

Tetrathioquadratato-Metallkomplexe, I

Carbonyl-haltige Verbindungen

Franz Götzfried, Reinhard Grenz, Günter Urban und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 17. Dezember 1984

Tetrathioquadrat, $C_4S_4^{2-}$, tritt in den Komplexen des Typs $[L_nM(C_4S_4)ML_n]^x$ (1) ($x = 0$, $ML_n = Mn(CO)_4$, $Rh(CO)_2$, $Rh(COD)$, $Ir(COD)$; $x = 2-$, $ML_n = Cr(CO)_4$, $Mo(CO)_4$, $W(CO)_4$, $Re(CO)_3Br$) als Bis(chelat)-Ligand auf. Durch Umsetzung von Tetrathioquadrat mit den Tetrafluoroborato-Verbindungen $(\pi-C_5H_5)(OC)_3MFBF_3$ ($M = Mo, W$) und $(OC)_5ReFBF_3$ werden die Komplexe **2**, **4**, **5**, **7** mit $C_4S_4^{2-}$ als zwei- bzw. vierfach-einzähnigem Liganden erhalten. Durch S-Methylierung von **2b** entsteht $[(\pi-C_5H_5)(OC)_3W(C_4S_4Me_2)W(CO)_3(\pi-C_5H_5)]^{2+}(BF_4^-)_2$ (**3**) mit dem Dimethylester der Tetrathioquadratsäure als Brückenligand.

Tetrathiosquarato Metal Complexes, I

Carbonyl Containing Compounds

Tetrathiosquarate, $C_4S_4^{2-}$, appears in the complexes $[L_nM(C_4S_4)ML_n]^x$ (1) ($x = 0$, $ML_n = Mn(CO)_4$, $Rh(CO)_2$, $Rh(COD)$, $Ir(COD)$; $x = 2-$, $ML_n = Cr(CO)_4$, $Mo(CO)_4$, $W(CO)_4$, $Re(CO)_3Br$) as bis(chelate) ligand. The reactions of tetrathiosquarate with the tetrafluoroborato compounds $(\pi-C_5H_5)(OC)_3MFBF_3$ ($M = Mo, W$) and $(OC)_5ReFBF_3$ give the complexes **2**, **4**, **5**, **7** with $C_4S_4^{2-}$ as two- or fourfold monodentate ligand, respectively. S-Methylation of **2b** yields the complex $[(\pi-C_5H_5)(OC)_3W(C_4S_4Me_2)W(CO)_3(\pi-C_5H_5)]^{2+}(BF_4^-)_2$ (**3**) with the dimethyl ester of tetrathiosquaric acid as bridging ligand.

Kaliumtetrathioquadrat, $K_2[C_4S_4]$, wurde von Seitz et al.¹⁾ als erster Vertreter der Thiokohlenstoffe $C_nS_n^{2-}$ dargestellt. Über Chelatkomplexe mit diesem Liganden wurde kurz berichtet²⁾. Wir fanden nun für Tetrathioquadrat eine Reihe von Koordinationsweisen.

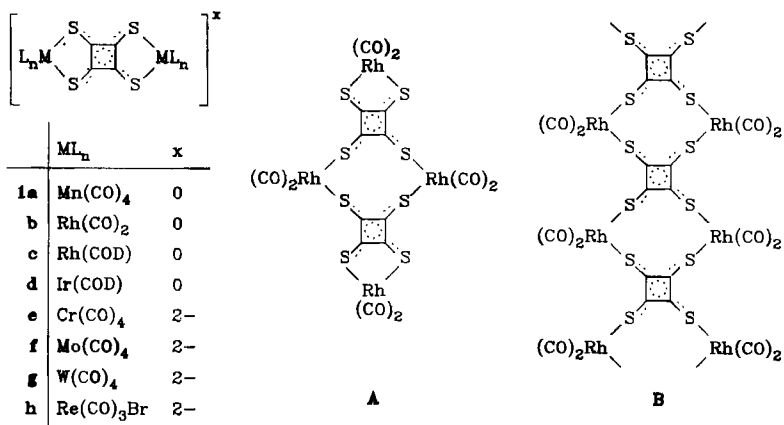
Von schwefelhaltigen Chelatliganden wie Dithiolaten $[R_2C_2(S)_2]^{2-}$ ³⁾, Dithiocarbonat³⁾, Dithiocarbamat^{4,5)}, Dithiooxalat⁶⁾, Tetrathiooxalat⁷⁾ ist eine Vielzahl von Komplexen bekannt. Auch Tetrathiomolybdat und -wolframat treten häufig als Bis(chelat)-Liganden auf⁸⁾. Während der „Oxokohlenstoff“ $C_4O_4^{2-}$ im allgemeinen keine Chelatkomplexe bildet⁹⁾, wurden mit Dithioquadrat *S,S'*-Chelate erhalten¹⁰⁾.

