

## Übergangsmetallchalkogenverbindungen

# Über Dibenzylidithioarsinato-, Dibenzylmonothioarsinato- und Diphenylmonothioarsinato-Komplexe

Achim Müller\*, Peter Werle, Peter Christophliemk und Ioannis Tossidis\*\*)

Institut für Chemie der Universität Dortmund, D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

Eingegangen am 27. Juli 1973

Darstellung und Eigenschaften der Chelatkomplexe des Dibenzylidithioarsinat-Ions mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  und  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , des Dibenzylmonothioarsinat-Ions mit  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und des Diphenylmonothioarsinat-Ions mit  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  und  $\text{Cd}^{\text{II}}$  werden beschrieben. Aus Elektronenabsorptionsspektren und magnetischen Messungen kann die Struktur dieser Übergangsmetallkomplexe abgeleitet werden. Die Liganden werden in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe eingeordnet. Es wird erstmals über die Säuren  $\text{H}[\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})\text{S}]$ ,  $\text{H}[\text{Bzl}_2\text{As}(\text{O})\text{S}]$  und  $\text{H}[\text{Bzl}_2\text{AsS}_2]$  berichtet.

### Transition Metal Chalcogen Compounds

### About Dibenzylidithioarsinato-, Dibenzylmonothioarsinato-, and Diphenylmonothioarsinato-Complexes

The preparation and properties of the chelate complexes of the dibenzylidithioarsinate ion with  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , and  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , of the dibenzylmonothioarsinate ion with  $\text{Co}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , and of the diphenylmonothioarsinate ion with  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , and  $\text{Cd}^{\text{II}}$  are reported. The structure of these transition metal complexes can be determined from electronic spectra and magnetic measurements. The position of the ligands in the spectrochemical and nephelauxetic series is given. The acids  $\text{H}[\text{Ph}_2\text{As}(\text{O})\text{S}]$ ,  $\text{H}[\text{Bzl}_2\text{As}(\text{O})\text{S}]$ , and  $\text{H}[\text{Bzl}_2\text{AsS}_2]$  were reported for the first time.

### 1. Einleitung und Allgemeines zur Darstellung

Während zahlreiche Untersuchungen über Dialkyl- und Diarylidithiophosphinato-Komplexe durchgeführt worden sind, liegen bisher nur wenige Angaben über Monothiophosphinato-Komplexe des Typs  $\text{M}[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{S}]_n$  ( $\text{R}$  = Alkyl- bzw. Arylrest) vor<sup>1-3</sup>). Die entsprechenden Arsenverbindungen sind noch nicht beschrieben worden. Wir berichten hier über die Darstellung einiger Dithio- und Monothioarsinato-Komplexe sowie die Messung und Ausdeutung der Elektronenspektren. Interessant erschien besonders die relative Lage der Liganden in der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihe.

\*\*) Stipendiat der *NATO-Scientific Affairs Division* aus Griechenland (Univ. Thessaloniki).

1) W. Kuchen und H. Hertel, Chem. Ber. 101, 1991 (1968).

2) S. Brückner, M. Calligaris, G. Nardin und L. Randaccio, Chem. Commun. 1969, 474.

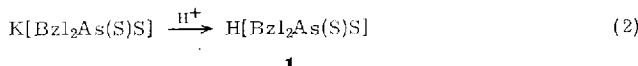
3) M. Calligaris, A. Ciana, S. Meriani, G. Nardin, L. Randaccio und A. Ripamonti, J. Chem. Soc. A 1970, 3386.

Die Reaktion der Alkalalisalze aliphatischer und aromatischer Arsinsäuren mit H<sub>2</sub>S in Äthanol führt zu den entsprechenden Salzen der Dithioarsinsäuren<sup>4,5)</sup>:

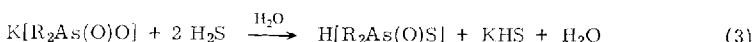


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>(=BzI); M = Na, K

Dibenzyl-dithioarsinsäure (**1**) erhält man bei Ansäuern der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Essigsäure.



