

- [1] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 11, 356 (1978).  
 [2] J. V. Bencic, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 8, 7 (1969); 9, 351 (1970).  
 [3] Kristalldaten: Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a=8.751(3)$ ,  $b=11.217(3)$ ,  $c=17.938(4)$  Å,  $\beta=90.92(2)^\circ$ ,  $V=1761(1)$  Å $^3$ ,  $Z=4$ ; 1515 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ;  $R_1=0.051$ ,  $R_2=0.079$  [„Enraf-Nonius Structure Determination package“, Molecular Structure Corporation, College Station, Texas].  
 [4] F. A. Cotton, B. A. Frenz, E. Pedersen, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* 14, 391 (1975).  
 [5] Es sei daran erinnert, daß es zwei Haupttypen von MM-Dreifachbindungen gibt: 1. solche ohne  $\delta$ -Bindung ( $\sigma^2\pi^4$ ), 2. solche, in denen die  $\delta$ -Bindung durch Elektronen im  $\delta^*$ -Orbital aufgehoben wird ( $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ ). Wir bezeichnen die erste Art als *simple* Dreifachbindungen; nur diese werden hier berücksichtigt.  
 [6] K. Waltersson, *Acta Crystallogr. B32*, 1485 (1976).  
 [7] a) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, W. W. Reichert, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 153; 1727 (1978); b) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, P. E. Fanwick, unveröffentlichte Arbeiten über  $W_2(OCHMe_2)_6\text{py}_2$ .

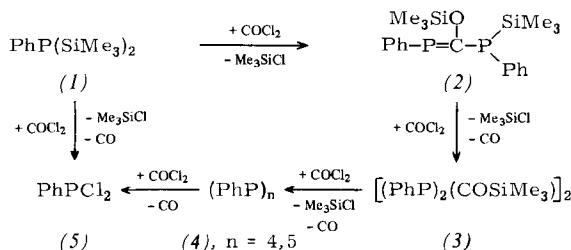
## Stufenweise Umsetzung von Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan mit Phosgen – Isolierung eines (Phosphinomethylen)phosphans<sup>[1]</sup>

Von Rolf Appel und Volker Barth<sup>[\*]</sup>

Phosgen hat sich als Chlorierungsmittel in der Phosphorchemie bewährt und wandelt Triorganylphosphane sowie -phosphanoxide glatt in die entsprechenden Dichlorphosphorane um<sup>[2]</sup>. Die Reaktion mit Phenylbis(trimethylsilyl)phosphan (1) führt hingegen unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan zum Dichlor(phenyl)phosphan (5), das sich mit Phosgen nicht weiter umsetzt. Aufgrund einer hierbei beobachteten temporären Niederschlagsbildung haben wir diese Reaktion genauer untersucht, zumal Becher und Langer<sup>[3]</sup> aus Phosgen und Diphenyl(trimethylsilyl)phosphan bei  $-110^\circ\text{C}$  das wenig beständige Kohlensäurebis(diphenylphosphid) erhalten hatten.

Wir fanden, daß (1) mit  $\text{COCl}_2$  schrittweise über mehrere isolierbare Zwischenstufen reagiert: Ausgehend vom Molverhältnis 2:1 entsteht in Pentan zunächst ein gelbes, öliges Produkt, das nach Elementaranalyse, kryoskopisch und massenspektrometrisch bestimmtem Molekulargewicht,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren als Phenyl[(phenyltrimethylsilylphosphino)trimethylsiloxymethylen]phosphan (2) identifiziert wurde. Für die Wanderung einer Silylgruppe zum Sauerstoff und die Konstitution eines Methylenphosphans sprechen die bei  $\delta=+164$  und  $-37$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erscheinenden Dubletts sowie das Doppeldublett bei  $\delta=205$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>[4]</sup>.

Bei Zugabe von  $\text{COCl}_2$  zur Pentan-Lösung von (2) (1:2) scheidet sich eine farblose feste Substanz der Zusammensetzung (3) ab. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von (3) ist das Signal des Phosphors mit der Koordinationszahl 2 verschwunden; man beobachtet ein temperaturabhängiges AA'BB'-Spinsystem, dessen Deutung verschiedene Strukturvorstellungen zuläßt. Die röntgenographische Strukturbestimmung ist noch nicht abgeschlossen.



