 47,6, H 4,7, N 2,5, S 23,1, Sb 22,0, *MG* 554.

Gef. C 47,2, H 4,8, N 2,3, S 22,7, Sb 22,3, *MG* 338 (*DMF*).

 $(C_6H_5)_4P[Sb(TDT)_2]$ Tetraphenylphosphonium-bis(toluoldithiolato)antimonat

Wir verwendeten 50 ml Lösung *A* (5 mMol *TDT*) auf 10 ml Lösung *B* (1 mMol Sb), um ggf. einen ausreichenden Überschuß an *TDT* für die Bildung des Trisligandenkomplexes sicherzustellen. Es reichen jedoch auch 25 ml Lösung *A* + 25 ml 2*n*-NaOH aus. Lösung *B* wurde wie vorher mit Lösung *A* versetzt und anschließend mit 0,5 g (etwa 1 mMol) $(C_6H_5)_4P]Cl$ in 5 ml H_2O . Der nun ausfallende gelbe Niederschlag kann entweder abfiltriert oder mit $CHCl_3$ aufgenommen werden. Bei der Extraktion mit $CHCl_3$ wird mit Na_2SO_4 getrocknet, abdekantiert und das org. Solvens im Vak. abgedampft; der Rückstand, ein rotbraunes Öl, ergibt beim Versetzen mit CH_3OH Kristalle. Die rotbraune Farbe der $CHCl_3$ -Phase rührt von der teilweisen Bildung des Trisligandenkomplexes her, weshalb es angezeigt ist, die Lösung sofort zu verarbeiten. Zur Umkristallisation löst man in möglichst wenig $CHCl_3$ und versetzt mit dem 8 bis 10fachen Volumen Methanol. Gut ausgebildete, gelbe Kristalle, Schmp. 167—169° C, gut löslich in $CHCl_3$, *DMF*, *DMSO*, wenig in CH_3OH ; Ausb. etwa 70% d. Th. (bezogen auf Sb).

$C_{38}H_{32}PS_4Sb$. Ber. C 59,3, H 4,16, S 16,7, P 4,04, Sb 15,9, *MG* 769.

Gef. C 59,4, H 4,03, S 16,7, P 3,95, Sb 16,0, *MG* 340.

 $(C_6H_5)_4As[Sb(TDT)_2]$ Tetraphenylarsonium-bis(toluoldithiolato)antimonat

20 ml Lösung *B* (2 mMol Sb) werden mit 80 ml Lösung *A* (8 mMol *TDT*) und 40 ml 2*n*-NaOH versetzt. Nach Filtration der Trübung fällt man mit einer Lösung von 1 g Tetraphenylarsoniumchlorid in 40 ml H_2O . Anschließend Extraktion mit $CHCl_3$ führt bei längerem Stehen zu nennenswerter Bildung des roten Trisligandenkomplexes. Trocknen des Extraktes und Abdampfen des Lösungsmittels liefert beim Versetzen mit Aceton gelbe Kristalle (Ausb. 40%, bezogen auf Sb). Durch Einengen des Filtrates und Zugabe von CH_3OH kristallisiert der Trisligandenkomplex in tiefvioletten bis schwarzen Kristallen aus (Ausb. 8%). Eine bessere Ausbeute (über 60%

bezogen auf Sb) an Bisligandenkomplex und eine Einsparung an *TDT* erzielt man, wenn man von einem Molverhältnis 5 (Lösung A) : 2 (Lösung B) ausgeht, mit Tetraphenylarsoniumchlorid fällt, den Niederschlag filtriert, wäscht und trocknet. Umkristallisiert wird anschließend durch Lösen in möglichst wenig CHCl_3 bei Raumtemp. und Zusatz von 10 Volumteilen CH_3OH . An Stelle von CHCl_3 kann auch *DMF* verwendet werden.

Zu beachten ist, daß es auch bei Abwesenheit von überschüss. H_2TDT in der CHCl_3 - (bzw. *DMF*-)Lösung zur Bildung des Trisligandenkomplexes kommt und dieser wie das erwünschte Produkt in Methanol schwer löslich ist. Der Löslichkeitsunterschied der beiden Komplexe wäre in Aceton größer, jedoch führt die im Vergleich zu CH_3OH größere Löslichkeit des Bisligandenkomplexes in diesem Solvens zu Verlusten. Durch rasches Arbeiten und Vermeiden von Erwärmung kann jedoch die Entstehung des violetten Komplexes verhindert werden. Dunkelgelbe Kristalle, Schmp. 148—150° C, löslich in polaren organischen Solventien wie CHCl_3 , *DMF*, Pyridin, weniger gut in Aceton, schlecht in CH_3OH sowie Kohlenwasserstoffen.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{AsS}_4\text{Sb}$. Ber. C 56,1, H 3,94, S 15,7, As 9,2, Sb 15,0, *MG* 813.
Gef. C 56,3, H 4,08, S 15,8, As 8,9, Sb 14,9, *MG* 410.