Dagegen soll nach Literaturangaben die Umsetzung von wäßrigen alkalischen Lösungen der Dibenzylsäure mit H<sub>2</sub>S zum entsprechenden Salz der Dibenzylmonothioarsinsäure führen<sup>4,6)</sup>. Wir fanden jedoch, daß in wäßriger Lösung die Monothiosäure direkt abgeschieden wird:



2	R
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>

Aus den freien Dithiosäuren werden mit KOH die Kaliumsalze dargestellt und aus diesen mit Metallchloriden die entsprechenden Komplexe nach:



#### 4 - 11

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = O

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClI<sub>2</sub>; X = O

R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; X = S

	M	n
<b>4</b>	Co <sup>II</sup>	2
<b>5</b>	Zn <sup>II</sup>	2
<b>6</b>	Cd <sup>II</sup>	2

	M	n
<b>7</b>	Co <sup>II</sup>	2
<b>8</b>	Zn <sup>II</sup>	2

	M	n
<b>9</b>	Co <sup>II</sup>	2
<b>10</b>	Ni <sup>II</sup>	2
<b>11</b>	Cd <sup>II</sup>	2

Alle Substanzen sind in Wasser unlöslich und unter Luft- und Lichtabschluß nahezu unbegrenzt haltbar. In Chloroform lösen sie sich relativ gut und ohne Zersetzung. Molekülmasse-Bestimmungen<sup>7)</sup> in CHCl<sub>3</sub> zeigen, daß die Arsinsäuren **1**–**3** monomer vorliegen.

<sup>4)</sup> M. Förster, H. Hertel und W. Kuchen, Angew. Chem. **82**, 842 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 811 (1970).

<sup>5)</sup> A. Müller und P. Werle, Chem. Ber. **104**, 3782 (1971).

<sup>6)</sup> A. Michaelis und U. Paetow, Liebigs Ann. Chem. **233**, 60 (1886).

<sup>7)</sup> Die Molmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer bestimmt.

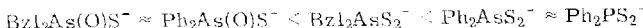
## 2. Elektronenabsorptionsspektren und magnetische Messungen

### Elektronenspektren der Kobalt(II)-Komplexe

Aus den Spektren<sup>8)</sup> und dem beobachteten Paramagnetismus<sup>9)</sup> der Kobalt-Komplexe von  $\mu_{\text{eff}} = 4.5$  B. M. für **4** und **7** sowie 4.4 B. M. für **9** folgt eine tetraedrische Anordnung der  $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_2\text{S}_2^-$ -bzw.  $\text{Co}^{\text{II}}\text{S}_4$ -Chromophore.

Die Bandenlagen der längstwelligen Übergänge gehen aus Tab. 1 hervor. Die Übergänge  $v_3(^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1 (\text{P}))$  weisen ausgeprägte Feinstruktur auf. Unter der Annahme, daß es sich hierbei stets um Quartett-Quartett-Übergänge handelt, wurde für die Rechnung der Bandenschwerpunkt zugrundegelegt<sup>10)</sup>.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß die beiden Monothioarsinat-Ionen kleinere Ligandenfeldparameter aufweisen als die Dithioanaloga. Auch ihr nephelauxetischer Effekt ist wesentlich geringer. Bei Anordnung der Liganden nach steigendem Kristallfeldparameter erhält man die spektrochemische Reihe



### Elektronenspektrum von $\text{Ni}/(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AsS}_2/2$ (**10**)

Tab. 2 enthält die längstwelligen Übergänge im Elektronenabsorptionsspektrum von **10** und ähnlichen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen, deren Zuordnung sowie die Ligandenfeldparameter  $\Delta_1$ . Aus den Bandenlagen und dem beobachteten Diamagnetismus folgt quadratisch-planare Anordnung der  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{S}_4$ -Chromophore.

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen -- Landesamt für Forschung* -- und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung sowie Herrn cand. chem. Stück für seine Mitarbeit.