[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. V. Barth  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
 Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Bei weiterer Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  löst sich der Niederschlag von (3) auf, gleichzeitig entstehen wiederum Chlortrimethylsilan und CO-Gas. Die zwei neuen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei  $\delta=-5.9$  und  $-49.5$  wurden schon früher bei der Umsetzung von (1) mit Phosgen von Baudler et al.<sup>[5]</sup> beobachtet und den Cyclophosphanan (4) zugeordnet. Diese Zwischenstufen (4) werden von  $\text{COCl}_2$  unter CO-Eliminierung zu Dichlor(phenyl)phosphan (5) als dem stabilen Endprodukt chloriert.

Erste Versuche zeigen, daß auch Phosgenanaloga ähnlich mit (1) reagieren und somit daß acyclische Verbindungen mit  $\text{P}=\text{C}$ -Bindung<sup>[4,6]</sup> keine Kuriositäten mehr sind.

### Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 50.8 g (200 mmol) (1)<sup>[7]</sup> in 400 ml *n*-Pentan werden nach Evakuieren unter Magnetrührung bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb 6 h 10.7 g (108 mmol, geringer Überschuß) Phosgen kondensiert. Nach 12 h bei Raumtemperatur engt man die Lösung auf ca. 100 ml ein und röhrt weitere 12 h. Filtration und Abziehen des Lösungsmittels ergibt (2) als gelbes, nicht unzersetzt destillierbares Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. Die Verbindung ist unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit bei  $0^\circ\text{C}$  einige Wochen beständig.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta=+164.0$  [d,  $^2J(\text{P}^a\text{P}^b)=72.8$  Hz,  $\text{P}^a=\text{C}$ ],  $-37.0$  [d,  $^2J(\text{P}^b\text{P}^a)=72.8$  Hz,  $\text{P}^b=\text{Si}$ ],  $-13^1\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta=-1.0$  [dd,  $^2J(\text{P}^b\text{C})=12.4$ ,  $^4J(\text{P}^a\text{C})=6.3$  Hz,  $\text{P}^b\text{SiC}$ ],  $+0.3$  [dd,  $^4J(\text{P}^b\text{C})=2.9$ ,  $^4J(\text{P}^a\text{C})=0.3$  Hz,  $\text{OSiC}$ ],  $+205.3$  [dd,  $J(\text{P}^a\text{C})=78.9$ ,  $J(\text{P}^b\text{C})=37.7$  Hz,  $\text{P}^a\text{C}$ ]; das komplexe Spektrum der Phenylgruppen wurde nicht ausgewertet.  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta=+3.7$  [dd,  $J(\text{P}^b\text{Si})=21.0$ ,  $^3J(\text{P}^a\text{Si})=12.2$  Hz,  $\text{P}^b\text{Si}$ ],  $+23.6$  [d,  $^3J(\text{P}^b\text{Si})=5.0$  Hz,  $\text{OSi}$ ].

Zur Lösung von 39.0 g (100 mmol) (2) in 400 ml *n*-Pentan werden analog in 4 h 4.95 g (50 mmol) Phosgen kondensiert. Da CO freigesetzt wird, muß das Reaktionsgefäß über einen Rückflußkühler ( $-60^\circ\text{C}$ , Kryostat-Umlaufkühlung) mit einem Hg-Überdruckventil ausgestattet sein. Die Lösung wird auf ca. 100 ml eingeengt, wobei (3) ausfällt. Filtration über eine geschlossene Fritte, Nachwaschen mit wenig *n*-Pentan und Vakuumtrocknung ergibt 15 g (47 %) spektroskopisch reines Produkt,  $\text{Fp}=148-150^\circ\text{C}$ , das sich aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /*n*-Pentan oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  umkristallisieren läßt. – Alternativ kann (3) auch direkt aus (1) und  $\text{COCl}_2$  im Molverhältnis 4:3 gewonnen werden.