Im folgenden berichten wir über Reaktionen von Tetrathioquadrat mit verschiedenen Metallcarbonylen.

1. Bis(chelat)-Komplexe

Durch Umsetzung der Hexacarbonyle der Metalle der VI. Nebengruppe oder von $\text{Mo(CO)}_5\text{THF}$, von Mangan-, Rheniumhalogeniden $\text{M(CO)}_5\text{X}$, sowie von $[\text{Rh(CO)}_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Rh(COD)Cl}]_2$ mit Tetrathioquadratrat wurden die Bis(chelat)-Verbindungen des Typs **1** erhalten. Die anionischen Komplexe **1e–h** wurden als Tetraphenylarsoniumsalze isoliert. Die IR-Spektren von **1a, e–h** (vgl. Experimenteller Teil) zeigen neben den $\nu(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{S})$ -Banden die für Tri- bzw. Tetracarbonyl typischen $\nu(\text{CO})$ -Muster.

Eine Ausnahme bildet **1b**, das neben den beiden intensiven $\nu(\text{CO})$ -Banden Schultern sowie zusätzliche schwache Absorptionen aufweist. Eine Erklärung hierfür wären Gittereffekte; es kann jedoch auch eine mehrkernige Struktur **A** oder **B** vorliegen. **A** entspricht der Struktur von $\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{Bisimidazolat})_2^{11)}$.



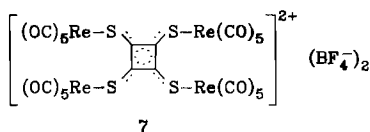
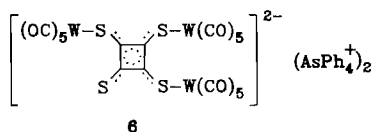
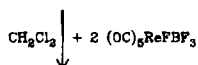
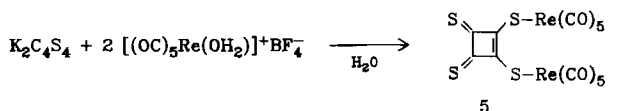
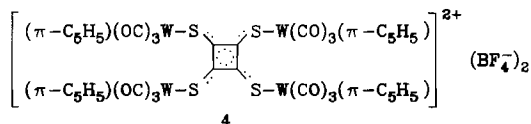
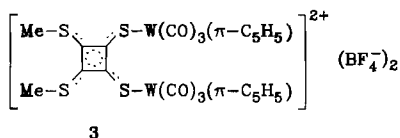
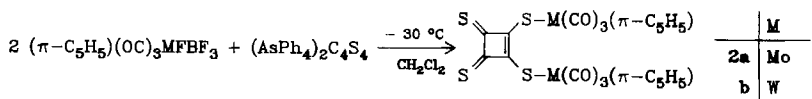
2. Tetrathioquadratrat als zwei-, drei- und vierfach-einzähniger Ligand

Solche Komplexe entstehen bei der Umsetzung von Tetrathioquadratrat mit Komplexen, in denen der schwach koordinierte anionische Ligand leicht, die CO-Gruppen jedoch unter milden Bedingungen nicht substituiert werden. So setzen sich die „metallorganischen Lewis-Säuren“ $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{M}-\text{FBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)¹²⁾ mit $(\text{AsPh}_4)_2\text{C}_4\text{S}_4$ zu den bis-S-metallierten Tetrathioquadratraten **2** um. **2a, b** lassen sich durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie von weiteren Produkten (drei- bzw. vierfach S-metallierte Tetrathioquadratrate) reinigen.

2b läßt sich mit Trimethyloxoniumsalz an den beiden freien, elektrophilen Schwefelatomen unter Bildung von **3** alkylieren. Hier wirkt der Dimethylester der Tetrathioquadratsäure, der frei isoliert wurde¹³⁾, als Brückenligand.

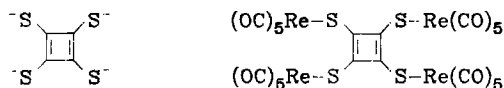
2b liefert mit weiterem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WFBF}_3$ den vierfach S-metallierten Komplex **4**.

