

Wilhelm Kuchen, Malte Förster, Herwig Hertel und Bernd Höhn

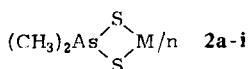
## Metallkomplexe der Dimethyldithioarsinsäure

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 21. Juni 1972)



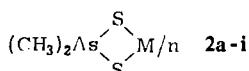
Bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Natriumkakodylat entsteht in glatter Reaktion das Natriumsalz der Dimethyldithioarsinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das mit einer Reihe von Metallen Dithioarsinatokomplexe des Typs 2 gibt.



Über die Ergebnisse magnetischer und spektroskopischer Untersuchungen an diesen Komplexen sowie über einige ihrer Reaktionen wird berichtet.

### Metal Complexes of Dimethyldithioarsinic Acid

The reaction of hydrogen sulfide with sodium cacodylate gives in good yield the sodium salt of dimethyldithioarsinic acid,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , which forms dithioarsinates of the type 2 with metals.



The spectral and magnetic properties and some of the reactions of these complexes are reported.



Eine Reihe von Metallkomplexen der Phosphinsäuren  $\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{YH}$  ( $\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) sind in Lösung über Ligandenbrücken konzentrationsabhängig assoziiert<sup>1,2)</sup>. Der Assoziationsgrad hängt von der Art der Donatoratome X und Y sowie von Größe und Hybridisierungszustand des Zentral-Ions ab<sup>2)</sup>. Hierbei handelt es sich offenbar um geometrische Faktoren, die die Spannung im Chelatvierring



beeinflussen und damit ausschlaggebend für dessen Konkurrenzfähigkeit gegenüber den spannungsärmeren Ligandenbrückenringen sind, wie sie in den Assoziaten („Catenaten“) vorliegen. Modellbetrachtungen zufolge ist darüber hinaus auch die

1) W. Kuchen und J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960).

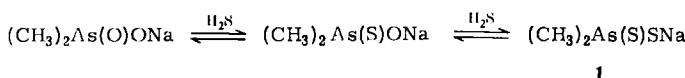
2) 2a) W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. 77, 1087 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1091 (1965); 2b) Angew. Chem. 79, 148 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 175 (1967); 2c) Chem. Ber. 101, 1991 (1968); 2d) Angew. Chem. 81, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 89 (1969).

Größe der Donatorträgeratome als geometrischer Faktor anzusehen, und zwar derart, daß sich bei den Arsinatkomplexen im Vergleich zu den analogen Phosphinatkomplexen eine gesteigerte Tendenz zur Catenatbildung finden sollte<sup>3)</sup>.

Letztere These wollten wir an Hand der den Dithiophosphinatverbindungen entsprechenden Dithioarsinatkomplexe  $[R_2As(S)S]M/n$ , über die zu Beginn unserer Arbeit nur sehr wenig bekannt war, überprüfen. Wir erwarteten, daß diese Komplexe noch eine so große Löslichkeit besäßen, daß ihr Assoziationsverhalten in einem möglichst weiten Konzentrationsbereich ermittelt und mit dem der entsprechenden Dithiophosphinatkomplexe verglichen werden könnte.

### I. Darstellung von Natriumdimethyldithioarsinatdihydrat (1)

*Bunsen*<sup>4)</sup> und *Tiollais*<sup>5)</sup> zeigten, daß bei der Behandlung von Kakodylverbindungen mit Schwefelwasserstoff ein Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erreicht werden kann. Wir fanden nun, daß unter ganz bestimmten Bedingungen Natriumkakodylat quantitativ in Natriumdimethyldithioarsinat übergeführt werden kann<sup>6)</sup>: In eine siedende äthanolische Lösung von  $(CH_3)_2As(O)ONa$  wird während ca. 8 Stdn. trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Auf Zugabe von wenig Wasser kristallisiert das Dihydrat **1** ·  $2H_2O$  aus. Kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zufolge verläuft dieser Austausch offenbar über die Dimethylthioarsinsäure:



Während nämlich die Ausgangsverbindung Natriumkakodylat in  $D_2O$  lediglich ein einziges Protonensignal bei  $\delta = 1.6$  ppm und reines **1** ·  $2H_2O$  ein solches bei  $\delta = 2.0$  ppm aufweist, zeigen Lösungen der Kristalle, die bei unvollständigem Ablauf der Reaktion erhalten werden, neben den beiden erwähnten Signalen noch ein weiteres bei  $\delta = 1.8$  ppm. Dieses ordnen wir intermediär entstehender Dimethylthioarsinsäure zu ( $\delta$ -Werte bezogen auf das Natriumsalz der 3-Trimethylsilyl-propansulfonsäure, abgekürzt *TrMS*).