Eingegangen am 12. Februar 1979 [Z 215]

- [1] 17. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 16. Mitteilung: R. Appel, M. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
 [2] R. Appel, B. Blaser, G. Siegmund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363, 176 (1968); R. Appel, W. Heinzelmann, DBP 192205 (1966), BASF AG.  
 [3] H. J. Becher, E. Langer, *Angew. Chem.* 85, 910 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 842 (1973).  
 [4] a) G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976); b) T. C. Kleebach, R. Loureus, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4886 (1978).  
 [5] Vgl. M. Baudler, B. Carlsohn, W. Böhm, G. Reuschenbach, *Z. Naturforsch. B31*, 558 (1976).  
 [6] K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160, 47 (1978).  
 [7] R. Appel, K. Geisler, *J. Organomet. Chem.* 112, 61 (1976).

## Einfache, hochselektive $\alpha$ - und $\beta$ -Disaccharidsynthesen aus 1-O-metallierten D-Ribofuranosen<sup>[\*\*]</sup>

Von Richard R. Schmidt und Manfred Reichrath<sup>[\*]</sup>

Professor Hellmut Bredereck zum 75. Geburtstag gewidmet

Zur stereoselektiven Bildung der glykosidischen Bindung bei der Disaccharidsynthese wird im allgemeinen eine gute

[\*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dipl.-Chem. M. Reichrath  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Abgangsgruppe am anomeren Zentrum des Zuckers nucleophil verdrängt<sup>[1]</sup>.

Die direkte 1-O-Alkylierung von Furanosiden und Pyranosiden<sup>[2]</sup> oder entsprechend metallierten Derivaten<sup>[3]</sup>, insbesondere mit Methyliodid und Dimethylsulfat, ist zwar bekannt, wurde jedoch noch nicht zur chemisch und stereochemisch hochselektiven Synthese von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Disacchariden herangezogen<sup>[4]</sup>. Wir berichten am Beispiel der Umsetzung der 1-O-metallierten D-Ribofuranosiden (2) bzw. (3) mit 5-O-Trifluormethansulfonyl-D-ribofuranosiden (4) über besonders einfache Methoden zur Synthese von Disacchariden [(5)] bzw. [(6)] mit hoher  $\beta$ - und  $\alpha$ -Stereoselektivität<sup>[5]</sup>.

Zur stereochemischen Lenkung der Reaktionen wurden die Substituenten an C-5 der D-Ribofuranose (1) stark variiert. (1), R=H, setzt sich mit Kalium-*tert*-butanolat in Tetrahydrofuran zum Kaliumsalz (2) um, welches mit den bequem zugänglichen Trifluormethansulfonaten (4a)<sup>[7]</sup> und (4b)<sup>[7]</sup> praktisch ausschließlich die  $\beta$ -verknüpften D-Ribofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 5)-D-ribofuranoside (5a) bzw. (5b) ergibt<sup>[8]</sup> (siehe Tabelle 1). Für die hohe Stereoselektivität wird eine intramolekulare Komplexierung im Anion von (2)<sup>[9]</sup> diskutiert.

Durch Einführung einer sterisch anspruchsvollen Schutzgruppe an C-5 konnten  $\alpha$ -verknüpfte Disaccharide erhalten