Auch „ Re(CO)_5^+ “ (als $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$) kann über die Zwischenstufe **5**¹⁴⁾ an alle vier S-Atome des Tetrathioquadratrats addiert werden. Bei der Umsetzung von $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4$ mit dem THF-Komplex $(\text{CO})_5\text{W(THF)}$ konnte das tris-metallierte Tetrathioquadratrat-Derivat **6** isoliert werden.



Die Verbindungen **3**, **4** und **7** kann man als stabile Vertreter von Cyclobutendiylum-Kationen des Typs $[\text{C}_4(\text{SR})_4]^{2+}$ mit Hückel-Aromatizität (2π) auffassen; das Dikation des Tetramethylesters der Tetrathioquadratsäure ist wenig stabil^[13].

Durch polarographische Reduktion von Tetrathioquadratato wurde ein Hinweis auf die Existenz des $\text{C}_4\text{S}_4^{4-}$ -Ions erhalten^[2a]. Durch Koordination der $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe an die vier Schwefelatome erschien eine Stabilisierung des Cyclobutandienderivats $[\text{C}_4\text{S}_4]^{4-}$ möglich. Die Reduktion von **7** mit Natriumamalgam vollzieht sich jedoch unter Bildung des $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ -Anions, das nach Alkylierung mit Methyljodid als $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ nachgewiesen werden konnte.



Über weitere Tetrathioquadratato-Komplexe wird an anderer Stelle berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für die Förderung unserer Arbeiten. Herrn Dr. Klaus Raab danken wir für wertvolle Mitarbeit, den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, für die großzügige Überlassung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. — Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre bzw. -kolben. Zur Trennung fest-flüssiger Substanzgemische unter Stickstoff wurden Fritten mit angesetztm Hahn bzw. eine Laborzentrifuge (Typ Macrofuge 6—4, Fa. Heraeus-Christ) verwendet. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 297, 325. NMR-Spektren: Varian FT 80, Jeol FX 90.

Die nachstehenden *Ausgangsmetallkomplexe* wurden nach Literaturmethoden synthetisiert: $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}^{15}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{16}$, $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)¹⁷, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}^{18}$, $(\text{OC})_5\text{ReF}(\text{BF}_3)^{19}$, $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{MoF}(\text{BF}_3)^{12}$, $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}(\text{BF}_3)^{12}$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2\text{C}_4\text{S}_4^{14}$. $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach Seitz¹⁾ erhalten.

Bis(tetraphenylarsonium)-tetrathioquadratato: Nach Zugabe einer Lösung von 1.63 g (3.89 mmol) Ph_4AsCl in 15 ml Wasser zu einer Lösung von 0.53 g (1.94 mmol) $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml Wasser unter Rühren fällt sofort ein gelber, schlammiger Niederschlag aus. Dieser wird nach 12 h Rühren abzentrifugiert, mit Wasser bis zur Chloridfreiheit gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. quantitativ. $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{C}_4\text{S}_4$ löst sich kaum in Wasser, gut in Methylenchlorid, mäßig in Methanol.

$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{S}_4$ (943.0) Ber. C 66.23 H 4.28 S 13.60 Gef. C 66.27 H 4.22 S 13.87

Darstellung der neutralen Tetrathioquadratato-Komplexe 1a—d

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 270 mg (1 mmol) $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 1 (bei dimeren) bzw. 2 mmol Halogenokomplex werden in 20 ml THF gelöst bzw. suspendiert und einen Tag bei 20°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit H_2O und THF gewaschen und i. Hochvak. bei 50°C getrocknet. Ausb. 90%.

Nach dieser Vorschrift werden mit den Halogenokomplexen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) folgende Verbindungen dargestellt: μ -Tetrathioquadratato-bis(tetracarbonylmangan(I)) (1a), μ -Tetrathioquadratato-bis(dicarbonylrhodium(I)) (1b), μ -Tetrathioquadratato-bis(1,5-cyclooctadienrhodium(I)) (1c), μ -Tetrathioquadratato-bis(1,5-cyclooctadieniridium(I)) (1d).