Das Kernresonanzspektrum ist somit ein eindeutiges Kriterium für den *vollständigen* Chalkogenaustausch und erlaubt mithin eine zuverlässigere Überprüfung der Reinheit von **1** als die chemische Analyse.

Auf spektroskopischem Weg ließen sich darüber hinaus auch Aussagen über die Stabilität des Komplexbildners machen. Wir fanden, daß sich wäßrige Lösungen von **1** weder nach mehrätigem Aufbewahren bei Raumtemperatur im verschlossenen Röhrchen noch nach mehrstündigem Erwärmen auf ca. 90–100° verändern. Beim Ansäuern zersetzen sie sich allerdings sehr schnell unter Abscheidung nicht näher identifizierter fester Produkte. Beim Erwärmen einer Lösung, die äquimolare Mengen von **1** und Natriumkakodylat enthält, erfolgt in gewissem Umfang eine Komproportionierung unter Bildung von Thiokakodyl-Anionen  $(CH_3)_2As(S)O^-$ .

<sup>3)</sup> Dissertation *H. Hertel*, Techn. Hochschule Aachen 1967.

<sup>4)</sup> *R. Bunsen*, Liebigs Ann. Chem. **46**, 1 (1843).

<sup>5)</sup> *R. Tiollais*, Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 70 (1936).

<sup>6)</sup> *M. Förster, H. Hertel und W. Kuchen*, Angew. Chem. **82**, 842 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 811 (1970).

Kürzlich wurde noch ein anderes Verfahren zur Darstellung des Komplexbildners **1** beschrieben, bei dem zunächst aus Kakodylsäure und Schwefelwasserstoff Kakodyldisulfid hergestellt wird, das sodann mit Natriumsulfid zu **1** umgesetzt wird<sup>7)</sup>.

## II. Dimethyldithioarsinatokomplexe von Metallen

In einer vorläufigen Mitteilung<sup>6)</sup> berichteten wir bereits über Darstellung sowie magnetische und spektroskopische Eigenschaften von Dimethyldithioarsinatokomplexen, mit denen sich unabhängig von uns auch andere Autoren befaßten<sup>7,8)</sup>. Diese Komplexe entstehen in glatter Reaktion bei der Umsetzung von **1** mit Metallsalzen in wäßrigen oder alkoholischen Lösungen. Dargestellt wurden auf diese Weise die Komplexe **2a**–**i** als in Wasser unlösliche Verbindungen. In organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Methylenchlorid, Benzol) lösen sich lediglich die Komplexe von Ni<sup>II</sup> (**2f**), Cr<sup>III</sup> (**2g**) und In<sup>III</sup> (**2h**).

	M	M		
<b>2a</b>	Zn <sup>II</sup>	<b>f</b>	Ni <sup>II</sup>	
<b>b</b>	Cd <sup>II</sup>	<b>g</b>	Cr <sup>III</sup>	
<b>c</b>	Hg <sup>II</sup>	<b>h</b>	In <sup>III</sup>	$(CH_3)_2As$  M/n
<b>d</b>	Pb <sup>II</sup>	<b>i</b>	Tl <sup>I</sup>	$[(CH_3)_2As(S)_2]_2Ni \cdot 2\text{Py}$
<b>e</b>	Co <sup>II</sup>			<b>2a</b> – <b>i</b>
				3

Die für die einzelnen Metall-Ionen charakteristischen Koordinationszahlen werden in den Dithioarsinatokomplexen der stöchiometrischen Zusammensetzung **2** nur dann erreicht, wenn man, wie bei den analogen Dithiophosphinatoverbindungen, eine Zweizähligkeit des Liganden und damit das Vorliegen eines Chelatkomplexes annimmt.