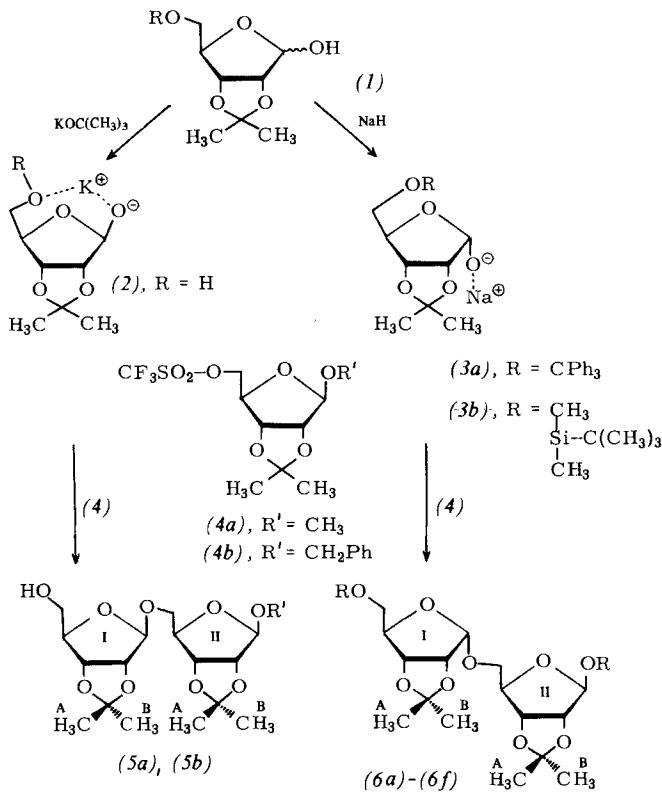


Tabelle 1. Hergestellte Disaccharide (5a), (5b) und (6a)–(6f). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

R	R'	Ausb. [%] [b]	<sup>1</sup> H-NMR-Daten [c]							
			H <sub>I</sub> -1	H <sub>II</sub> -1	H <sub>I</sub> <sup>A</sup>	H <sub>I</sub> <sup>B</sup>	H <sub>II</sub> <sup>A</sup>	H <sub>II</sub> <sup>B</sup>	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> [°] [d]	
(5a)	—	CH <sub>3</sub>	89	5.15 (s)	4.98 (s)	1.31	1.47	1.31	1.47	-72.1
(5b)	...	Bn	72	5.1 (s)	5.16 (s)	1.30	1.46	1.30	1.46	-83.4
(6a)	Trityl	CH <sub>3</sub>	87	5.1 (d)	4.92 (s)	1.32	1.57	1.28	1.45	-1.3
(6b)	Trityl	Bn	74	5.07 (d)	5.09 (s)	1.31	1.57	1.28	1.44	-19.2
(6c)	TBDMS	CH <sub>3</sub>	86	5.0 (dd)	4.95 (s)	1.36	1.58	1.30	1.48	-17.5
(6d)	TBDMS	Bn	77	5.0 (dd)	5.15 (s)	1.36	1.59	1.30	1.47	-37.5
(6e)	H	CH <sub>3</sub>	93	5.0 (dd)	4.95 (s)	1.37	1.59	1.31	1.48	-1.7
(6f)	H	Bn	87	4.98 (dd)	5.15 (s)	1.35	1.60	1.30	1.47	-28.4

[a] Abkürzungen: Bn = Benzyl, Trityl = Triphenylmethyl, TBDMS = *tert*-Butyl(dimethyl)silyl. [b] Isolierte Ausbeuten. [c] 80 MHz-Spektren in CDCl<sub>3</sub> mit Tetramethylsilan als innerem Standard;  $\delta$ -Werte, Multiplizität in Klammern. [d] CHCl<sub>3</sub> (c=1.0).

werden. So entstanden aus (1), R=Trityl, über das Natriumsalz (3a)<sup>[9]</sup> mit den Trifluormethansulfonaten (4a) und (4b) in Dioxan ausschließlich die  $\alpha$ -Disaccharide (6a) bzw. (6b) in ausgezeichneten Ausbeuten<sup>[8]</sup>. Anstelle der 5-O-Tritylgruppe konnte auch die bequem abspaltbare 5-O-*tert*-Butyl(dimethyl)silylgruppe verwendet werden: (3b)<sup>[9]</sup> und (4a) bzw. (4b) lieferten entsprechend (6c) bzw. (6d), welche sich mit Tetrabutylammoniumfluorid praktisch quantitativ in die 5'-ungeschützten Disaccharide (6e) und (6f) umwandeln ließen<sup>[8]</sup> (siehe Tabelle 1).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Verbindungen vom Typ (1) werden in Tetrahydrofuran oder Dioxan mit äquimolaren Mengen Kalium-*tert*-butanolat bzw. Natriumhydrid in ca. 3-5fachem Überschuß bei 0–5°C zu (2) bzw. (3) deprotoniert. Nach der Basezugabe führt man bei Raumtemperatur ca. 15 min und fügt dann bei 0–5°C äquimolare Mengen (4a) oder (4b) zu. Die Reaktionszeit bei Raumtemperatur beträgt im allgemeinen 5–20 h. [Synthese von (5b): +4°C, 4d, (1) in 1.5fachem Überschuß.] Die Aufarbeitung erfolgte durch: Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O [(5a)]; Kieselgelfiltration [(6a), Petrolether (tief): Essigester=7:3; (6d): Petrolether (tief): Essigester=8:2; (6e), (6f): zuerst CHCl<sub>3</sub>:Ether=9:1, dann CHCl<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>OH=9:1]; Kugelrohrdestillation [(6c), 180°C (Ofentemp.)/10<sup>-2</sup> mbar]; Chromatographie an Kieselgel [(5b): Benzol:Aceton=92:8; (6b): Petrolether (tief): Essigester=7:8]. – (5a), (5b) und (6a)–(6e) wurden als hochviskose Öle erhalten; (6f): Fp=96°C aus Petrolether (tief).