IR (KBr): 1480 (w), 1445 (s), 1435 (s), 1100 (w), 1075 (w), 990 (w), 790 (w, sh), 730 (s), 680 (m) cm^{-1} .

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}[\text{Sb}(\text{TDT})_3]$ *Tetraphenylarsonium-tris(toluoldithiolato)antimonat*

20 ml Lösung B (2 mMol Sb) werden mit 40 ml Lösung A (4 mMol *TDT*) versetzt, anschließend mit einer Lösung von 1 g Tetraphenylarsoniumchlorid in 40 ml H_2O . Der so entstandene Niederschlag wird in CHCl_3 aufgenommen, mit Na_2SO_4 getrocknet und mit weiteren 6 mMol H_2TDT (etwa 940 mg) versetzt (Molverhältnis Sb/*TDT* = 1 : 5). Wir leiteten dann — in Anlehnung an die von Hoyer für den entsprechenden Komplex des Stammliganden *cis*-Äthylendithiol gegebene Vorschrift — 1 Stde. O_2 durch die CHCl_3 -Lösung.

Die tiefrote Lösung wird anschließend im Vak. eingedampft, der Rückstand 2mal mit Äther gewaschen und in möglichst wenig siedendem Aceton gelöst. Vom ausfallenden weißlichen Niederschlag wird abfiltriert. Dann bringt man durch Zufügen des zehnfachen Volumens an Methanol zur Kristallisation. Zur Reinigung des Produktes von weißen, nicht kristallisierenden Verunreinigungen unbekannter Konstitution wird nochmals in sied. Aceton gelöst und wie oben mit CH_3OH versetzt. 2—3malige Wiederholung dieser Operation führt zu einem analysenreinen Produkt; Ausb. ungefähr 40% d. Th. (bezogen auf Sb). Dunkelviolette, oft bis 0,5 cm lange Kristalle, Schmp. 186—188° C, leicht löslich in CHCl_3 , CH_3NO_2 , *DMF*, *DMSO*, Aceton; wenig löslich in CH_3OH und Äther.

$\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{AsS}_6\text{Sb}$. Ber. C 55,9, H 3,93, S 19,9, As 7,7, Sb 12,6, *MG* 967.
Gef. C 56,1, H 4,02, S 20,2, As 7,6, Sb 12,3, *MG* 520.

IR (KBr): 1480 (w), 1445 (s), 1435 (s), 1100 (w), 1075 (w), 990 (w), 790 (m, sh), 730 (m), 675 (m) cm^{-1} .

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Sb}(\text{TDT})_3]$ *Tetraäthylammonium-tris(toluoldithiolato)antimonat*

2 mMol frisch bereitetes Tetraäthylammoniumbisdithiolatoantimonat werden in wenig *DMF* gelöst und mit 900 mg H_2TDT (Überschuß; Molverhältnis Sb : *TDT* etwa 1 : 5) versetzt. In diese Lösung leiteten wir 1 Stde. O_2

ein. Nach 24 Stdn. wird das Lösungsmittel im Vak. vollständig entfernt und das zurückbleibende tiefviolette Öl 2mal mit Äther gewaschen, dann in CH_3CN gelöst, filtriert und mit dem 8fachen Volumen CH_3OH zur Kristallisation gebracht (wir versuchten verschiedene andere Lösungsmittel wie Aceton, *DMF*, Pyridin, CH_3NO_2 , konnten jedoch in keinem Fall Kristallisation erzielen). Es bereitet Schwierigkeiten, die Substanz von den begleitenden, amorphen Nebenprodukten zu reinigen. Zu diesem Zweck wiederholt man am besten den Kristallisationsvorgang in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ einige Male. Tiefviolette, gut ausgebildete Kristalle, Schmp. 145—147° C; leicht löslich in CH_3CN , *DMF* etc., wenig in CH_3OH und Äther.