## Experimenteller Teil

a) *Dibenzylthioarsinsäure (1)*: In eine äthanolische Lösung von 9.18 g (30 mmol) Dibenzylarsinsäure<sup>11)</sup> und 1.68 g KOH wird 3 h  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet und die Lösung i. Vak. auf dem Wasserbad eingedampft. Das so gewonnene Kaliumdibenzylthioarsinat, das auch zur Darstellung der Komplexe **9–11** benutzt werden kann, wird mit verd. Essigsäure versetzt. Die ausfallende Dithiosäure **1** wird abfiltriert und aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 45 % farblose Kristalle, Schmp. 208°C.

IR<sup>12)</sup>: 3025 s, 2910 s, 1597 m, 1491 st, 1450 st, 1410 s--m, 1214 s, 1165 s, 1151 s, 1141 s, 1061 m--st, 1028 m, 910 s, 818 m, 799 s, 791 s, 780 s, 754 st, 696 st, 486 st, 464 m, 450 s--m, 399 m, 368  $\text{cm}^{-1}$  m.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{AsS}_2$  (322.3) Ber. C 52.17 H 4.69 S 19.89

Gef. C 53.8 H 4.75 S 19.7

Mol.-Masse 319 (dampfdruckosmometr. in  $\text{CHCl}_3$ ;  $c = 0.017$  M)

<sup>8)</sup> Die Spektren wurden mit einem Spektrometer Perkin-Elmer EPS-3T aufgenommen.

<sup>9)</sup> Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten Gouyschen-Waage bei Raumtemperatur durchgeführt und bezüglich der diamagnetischen Anteile und des TUP korrigiert.

<sup>10)</sup> F. A. Cotton und M. Godgome, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1777 (1961).

<sup>11)</sup> F. Sachs und H. Kantorowicz, Ber. Deut. Chem. Ges. **41**, 2767 (1908).

<sup>12)</sup> Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer Perkin-Elmer 180 an Nujolverreibungen und CsJ-Preßlingen gemessen (st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit, Sch = Schulter) und werden nach Sicherstellung der Struktur der Verbindungen zugeordnet.

Tab. 1. Bandenlagen  $\nu_{\text{max}}$  von  $\nu_2(4A_2 \rightarrow 4T_1(\text{F}))$  und  $\nu_3(4A_2 \rightarrow 4T_1(\text{P}))$  sowie Ligandenfeldparameter  $\Delta$ , Racah-Parameter  $B$  und nephelauxeticcher Parameter  $\beta = B' - (\text{Komplex})/B_0$  (ion) tetraedrischer Komplexe  $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2$  (in Chloroform, Angaben in  $10^3/\text{cm}$ ; SP = für die Rechnung benutzter Schwerpunkt  $\nu_3$ ;  $B_0 = 967 \text{ cm}^{-1}$ , Sch = Schulte)

Kobalt(II)-Komplex	$\text{Co}^{\text{II}}\text{L}\text{-Chromophor}$	$\nu_2$	$\nu_3$	SP	$\Delta$	$B'$	$\beta$
$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As(O)}\text{S}]_2$ 4	$\text{CoO}_2\text{S}_2$	(6.7)	14.4 13.7 Sch 12.4	16.0 16.4	3.84	0.77	0.88
$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{As(O)}\text{S}]_2$ 7	$\text{CoO}_2\text{S}_2$	(6.7)	16.4 14.5 13.5 Sch 12.8	17.9 16.6 16.6	3.83	0.783	0.81
$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsS}_2]_2$ <sup>a)</sup>	$\text{CoS}_4$	(8.0)	14.7 15.6 Sch 14.7	14.8	4.77	0.566	0.59
$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AsS}_2]_2$ 9	$\text{CoS}_4$	(8.0)	14.7 13.0 Sch 14.3 15.8 Sch	14.2	4.82	0.516	0.53
$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2$ <sup>b)</sup>	$\text{CoS}_4$	(8.0)		14.9	4.76	0.574	0.59

<sup>a)</sup> Vgl. I. c. S<sub>1</sub>.

<sup>b)</sup> KBr-Preßling.