### Tris(dimethyldithioarsinato)chrom(III) (**2g**)

Diese Zweizähligkeit und damit die oktaedrische Koordination des Metalls durch Schwefelatome des Liganden lässt sich beim Cr<sup>III</sup>-Komplex **2g** aus dem Elektronenspektrum ableiten. Die blauviolette Verbindung ist monomer löslich in Chloroform und Benzol, ihr Elektronenspektrum mit den von uns getroffenen Zuordnungen ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1. Absorptionsbanden von  $[(CH_3)_2As(S)_2]_3Cr$  (**2g**) und Zuordnungen (in  $CHCl_3$ , Schultern in Klammern)

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$	$\epsilon$ [ $l \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
(13200)	(246)	$^4A_{2g} \rightarrow ^2E_g$
13740	279	$\rightarrow ^4T_{2g}$
18160	197	$\rightarrow ^4T_{1g}$ (F)
(19200)	(135)	$\rightarrow ^2T_{2g}$
27000	5000	CT
32500	15000	CT

<sup>7)</sup> A. T. Casey, N. S. Ham, D. J. Mackey und R. L. Martin, Austral. J. Chem. **23**, 1117 (1970).

<sup>8)</sup> A. T. Casey, N. S. Ham, D. J. Mackey und R. L. Martin, Austral. J. Chem. **24**, 1587 (1971).

Hieraus wurden auf eine bereits beschriebene Weise<sup>9,10)</sup> die Ligandenfeldparameter berechnet, die zusammen mit dem magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von **2g** nachstehend zusammengestellt sind:

$$\Delta = 13740 \text{ cm}^{-1}$$

$$B_{35} = 418 \text{ cm}^{-1}; \quad \beta_{35} = 0.45 \text{ (mit } B_0 = 918 \text{ cm}^{-1})$$

$$B_{55} = 718 \text{ cm}^{-1}; \quad \beta_{55} = 0.78$$

$$\mu_{\text{eff}} = 3.90 \text{ [BM] (298°K)}$$

Die Ligandenfeldstärke des Anions  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{S}^-$  ist demnach sehr gering und nur wenig größer als die zahlreicher Dithiophosphinatoliganden  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-$ , deren  $\Delta$ -Werte ca.  $13\,000 - 13\,600 \text{ cm}^{-1}$  betragen<sup>10)</sup>.

Der  $\beta_{35}$ -Wert hingegen ist beim Dimethyldithioarsinato-Liganden etwas niedriger als bei den Dithiophosphinato-Anionen (ca. 0.46–0.49), der nephelauxetische Effekt demgemäß noch etwas ausgeprägter. Der  $\beta_{55}$ -Wert ist auch im vorliegenden Fall deutlich  $< 1$  und läßt ebenfalls darauf schließen, daß das Ion  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{S}^-$  wie die Liganden  $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-$  ein kräftiger  $\pi$ -Elektronendonator ist<sup>10)</sup>.

#### *Tris(dimethyldithioarsinato)indium(III) (2h)*

Auffallend ist die gute Löslichkeit dieses farblosen Komplexes in einigen organischen Lösungsmitteln. Osmometrischen Messungen zufolge liegt er in Chloroform monomer vor. Mit dem  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplex bildet er Mischkristalle. Lösungen von **2h** in Deuteriochloroform zeigen nur ein einziges Protonensignal bei  $\delta = 2.2 \text{ ppm}$  (bezogen auf TMS). Dieser Befund zeigt zum einen die magnetische Äquivalenz aller sechs Methylgruppen im oktaedrischen Komplex, zum anderen aber auch, daß das Natriumsalz **1** unter den Bedingungen der Komplexbildung in wäßrigen bzw. alkoholischen Lösungen keine Veränderung im Sinne eines Chalkogenaustausches erfährt.

#### *Bis(dimethyldithioarsinato)nickel(II) (2f) und sein Dipyridinaddukt 3*

Der braunviolette Komplex **2f** löst sich ziemlich gut in Chloroform, Methylenchlorid und Benzol. Diese Lösungen zersetzen sich jedoch bereits nach wenigen Minuten. Der Diamagnetismus der Verbindung zeigt eine planare Koordinationsgeometrie des Metalls an.

In Pyridin löst sich **2f** mit grüner Farbe. Durch Zugabe von Ligroin fallen aus dieser Lösung hellgrüne Kristalle von Bis(dimethyldithioarsinato)dipyridinnickel(II) (**3**) aus, die sich ab  $95^\circ$  unter Braufärbung allmählich zersetzen. An der Luft verwittern sie schnell unter Pyridinabgabe, i. Vak. bei Raumtemperatur geben sie innerhalb weniger Stunden 2 Mol Pyridin unter Rückbildung von **2f** ab.

