

Mit der Synthese von (9) und (10) ist es unseres Wissens erstmals gelungen, die nur durch Säuren katalysierte Cyclodimerisierung über Vinylkationen auf ein Acetylen zu übertragen, bei welchem eine Isomerisierung zu Allenenstrukturen nicht möglich ist.

Eingegangen am 21. August 1970,
ergänzt am 14. September 1970 [Z 270]

[*] Priv.-Doz. K. Griesbaum, Dipl.-Chem. Z. Rehman
Engler-Bunte-Institut für Mineralöl- und Kohleforschung
der Universität
Dr. U.-I. Záhorský
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, unterstützt.

[2] K. Griesbaum u. Z. Rehman, J. Amer. chem. Soc. 92, 1416 (1970).

[3] K. Griesbaum, W. Naegele u. G. G. Wanless, J. Amer. chem. Soc. 87, 3151 (1965).

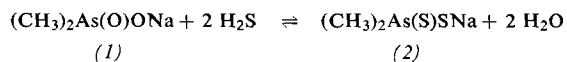
[4] Diese Umlagerung wurde inzwischen auch an einem durch Solvolyse erzeugten Vinylkation der Struktur (2) beobachtet: H. Martinez, M. Hanack, R. H. Summerville, P. v. R. Schleyer u. P. Stang, Angew. Chem. 82, 323 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 302 (1970).

Natrium-Dimethyldithioarsinat, ein neuer Komplexbildner

Von Malte Förster, Herwig Hertel und Wilhelm Kuchen [*]

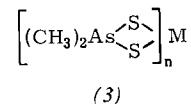
Im Gegensatz zu den eingehend untersuchten Metallkomplexen $[R_2PS_2]_nM$ der Dithiophosphinsäuren sind entsprechende Verbindungen der Dithioarsinsäuren, soweit wir fanden, bislang nicht beschrieben worden.

Es gelang uns, durch mehrstündigiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende äthanolische Lösung von



Natrium-Dimethyldithioarsinat (1) Natrium-Dimethyldithioarsinat (2) herzustellen und als Dihydrat in Form gut haltbarer, farbloser Kristalle, $F_p = 181\text{--}182^\circ C$, mit praktisch quantitativer Ausbeute zu isolieren.

Die Verbindung gibt in Wasser-Äthanol mit zahlreichen Metallionen Komplexe des Typs (3), die zum Teil intensiv farbig sind.



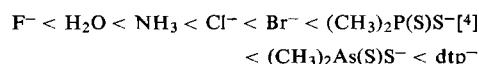
$(3), M$	Farbe	F_p ($^\circ C$)	Magnet. Moment (B.M.)
Cr(III)	dunkelblau	223–225 (Zers.)	3.90 (298 $^\circ K$)
Ni(II)	braunviolett	145–146 (Zers.)	diamagnetisch
Co(II)	grün	Zers. ab 200	4.40 (298 $^\circ K$)
Zn(II)	farblos	Zers. ab 200	—
Cd(II)	farblos	Zers. ab 200	—

Die Komplexe sind in Wasser unlöslich. In Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform oder Methylenchlorid lösen sich lediglich der oktaedrische Cr(III)- und der planare Ni(II)-Komplex. Osmometrischen Messungen zufolge liegt der Cr(III)-Komplex in Chloroform monomer vor. Das für den Co(II)-Komplex gefundene magnetische Moment entspricht einer tetraedrischen Koordination des Metalls, wie sie auch für die Zn(II)- und Cd(II)-Komplexe zu erwarten ist. Die Unlöslichkeit der tetraedrischen Komplexe führen wir auf eine Assoziation über Ligandenbrücken zurück, wie sie bei analogen Dithiophosphinato-Komplexen nachgewiesen wurde^[1] und die nach Modellbetrachtung bei den Arsinato-Komplexen in gesteigertem Maße auftreten sollte^[2].

Aus dem Elektronenspektrum des Cr(III)-Komplexes ergeben sich die Ligandenfeldparameter $\Delta = 13740 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta = 0.455 \text{ cm}^{-1}$ ($B_0 = 918 \text{ cm}^{-1}$). Mithin ist der Ligand $(CH_3)_2As(S)S^-$ in der spektrochemischen Serie gemäß



einzzuordnen, während er in der nephelauxetischen Reihe folgende Position einnimmt:



Eingegangen am 21. August 1970 [Z 269]

[*] cand. chem. M. Förster, Dr. H. Hertel und Prof. W. Kuchen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
4 Düsseldorf, Ulenbergstr. 127/129

[1] M. Calligaris, G. Nardin u. A. Ripamonti, J. chem. Soc. (A) (London) 1970, 714.

[2] Vgl. a) H. Hertel, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1967; b) W. Kuchen u. H. Hertel, Chem. Ber. 101, 1991 (1968).

[3] $dtp^- = (C_2H_5O)_2P(S)S^-$

[4] Für $[(CH_3)_2P(S)S]_3Cr$ wurden $\Delta = 13700 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta = 0.473$ ermittelt. K. Diemert, H. Hertel u. W. Kuchen, unveröffentlicht.