

ist durch die besondere Stabilität einfacher tetraedrischer Spezies MX_4^- ($\text{X} = \text{S}$ oder O) gekennzeichnet. Während Thioanionen etwa von As^{V} , Sb^{V} , Mo^{VI} und W^{VI} bisher nur in ihrer monomeren Orthoform nachgewiesen wurden, konnten auf dem Gebiet der Thiogermanate(IV) und -stannate(IV) in den letzten Jahren diskrete Ionen unterschiedlicher Stöchiometrie und verschiedenen Kondensationsgrades isoliert und charakterisiert werden: $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$ und $\text{Sn}_2\text{S}_6^{4-}$ ^[1], $(\text{GeS}_3^{2-})_n$ und $(\text{SnS}_3^{2-})_n$ ^[2], $\text{Ge}_2\text{S}_7^{4-}$ und $\text{Sn}_2\text{S}_7^{4-}$ ^[3], $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ ^[4], $\text{Sn}_3\text{S}_8^{4-}$ ^[5].

Es ist uns nun gelungen, ein neues Thiotannat darzustellen und durch Röntgen-Strukturanalyse zu charakterisieren, das isolierte Polyanionen der Zusammensetzung $\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}^{8-}$ enthält.

Zur Darstellung werden 7.5 g CsOH in 30 ml H_2O unter N_2 gelöst. In die Hälfte der Lösung wird H_2S bis zur Sättigung eingeleitet. Nach Filtration und Vereinigung mit dem Rest der Lösung werden unter Luftausschluß bei Siedehitze portionsweise 6 g SnS_2 zugegeben. Nach 1 h Röhren und Abfiltrieren wird das farblose $\text{Cs}_8\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ im N_2 -Strom zur Kristallisation gebracht (monoklin, $\text{C}2/\text{c}$; $a = 15.909$, $b = 21.256$, $c = 18.557 \text{ \AA}$; $\beta = 91.71^\circ$; $d_{\text{exp}} = 3.31$, $d_{\text{ber}} = 3.377 \text{ g/cm}^3$; $Z = 4$).

Das Thio-oxo-anion (Abb. 1) hat idealisierte T_4 -Symmetrie und kann als Anordnung von zehn eckenverknüpften SnS_4 -Tetraedern beschrieben werden; die zwischen diesen Tetraedern befindlichen vier Oktaederlücken sind mit Sauerstoffatomen besetzt. Nur die vier äußeren SnS_4 -Tetraeder sind regelmäßig und wenig verzerrt (endständige Bindungen mit schwachen π -Anteilen: 2.340 Å, Brückenbindungen 2.403...2.441 Å), während für die sechs inneren Sn-Atome die Koordinationszahl durch Bindungen (in Abb. 1 oben schwarz eingezeichnet, 2.047...2.095 Å) zu den eingelagerten O-Atomen auf 6 erhöht ist. In den so entstehenden stark verzerrten SnO_2S_4 -Oktaedern betragen die Sn—S-Abstände zwischen 2.448 und 2.665 Å.

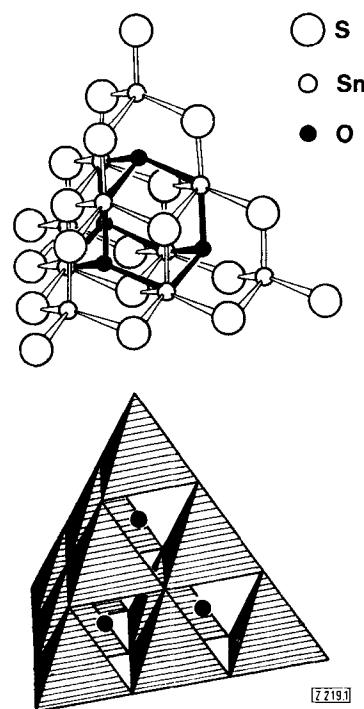


Abb. 1. $\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}^{8-}$ -Ion in zwei verschiedenen Darstellungen.