Eingegangen am 29. Januar 1979 [Z 218]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

#### CAS-Registry-Nummern:

$\alpha$ -D-(1), R=H: 70266-87-4 /  $\beta$ -D-(1), R=H: 67814-68-0 /  $\alpha$ -D-(1), R=trityl: 54503-64-9 /  $\beta$ -D-(1), R=trityl: 54503-65-0 / (2): 70235-77-7 / (3a): 70209-09-5 / (3b): 70209-10-8 / (4a): 70209-11-9 / (4b): 70209-12-0 / (5a): 70209-72-2 / (5b): 70209-73-3 / (6a): 70209-74-4 / (6b): 70209-75-5 / (6c): 70209-76-6 / (6d): 70209-77-7 / (6e): 70209-78-8 / (6f): 70209-79-9 / KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 865-47-4.

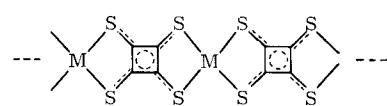
- [1] G. Wulff, G. Röhle, Angew. Chem. 86, 173 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 157 (1974); C. Schuerch, Acc. Chem. Res. 6, 184 (1973), zit. Lit.  
 [2] T. Purdie, J. C. Irvine, J. Chem. Soc. 83, 1021 (1903); W. N. Haworth, ibid. 107, 8 (1915); R. Kuhn, H. Trischmann, J. Löw, Angew. Chem. 67, 32 (1955).  
 [3] H. Bredereck, G. Hagelloch, E. Hamsch, Chem. Ber. 87, 35 (1954); A. H. Haines, K. C. Symes, J. Chem. Soc. C 1971, 2331, zit. Lit.  
 [4] Trehalose-Gemische wurden auf dieser Basis hergestellt: H. Bredereck, E. Hamsch, Chem. Ber. 87, 38 (1954).  
 [5] M. Reichrath, geplante Dissertation, Universität Konstanz.  
 [6] Untersuchungen zur Übertragung dieses Synthesekonzeptes auf Pyranosen und Umsetzungen mit sekundären Trifluormethansulfongruppen sind im Gange [5].  
 [7] Herstellung siehe: L. D. Hall, D. C. Miller, Carbohydr. Res. 40, C1 (1975); R. W. Binkley, D. G. Hehemann, J. Org. Chem. 43, 3224 (1978).

- [8] Die Konfiguration der Disaccharide (5a), (5b) und (6a)–(6f) wurde durch Vergleich mit authentischem Material [(6e), (6f)] und durch die chemische Verschiebung der Protonen der Isopropylidengruppe gesichert: K. H. Jung, P. Hermentin, Dissertation, Universität Stuttgart 1977 bzw. 1979; R. R. Schmidt, P. Hermentin, Chem. Ber., im Druck; K. H. Jung, R. R. Schmidt, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck.
- [9] Wir nehmen an, daß sich bei der Deprotonierung des Anomerengemisches (1) schnell und bevorzugt das  $\beta$ -Anomer (2) oder das  $\alpha$ -Anomer (3) bildet.