Tab. 2. Bandenlagen  $\nu_1(1A_g \rightarrow 1A_{2g})$  und  $\nu_2(1A_{1g} \rightarrow 1B_{1g})$  sowie Ligandenfeldparameter  $\Delta_1$  (für  $F = 800 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>a)</sup> von  $\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AsS}_2]_2$  (10) und anderen Komplexen mit quadratisch-planarem  $\text{Ni}^{II}\text{S}_4$ -Chromophor (in Chloroform, Angaben in  $10^3/\text{cm}$ )

Komplex	$\nu_1$	$\nu_2$	$\Delta_1$
$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{AsS}_2]_2$ (10)	14.1	18.5 (24.7 Sch) (29.6) <sup>b)</sup>	16.9
$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsS}_2]_2$ <sup>a)</sup>	13.7	18.2	16.5
$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2$ <sup>a)</sup>	14.0	17.9	16.8

<sup>a)</sup> Vgl. Mettwert bzw. I. c.<sup>5</sup>.      <sup>b)</sup> weitere Banden.

b) *Diphenylmonothioarsinsäure* (**2**): 13.1 g Diphenylarsinsäure<sup>13)</sup> und 2.8 g KOH werden in 100 ml Wasser gelöst, Rückstände gegebenenfalls abfiltriert und etwa 4 h H<sub>2</sub>S eingeleitet. Der sich bildende farblose, kristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Getrocknet wird i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Ausb. 50% farblose Kristalle, Schmp. 106°C.

IR<sup>12)</sup>: 3160 br, m, 1478 m, 1038 st, 1308 m, 1178 m, 1080 st, 1066 s, 1021 m, 996 m, (920 s, 885 s), 750 st, 740 st, 604 st, 588 sst, 572 s, ≈ 535 m, br, 499 sst, 470 st, 460 st, 339 st, 310 cm<sup>-1</sup> m.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>AsOS (278.2) Ber. C 51.85 H 3.99 As 26.93 S 11.53

Gef. C 51.5 H 3.9 As 26.0 S 11.3

Mol.-Masse 277 (dampfdruckosmometr. in CHCl<sub>3</sub>; c = 0.01 M)

c) *Dibenzylmonothioarsinsäure* (**3**): In eine Lösung von 9.18 g (30 mmol) Dibenzylarsinsäure<sup>11)</sup> und 1.68 g KOH in 50 ml Wasser wird 3 h H<sub>2</sub>S eingeleitet. Die ausgefallene Monothiosäure **3** wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 50% farblose glänzende Blättchen, Schmp. 117°C. **3** ist in Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkohol löslich.

IR<sup>12)</sup>: 3230 st, 3082 s, 3060 s, 3030 s, 2970 s, 2920 s, 1600 m, 1492 st, 1453 st, 1404 st, 1216 m, 1190 m, 1151 s, 1130 m, 1110 s, 1070 st, 1035/1028 m, 911 m, 828 m, 760 st, 695 st, 628 m, 561/555 m, 489 st, 466/454 m, 295 st, 255 cm<sup>-1</sup> m.

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>AsOS (306.3) Ber. C 54.91 H 4.94 S 10.47

Gef. C 55.2 H 4.9 S 10.3

Mol.-Masse 298 (dampfdruckosmometr. in CHCl<sub>3</sub>; c = 0.0016 M)

d) *Bis(diphenylmonothioarsinato)kobalt(II)* (**4**): Durch Umsetzung von **2** mit der ber. Menge KOH in Äthanol erhält man das Kaliumdiphenylmonothioarsinat, das zur Darstellung der Diphenylmonothioarsinato-Komplexe verwendet wird.

Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in 10 ml Wasser gibt man unter Rühren eine wäßr. (oder alkoholische) Lösung von 1.3 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As(O)S]. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und Äthanol gewaschen und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 80% blaues Pulver. Der Komplex ist in Wasser und Alkohol unlöslich; relativ leicht löslich dagegen in Chloroform und Benzol.