Wichtigste Frequenzen der Schwingungsspektren im Bereich der Valenz- und Gerüstschwingungen: IR: 150, 260, 281, 320, 346, 360 cm^{-1} ; Raman: 193, 327, 336, 357, 385 cm^{-1} . $\text{Sn}_{10}\text{O}_4\text{S}_{20}^{8-}$, das auch in Lösung stabil ist, stellt das größte bisher bekannte Thioanion dar und ist ein neuer, auch in

der Chemie der Oxoanionen unbekannter Isopolyanionentyp.

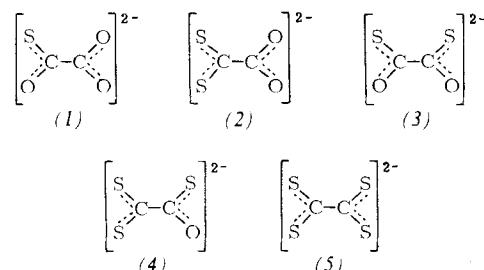
Eingegangen am 24. März 1975 [Z 219]

- [1] B. Krebs, S. Pohl u. W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. 393, 241 (1972).
- [2] J. Olivier-Fourcade, E. Philippot, M. Ribes u. M. Maurin, Rev. Chim. Miner. 9, 757 (1972); J. Fenner u. D. Mootz, Naturwissenschaften 61, 127 (1974); W. Schiwy, C. Blutau, D. Gähthe u. B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 412, 1 (1975).
- [3] B. Krebs u. W. Schiwy, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 63 (1973); J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, F. Vermot-Gaud-Daniel, M. Ribes, E. Philippot u. M. Maurin, Rev. Chim. Miner. 11, 13 (1974).
- [4] B. Krebs u. S. Pohl, Z. Naturforsch. 26b, 853 (1971); E. Philippot, M. Ribes u. O. Lindqvist, Rev. Chim. Miner. 8, 477 (1971).
- [5] J. C. Jumas, E. Philippot u. M. Maurin, J. Solid State Chem., im Druck.

Alkalimetallsalze der Monothio-, 1,1-Dithio- und 1,1,2-Trithiooxalsäure

Von Wolfgang Stork und Rainer Mattes^[*]

Von den fünf möglichen Thioderivaten des Oxalat-Ions, Monothiooxalat (1), 1,1-Dithiooxalat (2), 1,2-Dithiooxalat (3), Trithiooxalat (4) und Tetrathiooxalat (5), war bisher lediglich das Anion (3) bekannt^[1].



Von (3) liegen auch schwingungsspektroskopische^[2] und strukturelle^[3] Untersuchungen sowie Arbeiten über das komplexchemische Verhalten^[4] vor. Wir konnten jetzt die Ionen (1), (2) und (4) in Form der Kaliumsalze, von (1) und (2) auch die Cäsiumsalze isolieren.

Vor allem interessierte uns die Frage, welche Konformation diese Anionen in Lösung und im festen Zustand besitzen. Bekanntlich hat das Oxalat-Ion in Lösung $\text{D}_{2\text{d}}$ -Symmetrie, im festen Zustand aber näherungsweise $\text{D}_{2\text{h}}$ -Symmetrie^[5]; hingegen liegt das Anion (3) in Lösung und im festen Zustand in einer *gauche*-Konformation (C_2 -Symmetrie) vor^[2, 3]. Für (1) und (4) sind als Grenzformen mit C_s -Symmetrie eine coplanare oder eine orthogonale Anordnung der beiden (Thio-)Carboxygruppen denkbar; die entsprechenden Konformationen von (2) besitzen die höhere $\text{C}_{2\text{v}}$ -Symmetrie. Von Interesse sind ferner die Bindungsverhältnisse und die Ladungsverteilung in diesen Anionen sowie besonders ihr Koordinationsverhalten gegenüber Metall-Ionen und anderen koordinativ ungesättigten Verbindungen. Als einfache, relativ symmetrische Verbindungen sind sie auch ästhetisch nicht ohne Reiz.