## Übergangsmetall-Komplexe mit dem Dianion der Tetrathioquadratsäure als brückenbildendem Bischelat-Liganden<sup>\*\*</sup>

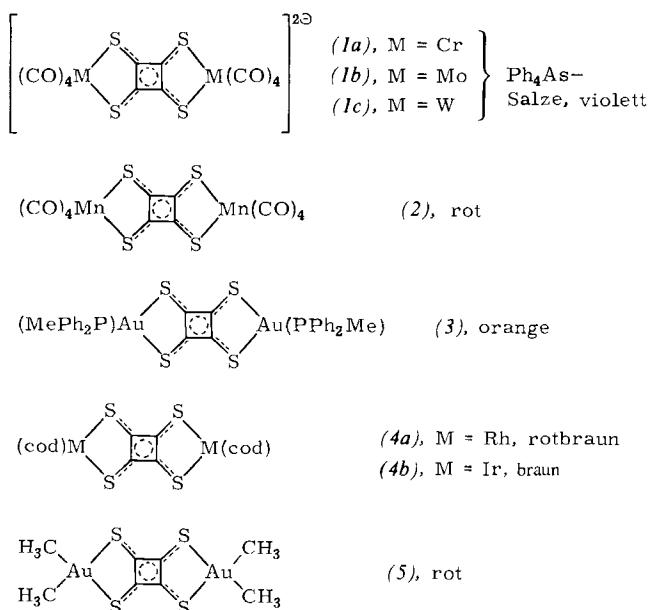
Von Franz Götzfried, Wolfgang Beck, Anton Lerf und Angelika Sebald<sup>†</sup>

Organometallverbindungen mit Kettenstruktur interessieren als potentielle eindimensionale elektrische Leiter<sup>[1]</sup>. Zum Aufbau solcher *catena*-Komplexe erscheint das Tetrathioquadratsäuredianion  $C_4S_4^{2-}$ <sup>[2]</sup> als Ligand mit hoher Symmetrie ( $D_{4h}$ ) und leicht polarisierbaren S-Atomen besonders geeignet.



Anionische Thioliganden fungieren häufig als Brückenbildner<sup>[3]</sup>, und es ist bekannt, daß  $d^8$ -Metallionen wie  $Ni^{II}$  z. B. mit Ethylentetrathiolat<sup>[4]</sup> polymere Komplexe ergeben.

Während Quadratsäure<sup>[5a]</sup> und ihr Dianion  $C_4O_4^{2-}$ <sup>[5b]</sup> in Übergangsmetallkomplexen nicht als *O,O*-Chelatliganden auftreten<sup>[5c]</sup>, ist das Dianion der Dithioquadratsäure  $C_4O_2S_2^{2-}$  zur Bildung von *S,S*-Chelatkomplexen fähig<sup>[5d]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß das Dianion der Tetrathioquadratsäure mit Übergangsmetallen zahlreiche Verbindungen mit Bischelat-Struktur bildet.



[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. F. Götzfried, cand. chem. A. Sebald  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Dr. A. Lerf  
Institut für Tieftemperaturforschung  
Hochschulgelände, D-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

So entstehen die sehr luftrömpflichen Verbindungen (1) durch Umsetzung von Hexacarbonyl-6A-metall mit dem Kaliumsalz  $C_4S_4K_2 \cdot H_2O$ <sup>[2]</sup> in Diglyme bei 120°C und anschließende Fällung mit  $Ph_4AsCl$ ; die Neutralkomplexe (2)–(5) werden aus den entsprechenden Halogenometallderivaten durch mehrstündigiges Rühren mit dem Thioliganden bei 20°C in Tetrahydrofuran (THF) erhalten.

Die IR-, NMR- und Massenspektren sind in Einklang mit den zu erwartenden Strukturen:

(1a):  $\nu(CO) = 1985\text{ cm}^{-1}$ , 1887 s, 1861 vs, 1820 s  $\text{cm}^{-1}$ ; (1b):  $\nu(CO) = 1998\text{ cm}^{-1}$ , 1894 s, 1863 s, 1822 s  $\text{cm}^{-1}$ ; (1c):  $\nu(CO) = 1992\text{ cm}^{-1}$ , 1886 s, 1861 s, 1825 m  $\text{cm}^{-1}$  (in THF);  $^{13}C$ -NMR (in  $D_6$ -DMSO, int. TMS):  $\delta_{CO}$ ,  $C_4S_4 = 171.27$  (s), 176.85 (s), 179.21 (s); (2):  $\nu(CO) = 2093\text{ cm}^{-1}$ , 2023 s, 2002 s, 1956 s  $\text{cm}^{-1}$  (fest in Nujol); (3):  $^1H$ -NMR (in  $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta_{CH_3} = 2.17$  (d,  $J_{PH} = 10\text{ Hz}$ ); (5):  $^1H$ -NMR (in  $CDCl_3$ , int. TMS):  $\delta_{CH_3} = 1.17$  (s); MS (70 eV):  $m/e = 630$  ( $M^+$ ), korrektes Isotopenmuster