Magnetischen Messungen zufolge ist das Metall in **3** pseudoooktaedrisch durch  $\text{S}_4\text{N}_2$  koordiniert. Das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  der Verbindung wurde nämlich zu  $3.05 \pm 0.01 \text{ BM}$  ( $294^\circ\text{K}$ ) (Mittelwert aus mehreren Messungen an zwei verschiedenen Präparaten) gefunden. Die in Transmission zwischen  $5000$  und  $25\,000 \text{ cm}^{-1}$  beobachteten Absorptionsbanden (vgl. Tab. 2) sprechen ebenfalls für das Vorliegen eines oktaedrischen Komplexes.

<sup>9)</sup> H. Hertel und W. Kuchen, Chem. Ber. **104**, 1735 (1971).

<sup>10)</sup> W. Kuchen und A. Rohrbeck, Chem. Ber. **105**, 132 (1972).

Tab. 2. Absorptionsbanden von  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{S}]_2\text{Ni} \cdot 2\text{Py}$  (3) und Zuordnungen (in Pyridin)

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ [l · Mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
8600	79.5	$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$
14500	115	$^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ (F)
21000		CT

### Bis(dimethyldithioarsinato)kobalt(II) (2e)

Dieser grasgrüne Komplex ist im Gegensatz zu den vorgenannten Verbindungen praktisch unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Auf eine tetraedrische Koordination des Metalls lässt das Reflexionsspektrum schließen, das im Bereich von 4000–22000 cm<sup>-1</sup> zwei breite Absorptionsbanden mit Feinstruktur zeigt, deren Bandenschwerpunkte bei 6050 cm<sup>-1</sup> ( $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$  (F)) bzw. bei 14200 cm<sup>-1</sup> ( $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$  (P)) liegen.

Die Ableitung von Ligandenfeldparametern aus diesem Spektrum erschien uns wegen der schwierigen Auswertbarkeit der Banden im vorliegenden Falle als nicht sinnvoll<sup>11)</sup>.

Im Gegensatz zu einem anderen Bericht<sup>8)</sup> und in Einklang mit dem von uns bereits früher mitgeteilten magnetischen Moment erweist sich 2e mit  $\mu_{\text{eff}} = 4.27 \pm 0.03$  BM (294°K) (Mittelwert aus mehreren Messungen an drei verschiedenen Präparaten) als magnetisch durchaus „normal“, denn das beobachtete Moment liegt in dem für tetraedrische Co<sup>II</sup>-Komplexe charakteristischen Bereich.

Vergleicht man zusammenfassend das Verhalten der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})\text{S}]_n$  mit dem der analogen Dithiophosphinatokomplexe  $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_n$ , so lässt sich folgendes sagen:

1. Die Dithioarsinatokomplexe sind wesentlich zersetlicher, sowohl in Lösung als auch beim längeren Aufbewahren an feuchter Luft.

2. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist, selbst im Vergleich mit den an sich bereits relativ schwer löslichen Metallkomplexen  $[(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_n$ , wesentlich geringer als die der entsprechenden Vertreter der Dialkyldithiophosphinatoreihe.

3. Wie in der Dithiophosphinatoreihe sind die oktaedrischen und planaren Dithioarsinatokomplexe ( $\text{In}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) in organischen Lösungsmitteln löslich; die beiden ersten erwiesen sich als monomer. Die Komplexe, für die wir eine tetraedrische Koordinationsgeometrie annehmen (u.a.  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ) sind hingegen praktisch unlöslich.

Die Unlöslichkeit der tetraedrischen Komplexe lässt eine eingehende osmometrische Untersuchung ihres Assoziationsverhaltens, wie dies bei den Thio- und Selenophosphinatokomplexen noch möglich war<sup>2)</sup>, nicht zu. Diese Eigenschaft erscheint uns jedoch im Einklang mit unserem eingangs erwähnten Postulat, nach dem mit zunehmender Größe des Donatorträgeratoms die Tendenz zur Catenatbildung zunehmen und damit die Löslichkeit der Substanzen abnehmen sollte. Wir nehmen daher an, daß es sich bei den tetraedrischen Komplexen um Polymere handelt, in denen das Ion  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{S})^-$  als Brückenligand fungiert.