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{NS}_6\text{Sb}$. Ber. C 48,7, H 5,3, N 2,0, S 26,9, Sb 17,1, *MG* 714.
Gef. C 48,1, H 5,2, N 2,2, S 26,7, Sb 17,4, *MG* 315.

$\text{Bi}_4(\text{TDT})_6$, „Wismutdithiolat“

Zur Herstellung der Stammsubstanz für die beschriebenen Anionenkomplexe versetzten wir 10 ml Lösung C (1 mMol Bi) in 100 ml 2*n*-HCl mit 50 ml Lösung A (5 mMol *TDT*; Überschuß). Es bildet sich ein rotbrauner Niederschlag. Die wäbr. Suspension wurde anschließend mit CHCl_3 geschüttelt, worauf sich der Niederschlag in der org. Phase verteilt, ohne vollständig gelöst zu werden. Filtration und wiederholtes Waschen mit CHCl_3 lieferte ein braunes, amorphes Pulver. Die Substanz ist im Hochvak. sublimierbar. Über ein Wismutdithiolat der Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{TDT})\text{Cl}$ wurde berichtet²³.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{Bi}_2\text{S}_6$. Ber. C 29,0, H 2,1, S 21,8, Bi 47,6, *MG* 517.
Gef. C 29,63, H 2,25, S 18,5, Bi 46,2, *MG* 1218 (in *DMF*)

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Bi}(\text{TDT})_2]$ Tetraäthylammonium-bis(toluoldithiolato)bismutat³

40 ml Lösung A (4 mMol *TDT*) werden mit 10 ml Lösung C (1 mMol Bi) unter Rühren versetzt. Der Überschuß an *TDT* ist angezeigt, da Bi(III) in alkal. Milieu nicht als Hydroxokomplex in Lösung gehalten werden kann und deshalb bei zu wenig *TDT* das Löslichkeitsprodukt von $\text{Bi}(\text{OH})_3$ überschritten wird. Im Gegensatz zu Sb neigt Bi nicht zur spontanen Bildung des Trisligandenkomplexes. Man erhält eine rotbraune wäbr. Lösung des Komplexes $[\text{Bi}(\text{TDT})_2]^{1-}$. Sollte sich der anfangs gebildete braune Niederschlag nicht vollständig gelöst haben, wird schwach erwärmt. Für die anschließende Fällung mit dem org. Kation ist jedoch Raumtemp. vorzuziehen. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung mit 0,9 ml (etwa 1,5 mMol) 25proz. wäbr. Tetraäthylammoniumhydroxid. Das durch anschließendes Filtrieren, Waschen mit H_2O und Trocknen erhaltene Rohprodukt wird mehrmals aus heißem Aceton umkristallisiert. Ausb. etwa 80%. Feine, hellrote Kristalle, Schmp. 198—200° C; bei 220° C beginnende Zersetzung (Gasentwicklung); leicht löslich in *DMF*, *DMSO*, CH_3CN und heißem Aceton, wenig löslich in CH_3OH und CHCl_3 . Die Lösungen sind je nach Konzentration gelb bis rotbraun gefärbt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{BiNS}_4$. Ber. S 40,8, H 4,95, N 2,16, S 19,8, Bi 32,3, *MG* 647.
Gef. S 40,5, H 4,90, N 2,13, S 19,7, Bi 32,2, *MG* 321.

$[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Bi}(\text{TDT})_2]$ Tetrabutylammonium-bis(toluoldithiolato)bismutat

Man versetzt 1 mMol der früher beschriebenen alkal. Lösung von $[\text{Bi}(\text{TDT})_2]^{1-}$ mit 1 mMol $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{OH}$ in 10 ml H_2O . Der entstandene

Niederschlag wird in CHCl_3 aufgenommen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend dampft man das Lösungsmittel im Vak. ab, wonach die Substanz als Öl vorliegt. Kristallisationsversuche wurden durchgeführt mit $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_6/n$ -Hexan, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ und Aceton/ CH_3OH . Aus letzterem erhielten wir nach einigen Tagen hellrote Kristalle. Leicht löslich in vielen org. Lösungsmitteln, Schmp. 101—103°C; Ausb. 40% (bezogen auf Bi).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{Bi}(\text{TDT})_2]$ *Tetraphenylphosphonium-bis(toluoldithiolato)bismutat*