Die charakteristische intensive  $C \cdots C \cdots S$ -Valenzschwingung wird im Vergleich zum freien Liganden ( $\nu_{C \cdots C \cdots S} = 1235\text{ cm}^{-1}$ ) in den Komplexen (1)–(5) stets bei höheren Wellenzahlen (max.  $1305\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet; häufig erfolgt eine Aufspaltung der breiten Bande in mehrere intensive, scharfe Banden.

(5) läßt sich voltammetrisch<sup>[6]</sup> in zwei Stufen (bei  $-0.75$  und  $-1.52\text{ V}$ ) irreversibel reduzieren. Die Reduktion von Quadratsäurererivaten ist von besonderem Interesse, weil sie schließlich zu substituierten Cyclobutadienen führen muß! Das Dianion  $C_4S_4^{2-}$  kann im Gegensatz zu  $C_4O_4^{2-}$ <sup>[7]</sup> glatt in zwei Einelektronenschritten polarographisch<sup>[8]</sup> (Halbstufenpotentiale:  $-1.53\text{ V}$  und  $-1.79\text{ V}$ ) in wäßriger Lösung zum Tetraanion  $C_4S_4^{4-}$  reduziert werden.

Die Umsetzung wäßriger Lösungen von  $NiCl_2$  oder  $Na_2PdCl_4$  mit  $K_2C_4S_4$  liefert diamagnetische Produkte

$Ni_{25}(C_4S_4)_{26}K_2 \cdot xH_2O$  ( $x \approx 8$ ) (6), dunkelrot  
 $Pd_{10}(C_4S_4)_9Cl_4K_2 \cdot xH_2O$  (7), braunschwarz

Die Zusammensetzung dieser metallisch glänzenden Verbindungen ist in Einklang mit einer Kettenstruktur, wobei offenbar in (6) die Kettenenden durch Tetrathioquadratato-, in (7) durch Chloroliganden abgesättigt sind.  $K_2PtCl_4$  oder  $(PhCN)_2PtCl_2$  setzen sich mit  $K_2C_4S_4$  zu schwarzgrünen Komplexen (8) um, die Pt und  $C_4S_4$  im Verhältnis 1:1, jedoch zusätzlich noch – abhängig von den Reaktionsbedingungen – wechselnde Anteile K, O, Cl und H enthalten.

Im IR-Spektrum von (7) und (8) treten neben den Banden bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  schwache  $\nu(CO)$ -Absorptionen bei  $1720$  bzw.  $1740\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf einen teilweisen Austausch von S gegen O zurückzuführen sind ( $\nu(Ni-S)$  von (6): 338, 267  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die elektrische Leitfähigkeit der zu Tabletten gepreßten Pulver von (6)–(8) läßt sich gut mit entsprechenden Werten für neutrale oder anionische „Metall-Dithiolene“<sup>[1]</sup> vergleichen; der Pulverwiderstand zeigt die Temperaturabhängigkeit von Halbleitern.

Polymer	Elektrische Leitfähigkeit bei 20°C $\sigma [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$
(6)	$5 \cdot 10^{-4}$
(7)	$3 \cdot 10^{-7}$
(8)	$6 \cdot 10^{-7}$

Bei einer parallelen Anordnung der Ketten in (6)–(8) könnten Wechselwirkungen zwischen Metallatomen benachbarter Ketten auftreten, durch die eine Elektronendelokalisierung senkrecht zur Kettenrichtung möglich erscheint. Eine ähnliche Struktur wurde kürzlich für einen  $Ni^{II}$ -Tetrathionaphthalin-Komplex mit Halbleitereigenschaften vorgeschlagen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 15. Februar 1979 [Z 216]