IR<sup>12)</sup>: 3070 s, 3050 m, 1480 st, 1439 st, 1335 s, 1309 s, 1180 s, 1159 s, 1082 st, 1065 s, 1024 s—m, 996 s—m, 820 st, br (strukturiert), 735 st, 686 st, 500 Sch, 475 st, 340 m, 305 cm<sup>-1</sup> m.

CoC<sub>24</sub>H<sub>20</sub>As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (615.3) Ber. As 24.35 Co 9.58 S 10.42

Gef. As 23.9 Co 9.6 S 10.6

Mol.-Masse 603 (dampfdruckosmometr. in CHCl<sub>3</sub>, c = 0.0017 M)

e) *Bis(diphenylmonothioarsinato)zink(II)* (**5**): 0.27 g (2 mmol) ZnCl<sub>2</sub> werden in 10 ml Methylol gelöst und mit einer äthanol. Lösung von 1.3 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As(O)S] versetzt. Der ausfallende farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 70%. **5** ist unlöslich in Wasser und Äthanol, relativ gut löslich in Chloroform und Benzol.

IR (Hauptabsorptionsbanden zwischen 900 und 300 cm<sup>-1</sup>)<sup>12)</sup>: 820 st, 736 st, 698 st, 480 st, 455 m, 344 m, 312 cm<sup>-1</sup> m.

ZnC<sub>24</sub>H<sub>20</sub>As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (621.8) Ber. As 24.10 S 10.31 Zn 10.51

Gef. As 23.7 S 10.4 Zn 10.4

<sup>13)</sup> A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **321**, 151 (1902).

f) *Bis(diphenylmonothioarsinato)cadmium(II)* (**6**): Zu einer Lösung von 0.37 g (2.0 mmol) CdCl<sub>2</sub> in 10 ml Wasser gibt man eine wäbr. Lösung von 1.3 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As(O)S]. Der ausfallende farblose Niederschlag wird abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. Getrocknet wird i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Ausb. 70 %. **6** ist in Chloroform und Benzol löslich.

IR (Hauptabsorptionsbanden zwischen 900 und 300 cm<sup>-1</sup>)<sup>12)</sup>: 840 Sch, 821 st, 735 st, 688 st, 477 st, 455 Sch, 345 m, 306 cm<sup>-1</sup> s.

CdC<sub>24</sub>H<sub>20</sub>As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (668.8) Ber. As 22.40 Cd 16.80 S 9.59

Gef. As 22.7 Cd 16.4 S 9.5

Mol.-Masse 752 (dampfdruckosmometr. in CHCl<sub>3</sub>; c = 0.015 M)

g) *Bis(dibenzylmonothioarsinato)kobalt(II)* (**7**): Durch Umsetzung von **3** mit der ber. Menge KOH in Methanol erhält man das zur Darstellung der Komplexe verwendbare Kaliumdibenzylmonothioarsinat.

Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 ml Wasser gibt man unter Röhren eine wäbr. Lösung von 1.4 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As(O)S]. Der ausfallende blaue Niederschlag wird behandelt, wie unter d) beschrieben. Ausb. 75 %, Schmp. 105°C. **7** ist in Chloroform und Benzol relativ gut und ohne Zers. löslich.

IR<sup>12)</sup>: 3065 s, 3030 s, 2920 s, 1600 m, 1495 st, 1454 st, 1405 m, 1065 m, 1031 m, 910 s, 820 br, st, 759 st, 694 st, 610 s, 560 s, 462 st, 409 Sch, 284 cm<sup>-1</sup> m.

CoC<sub>28</sub>H<sub>28</sub>As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (669.4) Ber. C 50.24 H 4.22 Co 8.80 S 9.58

Gef. C 49.8 H 4.2 Co 8.7 S 9.6

Mol.-Masse 1380 (dampfdruckosmometr. in CHCl<sub>3</sub>; c = 0.0065 M)

h) *Bis(dibenzylmonothioarsinato)zink(II)* (**8**): 0.27 g (2.0 mmol) ZnCl<sub>2</sub> werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einer äthanol. Lösung von 1.4 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As(O)S] versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird behandelt wie unter e) beschrieben. Ausb. 65 %. **8** ist in Chloroform und Benzol löslich.