Man versetzt 1 mMol der vorher beschriebenen Lösung von $[\text{Bi}(\text{TDT})_2]^{1-}$ mit 400 mg (etwa 1 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ in möglichst wenig H_2O , extrahiert den Niederschlag mit CHCl_3 , trocknet die Chloroformlösung mit Na_2SO_4 und dampft im Vak. bis auf wenige ml ein. Die konz. Lösung versetzt man mit 10 Volumteilen CH_3OH , worauf das Salz in dunkelroten Kristallen ausfällt. Die Substanz ist leicht löslich in vielen org. Solventien. Umkristallisiert wird bei Zimmertemp. in wenig CHCl_3 durch Versetzen mit CH_3OH unter Eiskühlung; Schmp. 166—169°C, Ausb. 84% (bezogen auf Bi).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{BiPS}_4$. Ber. C 53,2, H 3,74, S 14,9, P 3,62, Bi 24,4, *MG* 856.
Gef. C 52,7, H 3,55, S 15,1, P 3,90, Bi 24,2, *MG* 1099.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}[\text{Bi}(\text{TDT})_2]$ *Tetraphenylarsonium-bis(toluoldithiolato)bismutat*

Diese Verbindung wird analog der vorhin beschriebenen hergestellt. An Stelle von Methanol erwies sich jedoch Aceton für die Kristallisation als günstig. Mit zahlreichen anderen Lösungsmitteln konnten wir nur ein öliges Produkt erhalten. Am besten läßt man über Nacht auskristallisieren; Ausb. 70% d. Th. (bezogen auf Bi). Dunkelrote, gut ausgebildete Kristalle, leicht löslich in vielen org. Solventien; Schmp. 212—214°C. Bei 150—154°C tritt Umwandlung der Kristallform unter teilweisem Schmelzen und erneuter Kristallisation ein.

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{AsBiS}_4$ Ber. C 51,7, H 3,55, S 14,2, As 8,33, Bi 23,2, *MG* 900.
Gef. C 51,3, H 3,60, S 14,1, As 8,10, Bi 22,9, *MG* 833
(CHCl_3).

IR (KBr): 1480 (w), 1445 (s), 1435 (s), 1100 (m), 1070 (w), 990 (w), 790 (w, sh), 730 (s), 680 (m) cm^{-1} .

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Sn}(\text{TDT})_3]$

Bis(tetraäthylammonium)-tristoluoldithiolatostannat(IV)

Zur Herstellung dieses Salzes versetzten wir 736 mg (2 mMol) Ammoniumhexachlorostannat(IV) („Pinksalz“), gelöst in 20 ml H_2O , bei Raumtemp. mit 100 ml Lösung A (10 mMol). Der zunächst ausfallende zinnoberrote Niederschlag löst sich bei weiterem Zusatz von A wieder auf, wobei eine klare, fast farblose Lösung entsteht, aus der Tetraäthylammoniumhydroxid kein Komplexsalz ausfällt (offenbar $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ neben $[\text{TDT}]^{2-}$). Durch vorsichtige Zugabe von 2n-HCl wird der pH-Wert auf etwa 10 eingestellt. Diese nunmehr tiefgelbe Lösung wird unter Rühren mit 1,2 ml 25proz. wäßr. $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{OH}$ versetzt, der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit H_2O gewaschen und getrocknet. Anschließend kristallisiert man aus DMF bei 100°C um. Zur Erhöhung der Ausb. wird nach Abkühlen das 5fache Volumen Methanol zugesetzt.

Ausb. 90% d. Th. (bezogen auf Sn). Gut ausgebildete, schwefelgelbe Kristalle, Schmp. 215—218°C (u. Zers., Gasentwicklung), leicht löslich in

DMF, *DMSO*, mäßig in Aceton, CH_3NO_2 , Äthanol, Pyridin, wenig löslich in CH_3OH , *THF*. An Stelle von Tetraäthylammoniumhydroxid kann gegebenenfalls auch eine wäßr. Lösung des Chlorids verwendet werden.

$\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{S}_6\text{Sn}$. Ber. C 52,7, H 6,89, N 3,3, S 22,8, Sn 14,2, *MG* 841.
Gef. C 53,0, H 6,82, N 3,3, S 23,1, Sn 14,1, *MG* 372
(*DMF*).

IR (KBr): 1480 (s), 1450 (s), 1395 (m), 1250 (m), 1170 (m), 1100 (s), 1035 (w), 995 (w), 860 (w), 795 (m) cm^{-1} .

In zu diesen Verbindungen analoger Weise wurden noch hergestellt, aber nicht näher charakterisiert:

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sb} [\text{Sb} (\text{TDT})_2]$ *Tetraphenylstibonium-bis(toluoldithiolato)antimonat*.