Zur Darstellung von (1) gingen wir vom K-Salz des Oxalsäure-monophenylesters aus, das wir in Äthanol mit KHS versetzten. Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser erhielten wir $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als dünne, farblose Blättchen. – Das K-Salz von (2) stellten wir wie folgt her: Trichloressigsäure wurde mit der doppelten Menge K_2S , gelöst in Äthanol, umgesetzt. Der dabei gebildete Niederschlag wurde mit Methanol zur Abtrennung von KCl digeriert, das $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

[*] Prof. Dr. R. Mattes und Dipl.-Chem. W. Stork
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9 11

durch Zusatz von Äther ausgefällt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert (gelbe Prismen). – Das K-Salz von (4) erhielten wir durch Umsetzung von Trichloressigsäure-phenylester mit KHS in Methanol bei 50°C. $K_2C_2OS_3$ kristallisiert in tiefgelben Prismen. Daneben werden zwei Modifikationen von $K_2C_2OS_3 \cdot KCl \cdot H_2O$ gefunden. – Alle Operationen wurden unter Schutzgas ausgeführt.

Tabelle 1. Schwingungsspektren der Kalium-thiooxalate mit den Anionen (1), (2) und (4).

IR	$K_2C_2O_3S \cdot H_2O$ Raman	$K_2C_2O_2S_2 \cdot (1,1)$ IR	$K_2C_2O_2S_2 \cdot (1,1)$ Raman	IR	$K_2C_2OS_3^+$ Raman	Zuordnung
1603 sst	1605 (0.5)	1575 sst				$\nu_{as}CO_2$
1531 } sst	1540 (8) }					ν_{CO}
1517 } sst	1516 (10) }			1510 sst	1510 (0.5)	$\nu_s CO_2$
1370 st	1376 (5)	1380 sst	1382 (1)	1024 sst	1020 (1.5)	$\nu_{as}CS_2$
1040 st	1047 (9)	1030 sst	1030 (0.5)	1123 st	1130 (10)	ν_{CC}
825 m	825 (2.5)		1017 (4.5)	833 sst	832 (1.5)	ν_{CS}
785 m	796 (3)	765 st	767 (4.5)	600 m	602 (9)	$\nu_{as}CS_2$
620 m	620 (1)	471 s	476 (10)	550 s	554 (3.5)	{ weitere Banden }
560 m	555 (10)			438 m	438 (9.5)	
	432 (1.5)					
375 m	375 (1)					

Tabelle 1 enthält die Schwingungsfrequenzen der Anionen (1), (2) und (4). Ohne Kenntnis der Konformationen oder Zuhilfenahme von Modellrechnungen ist eine Zuordnung nur im Valenzschwingungsbereich möglich. Raman-spektroskopische Untersuchungen in wässrigen Lösungen zeigen an, daß im festen und gelösten Zustand die Anionen (1), (2) und (4) in derselben Konformation vorliegen. Strukturelle Untersuchungen zur Ermittlung der Konformation sind im Gange.

Eingegangen am 17. März 1975 [Z 220]

- [1] H. O. Jones u. H. S. Tasker, J. Chem. Soc. 95, 1904 (1909).
[2] R. Mattes u. W. Stork, noch unveröffentlicht.
[3] R. Mattes, W. Meschede u. W. Stork, Chem. Ber. 108, 1 (1975).
[4] F. J. Hollander u. D. Coucouvanis, Inorg. Chem. 13, 2381 (1974); zit. Lit.
[5] G. M. Begun u. H. W. Fletcher, Spectrochim. Acta 19, 1353 (1963).

Bildungsweise von Triphenylverdazyl aus Triphenylverdazylum-Salzen oder aus Triphenylformazan

Von E. A. Ponomareva, P. V. Tarassenko und G. F. Dvorko^[*]

Das aus Triphenylformazan (6), Formaldehyd und HBr gebildete 1,3,5-Triphenylverdazylumbromid (1) wird von NaOH und CH_2O quantitativ in das Radikal 1,3,5-Triphenylverdazyl (5) überführt. Der Reaktionsmechanismus ist bisher nicht bekannt^[1]. Wir berichten hier über Versuche, die Teilschritte dieser und ähnlicher Reaktionen aufzuklären.