IR (Hauptabsorptionsbanden zwischen 850 und 300 cm<sup>-1</sup>)<sup>12)</sup>: 845 br, st; 822 st, 759 st, 694 st, 620 s, 565 s, 556 s, 463 st, 443 cm<sup>-1</sup> m.

ZnC<sub>28</sub>H<sub>28</sub>As<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (675.9) Ber. As 22.17 S 9.49 Zn 9.67 Gef. As 21.8 S 9.8 Zn 9.6

i) *Bis(dibenzylidithioarsinato)kobalt(II)* (**9**): Das als Ausgangsprodukt dienende Kalium-dibenzylidithioarsinat wird gewonnen, wie unter a) beschrieben.

Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 ml Wasser gibt man unter Röhren eine wäbr. Lösung von 1.7 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As(S)S]. Der ausfallende grüne Niederschlag wird abgesaugt, mit Äthanol sowie Äther gewaschen und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 70 %. **9** ist in Chloroform und Benzol nur wenig löslich.

IR<sup>12)</sup>: 3060 s, 3030 s, 2910 s, 1598 m, 1493 st, 1451 st, 1402 s-m, 1062 m, 1029 m, 909 s, 820 m, 756 st, 964 st, 451 st, 410 m, 300 cm<sup>-1</sup> m.

CoC<sub>28</sub>H<sub>28</sub>As<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (701.6) Ber. C 47.94 H 4.02 As 21.36 Co 8.40 S 18.30

Gef. C 48.1 H 4.1 As 20.9 Co 8.1 S 18.0

Mol.-Masse 1390 (dampfdruckosmometr. in CHCl<sub>3</sub>; c = 0.0030 M)

k) *Bis(dibenzylidithioarsinato)nickel(II)* (**10**): Zu einer Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 10 ml Wasser gibt man unter Röhren eine wäbr. Lösung von 1.7 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>As(S)S]. Der ausfallende braune Niederschlag wird mit Wasser, Äthanol

sowie Äther gewaschen und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 80%. **10** ist in Chloroform und Benzol relativ gut löslich; die Lösungen sind längere Zeit stabil.

IR (Hauptabsorptionsbanden zwischen 900 und 300 cm<sup>-1</sup>)<sup>12)</sup>: 762/756 st, 698/692 st, 473 st, 463 st, 435 s, 339 m, 320 cm<sup>-1</sup> m.

NiC <sub>28</sub> H <sub>28</sub> As <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (701.4)	Ber. C 47.95 H 4.02 As 21.37 Ni 8.37 S 18.29
	Gef. C 47.6 H 3.9 As 21.9 Ni 8.3 S 17.9

I) *Bis(dibenzylidithioarsinato)cadmium(II) (11)*: Zu einer Lösung von 0.37 g (2.0 mmol) CdCl<sub>2</sub> in 10 ml Wasser gibt man unter Rühren eine wäbr. Lösung von 1.7 g K[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AsS<sub>2</sub>]. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Äthanol sowie Äther gewaschen und i. Vak. über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausb. 80%. **11** ist in Chloroform und Benzol relativ gut löslich.

IR (Hauptabsorptionsbanden zwischen 900 und 250 cm<sup>-1</sup>)<sup>12)</sup>: 757 st, 694 st, 455 st, 417 m, 265 cm<sup>-1</sup> m.

CdC <sub>28</sub> H <sub>28</sub> As <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (755.0)	Ber. C 44.54 H 3.76 As 19.58 Cd 14.89 S 16.96
	Gef. C 44.0 H 3.6 As 19.0 Cd 15.2 S 17.2

m) *Analytisches*: C und H wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt, Nickel und Kobalt gravimetrisch mit Diacetyl dioxim bzw.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol. Arsen, Zink und Cadmium wurden jodometrisch bzw. komplexometrisch titriert, Schwefel als BaSO<sub>4</sub> ausgewogen.

[292/73]