Die Verbindung zeigte keine Tendenz zur Kristallisation. Ansonsten besteht wenig Unterschied zu den oben beschriebenen Produkten; eine spezielle Wechselwirkung zwischen Kation und Anion infolge des gleichen Zentralatoms tritt erwartungsgemäß nicht ein. Das zur Synthese verwendete Tetraphenylstiboniumbromid wird nach ²⁴ hergestellt.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{Sb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2)_2]$ *Tetraäthylammonium-5(6)-methylchinoxalin-bis(toluoldithiolato)antimonat*

Hergestellt aus 5(6)-Methylchinoxalindithiol in 2*n*-NaOH. Gelbe Kristalle aus CHCl_3 .

Ergänzung: Vor kurzem fanden wir eine bequeme Methode zur Herstellung des „roten“ $[\text{Sb}(\text{TDT})_3]^{1-}$ -Komplexes. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ („Schlippe-sches Salz“, aus „ Sb_2S_5 “ + 3 Na_2S (über die Nichtexistenz von Sb_2S_5 vgl. ²⁵), löst sich in *DMF* mit blauer bis brauner Farbe. Auf Zusatz von H_2TDT tritt sofort die dunkelrote Farbe des Trisligandenkomplexes auf. Zugabe einer wäßr. Lösung des quartären org. Kations liefert das entsprechende Produkt.

Kaliumhexahydroxoantimonat(V) in 2*n*-NaOH liefert hingegen keinen Dithiolatokomplex.

Literatur

¹ F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 670, 704. Weinheim: Verlag Chemie. 1967.

² J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968); R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.* **12**, 295 (1970).

³ E. Hoyer, W. Dietzsch und W. Schroth, *Z. Chem.* **11**, 41 (1971).

⁴ A. Davison, R. Holm, R. E. Benson und W. Mahler, *Inorg. Synth.* **X**, 8 (1967).

⁵ A. Callaghan, A. J. Layton und R. S. Nyholm, *Chem. Commun.* **1969**, 399.

⁶ S. Gronowitz und P. Moses, *Acta Chim. Scand.* **16**, 105 (1962).

⁷ A. Davison und E. T. Shawl, *Chem. Commun.* **1967**, 670.

⁸ C. G. Pierpont, B. J. Corden und R. Eisenberg, *Chem. Commun.* **1969**, 401.

⁹ W. Dietzsch und E. Hoyer, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **5**, 635 (1969).

¹⁰ E. Hoyer, W. Dietzsch, H. Müller, A. Zschunke und W. Schroth, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **3**, 457 (1967).

- ¹¹ *F. W. Einstein, G. Hunter, D. G. Turk und M. K. Yang*, Chem. Commun. **1968**, 423.
- ¹² *E. Gagliardi und A. Durst*, Mh. Chem. **102**, 308 (1971).
- ¹³ *W. H. Mills und R. E. D. Clark*, J. Chem. Soc. [London] **1936**, 175.
- ¹⁴ *S. Hünig, H. Schlaw, G. Kiesslick und D. Schenkow*, Tetrahedron Letters, **1969**, 2271.
- ¹⁵ *F. Wudl, G. M. Smith und E. J. Huftnagel*, Chem. Commun. **1970**, 1453.
- ¹⁶ *E. Klingsberg*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 520 (1964).
- ¹⁷ *R. W. Hoffmann*, Angew. Chem. **80**, 823 (1968).
- ¹⁸ *N. Wiberg*, Angew. Chem. **80**, 809 (1968).
- ¹⁹ *S. Hertzog, U. Grimm und W. Waicenbauer*, Z. Chem. **7**, 356 (1967).
- ²⁰ *W. Seidel*, Z. Chem. **7**, 462 (1967).
- ²¹ *R. C. Poller*, Proc. Chem. Soc. **1963**, 312; J. Chem. Soc. [London] **1966**, 958; vgl. auch *R. C. Poller, J. N. R. Ruddick und J. A. Spillman*, Chem. Commun. **1970**, 680.
- ²² *E. Hoyer, W. Dietzsch, H. Hennig und W. Schroth*, Chem. Ber. **102**, 603 (1969).
- ²³ *P. Powell*, J. Chem. Soc. [London] **1968**, 2588.
- ²⁴ *J. Chatt und F. Mann*, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 1192.
- ²⁵ *T. Birchall und B. Della Valle*, Chem. Commun. **1970**, 675.