<sup>11)</sup> Bezuglich der Problematik der Auswertung und entsprechender Untersuchungen an Komplexen  $[\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Co}$  sei auf A. Rohrbeck, Dissertation Univ. Düsseldorf 1970, verwiesen.

Völlig analog der Darstellung von  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  konnten wir aus Natriumkakodylat und Selenwasserstoff das Natriumsalz der Dimethyldithioarsinsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{Se})\text{SeNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , farblose Kristalle, Schmp. 172–174°, herstellen, deren Metallkomplexe sich jedoch bereits nach wenigen Minuten unter Dunkelfärbung und Bildung äußerst übelriechender Reaktionsprodukte zersetzen, so daß auf ihre weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

## Beschreibung der Versuche

Hinsichtlich der Ermittlung der magnetischen Suszeptibilitäten nach der Faraday-Methode, der Schmelzpunkte und der Absorptionsspektren gelten die gleichen Vorbemerkungen wie in I. c.<sup>9)</sup>. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem 60-MHz-Kernresonanzspektrometer HX 60 der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen \*).

**Natriumdimethyldithioarsinatdihydrat (1 · 2H<sub>2</sub>O):** In die siedende Lösung von 13 g wasserfreiem Natriumkakodylat in 100 ccm absol. Äthanol leitet man während 8 Stdn. in langsamem Strom (ca. 1 Blase/Sek.) getrockneten Schwefelwasserstoff ein. Nach Stehenlassen über Nacht und tropfenweiser Zugabe von 5 ccm Wasser fallen aus der klaren Lösung farblose Kristalle aus, die abgesaugt, mit wenig Äthanol gewaschen, während 15 Min. i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet und dann im verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden. Schmp. 181–182°, Ausb. 12 g (64%). Zusatz von Ligroin (50–70%) zur Mutterlauge ergibt weitere 6 g (32%) des Komplexbildners.  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist löslich in Wasser, in der Hitze gut löslich in Äthanol und Isopropylalkohol, weniger gut in Essigester.

NaC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>AsS<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (228.0) Ber. As 32.85 S 28.12 Gef. As 32.66 S 28.08

**Bis(dimethyldithioarsinato)zink(II) (2a):** Eine Lösung von 2 g (6.9 mMol) ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O in 100 ccm Wasser wird unter Rühren mit 3.2 g (14 mMol)  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 150 ccm Wasser versetzt. Es fällt sofort ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet wird. Ausb. 2.7 g (96.4%), Zers. ab 200°.

ZnC<sub>4</sub>H<sub>12</sub>As<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (403.5) Ber. Zn 16.20 As 37.13 S 31.78 Gef. Zn 16.17 As 37.33 S 31.71

Analog dargestellt wurden:

**Bis(dimethyldithioarsinato)cadmium(II) (2b),** farblose Kristalle, Zers. ab 200° unter Gelbfärbung, Ausb. 98%.

CdC<sub>4</sub>H<sub>12</sub>As<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (450.5) Ber. Cd 24.95 As 33.26 S 28.46 Gef. Cd 24.86 As 33.16 S 28.10

**Bis(dimethyldithioarsinato)quecksilber(II) (2c):** Gelbe Kristalle, Zers. ab ca. 250° unter Rotfärbung, Ausb. 89%.

HgC<sub>4</sub>H<sub>12</sub>As<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (538.7) Ber. Hg 37.23 As 27.81 S 23.80 Gef. Hg 36.95 As 27.68 S 23.60

**Bis(dimethyldithioarsinato)blei(II) (2d):** Farblose Kristalle, Zers. ab ca. 195° unter Schwarzfärbung, Ausb. 97%.

PbC<sub>4</sub>H<sub>12</sub>As<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (545.3) Ber. Pb 37.99 As 27.48 S 23.51 Gef. Pb 37.75 As 27.10 S 23.65

**Tris(dimethyldithioarsinato)indium(III) (2h):** Farblose Kristalle aus Benzol, allmähliche Zers. ab ca. 180° unter Gelbfärbung, Ausb. 98%.

InC<sub>6</sub>H<sub>18</sub>As<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (622.1) Ber. In 18.46 As 36.13 S 30.92

Gef. In 18.42 As 36.35 S 31.58

Mol.-Gew. 622, 616 (osmometr. in Chloroform)

\* ) Für Aufnahme und Diskussion der Kernresonanzspektren danken wir den Herren Dr. G. Hägele und Dr. K. Diemert.