Wir haben gefunden, daß (1) ohne CH_2O -Zusatz im O_2 - oder N_2 -Strom mit der äquimolaren Menge NaOH zu zwei Dritteln in (5) und zu einem Drittel in 5-Formyl-1,3,5-triphenylformazan (3) übergeht. Ein NaOH-Überschuß ändert die Radikal-Ausbeute nicht, statt (3) erhält man aber (6) [in derselben Ausbeute wie (3) in obiger Reaktion]. Bei der Oxidation von (5) durch Luftsauerstoff entsteht der Aldehyd (3); er wird von NaOH schnell und quantitativ in (6) und Formiat zerlegt^[2]. In unserem Fall wird (5) nicht zu (3) oxidiert. Die Versuche wurden in DMF (oder CH_3CN/H_2O (4:1 v/v)

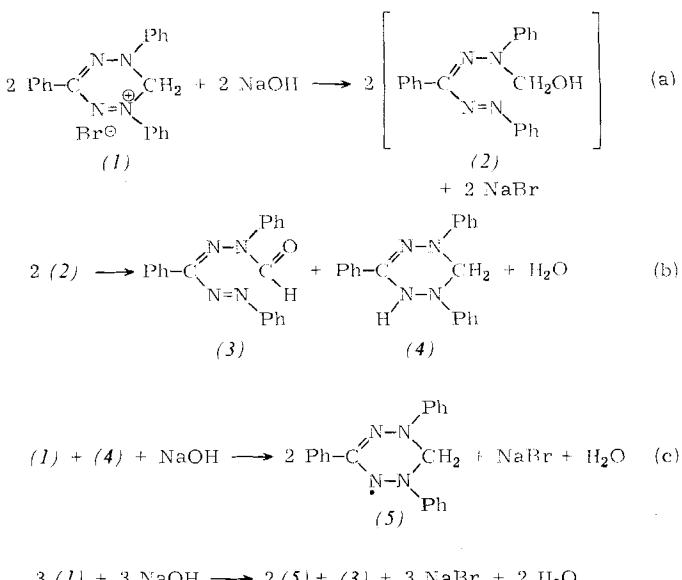
[*] Doz. E. A. Ponomareva [+], Dipl.-Chem. P. V. Tarassenko und Dr. G. F. Dvorko
Chemische Fakultät des Kiewer Polytechnischen Instituts
Kiew 56 (UdSSR)

[+] Korrespondenzautor.

durchgeführt; die Konzentration von (5) wurde spektroskopisch kontrolliert ($\lambda_{max} = 720$ nm, $\log \epsilon = 3.63$).

Daß sich zwei mol (5) und ein mol (3) aus drei mol (1) und drei mol NaOH bilden, ist durch die Reaktionsschritte (a), (b) und (c) zu erklären.

Als Beweis für Reaktion (a) dient die Tatsache, daß (1) mit Natriumphenolat praktisch quantitativ 5-Phenoxy-methyl-



1,3,5-triphenylformazan bildet; $Fp = 97^\circ\text{C}$ (Zers.), UV (Dioxan): $\lambda = 236$ nm ($\epsilon = 29\,300$) und 343 (19400); 60-MHz- ^1H -NMR ($CCl_2=CCl_2$): $\delta = 2.95$ (d, 2 H, $N-CH_2-O$).

Als Bestätigung für die vorgeschlagene Reaktion (b) werten wir den Befund, daß Alkoholate – in den entsprechenden Alkoholen oder auch in DMF gelöst – an der Luft oder im N_2 -Strom (1) quantitativ in (5) überführen. Die Reaktion verläuft anscheinend über 5-Alkoxy-methyl-1,3,5-triphenylformazan, das dann schnell in Leukoverdazyl (4) und eine Carbonylverbindung zerfällt.

Reaktion (c) ist die Umkehrung der Disproportionierung von (5) in Gegenwart von Säure^[1]. Kinetische Versuche in 75proz. wässrigem CH_3CN zeigen, daß sich das Salz (1) mit NaOH in einer S_N2 -Reaktion umsetzt. Da Reaktion (a) geschwindigkeitsbestimmend ist, so vermag das in Reaktion (b) gebildete Leukoverdazyl (4) mit (1) quantitativ zu reagieren, was die Bildung von (5) und (3) im Verhältnis 2:1 ermöglicht.

Diese Ergebnisse gestalten es nun, die quantitative Bildung von (5) bei der Reaktion von (6) oder (1) mit CH_2O und NaOH zu erklären. Wesentlich ist die zyklische Umsetzung des 5-Formylformazans (3). Bei NaOH- und CH_2O -Über-