*Dimethyldithioarsinatothallium(I) (2i)*: Gelbe Kristalle, Schmp. 163–166° (Zers.), Ausb. 91%.

$\text{TiC}_2\text{H}_6\text{As}_2\text{S}_2$  (373.4) Ber. Ti 54.73 As 20.06 S 17.17 Gef. Ti 54.91 As 19.82 S 17.34

Von den vorstehend aufgeführten Verbindungen zeigt nur **2h** eine gute Löslichkeit u. a. in Benzol, Chloroform und Methylenchlorid, während die anderen praktisch unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sind.

*Bis(dimethyldithioarsinato)kobalt(II) (2e)*: Zu einer Lösung von 2 g (7.1 mMol)  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Wasser werden langsam 3.25 g (14.2 mMol)  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm 50proz. Äthanol getropft. Die Lösung färbt sich dabei allmählich braun, bis schließlich grüne Kristalle ausfallen, die abgesaugt und i. Vak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet werden. Ausb. 1.2 g (43%). Zers. ab ca. 200° unter Schwarzfärbung.

$\text{CoC}_4\text{H}_{12}\text{As}_2\text{S}_4$  (397.1) Ber. Co 14.84 As 37.73 S 32.29 Gef. Co 14.67 As 37.16 S 32.18

Der Komplex ist nicht merklich löslich in organischen Lösungsmitteln.

*Bis(dimethyldithioarsinato)nickel(II) (2f)*: Eine Lösung von 2 g (8.4 mMol)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm Wasser wird tropfenweise mit einer Lösung von 3.85 g (16.8 mMol)  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in 100 ccm 50proz. Äthanol versetzt. Die grüne Lösung färbt sich allmählich dunkel, bis schließlich der Nickelkomplex ausfällt, der abgesaugt und i. Vak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet wird. Braunviolette Kristalle, Schmp. 145–147° (Zers.), Ausb. 41%.

$\text{NiC}_4\text{H}_{12}\text{As}_2\text{S}_4$  (396.8) Ber. Ni 14.79 As 37.75 S 32.31 Gef. Ni 14.72 As 37.66 S 32.24

Der Komplex löst sich relativ gut in Benzol und Chlorkohlenwasserstoffen. Die Lösungen zersetzen sich jedoch bereits nach kurzer Zeit.

*Tris(dimethyldithioarsinato)chrom(III) (2g)*: Eine innige Mischung von 2.6 g (11.4 mMol)  $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 1 g (3.75 mMol)  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird in 50 ccm Isopropylalkohol für wenige Min. unter Rühren auf 40–50° erwärmt. Das tiefblaue Reaktionsgemisch wird nach Kühlung mit Eiswasser abgesaugt, das Produkt in 100 ccm Chloroform gelöst, sodann wird filtriert und das Filtrat tropfenweise mit Ligroin (30–50°) versetzt. Dabei fallen blaue Kristalle aus, die abgesaugt und i. Vak. über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrocknet werden. Ausb. 2.0 g (95%), Schmp. 223 bis 225° (Zers.), löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid und Benzol.

$\text{CrC}_6\text{H}_{18}\text{As}_3\text{S}_6$  (559.2) Ber. Cr 9.30 As 40.19 S 34.40

Gef. Cr 9.24 As 39.92 S 34.09

Mol.-Gew. 564, 556 (osmometr. in Chloroform)

554, 565 (osmometr. in Benzol)

*Bis(dimethyldithioarsinato)dipyridinnickel(II) (3)*: Zur grünen Lösung von 1 g (2.5 mMol) **2f** in 50 ccm Pyridin wird unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser Ligroin (30–50°) getropft. Der dabei ausfallende hellgrüne Niederschlag wird abgesaugt und während 20 Min. bei ca. 1 Torr getrocknet. Ausb. 94%, Zers. ab ca. 95° unter Braufärbung, hellgrüne Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln unter Dissoziation in die Ausgangskomponenten lösen.

$\text{NiC}_4\text{H}_{12}\text{As}_2\text{S}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (555.0) Ber. Ni 10.58 As 27.01 S 23.10

Gef. Ni 10.47 As 26.85 S 22.91