Darstellung der anionischen Tetrathioquadratato-Komplexe 1e—1g

a) **Allgemeine Arbeitsvorschrift:** 270 mg (1.0 mmol) $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 2 mmol des entsprechenden Hexacarbonyls werden in 10 ml Diglyme bis zur Beendigung der CO-Entwicklung auf 120°C erhitzt. Diglyme wird i. Hochvak. abdestilliert und der Rückstand in 10 ml EtOH gelöst. Durch Zugabe von 840 mg (2.0 mmol) AsPh_4Cl wird das Tetraphenylarsoniumsalz ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit H_2O sowie THF gewaschen und anschließend i. Hochvak. bei 40°C getrocknet. Ausb. 80%.

Nach dieser Vorschrift werden folgende Verbindungen dargestellt: Bis(tetraphenylarsonium)- μ -tetrathioquadratato-bis(tetracarbonylchromat(0)) (1e), Bis(tetraphenylarsonium)- μ -tetrathioquadratato-bis(tetracarbonylmolybdat(0)) (1f), Bis(tetraphenylarsonium)- μ -tetrathioquadratato-bis(tetracarbonylwolframat(0)) (1g).

b) **1f durch Umsetzung von $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{THF}$ (indirekte Methode):** Zu einer bis zur Beendigung der CO-Entwicklung bestrahlten Lösung von 264 mg (1.0 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 180 ml THF gibt man 136 mg (0.5 mmol) $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und rührt bei 20°C 14 h. Man engt die Lösung auf 1/4 des Volumens ein und filtriert von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial ab. Anschließend wird durch Zugabe von 420 mg (1.0 mmol) AsPh_4Cl das Tetraphenylarsoniumsalz 1f ausgefällt, das wie unter a) angegeben weiter aufgearbeitet wird. Ausb. 400 mg (60%).

c) **1g** durch Umsetzung von $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ mit $W(CO)_6THF$ (indirekte Methode): Bestrahlt man eine Suspension von 136 mg (0.5 mmol) $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ in einer Lösung von 350 mg (1.0 mmol) $W(CO)_6$ in 180 ml THF bis zur Beendigung der CO-Entwicklung und rührt anschließend noch 5 h, so erhält man bei Aufarbeitung wie unter b) angegeben **1g** mit 75% Ausb. (570 mg).

Tab. 1. IR-Daten (cm^{-1}) von **1a–g** (in Nujol)

	$\nu(C \equiv C \cdots S)$	$\nu(CO)$
1a	1300 vs, 1265 s, 1240 vs, 1215 s	2091 m, 2012 s, 2000 s, 1956 s
1b	1317 s, 1260 vs, br	2104 w, 2079 vs, br, 2005 vs, br, 1979 w, 1892 w
1c	1265 vs, br, 1228 m	
1d	1260 vs, br	
1e	1269 vs, 1251 vs	1985 m, 1887 s, 1861 vs, 1820 s ^{a)}
1f	1260 vs, br	1998 m, 1894 s, 1863 s, 1822 s ^{a)}
1g	1260 vs, br	1992 m, 1886 s, 1861 s, 1825 m ^{a)}

^{a)} In THF.

Bis(tetraphenylarsonium)-μ-tetrathioquadratato-bis(bromotricarbonylrhenat(I)) (**1h**): 0.60 g (1.5 mmol) $Re(CO)_3Br$ und 0.20 g (0.75 mmol) $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ werden in 10 ml THF 5 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 30 ml H_2O zugesetzt und filtriert. Anschließend wird mit 0.60 g (1.5 mmol) $AsPh_4Cl$ das Produkt ausgefällt. **1h** kann aus Methanol umkristallisiert werden. Die Trocknung erfolgt i. Hochvak. bei 50°C. Ausb. 680 mg (55%). — IR (in THF) [cm^{-1}]: 2017 s, 1918 vs, br (νCO); IR (in Nujol): 1255 vs, br ($\nu C \equiv C \cdots S$).

μ-Tetrathioquadratato-bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (**2a**): 370 mg (1.12 mmol) $CpMo(CO)_3FBF_3$ werden frisch in 10 ml Methylenchlorid dargestellt¹²⁾. Bei −30°C wird langsam eine Suspension von 0.53 g (0.56 mmol) $(Ph_4As)_2C_4S_4$ in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach 3 h Rühren bei −30°C wird das Reaktionsgemisch auf wenige ml eingeeengt und mit Methylenchlorid als Elutionsmittel chromatographisch gereinigt (stationäre Phase Kieselgel 60). Die rote Hauptfraktion wird eingeeengt und das Produkt mit Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 160 mg (63%). — IR (fest in KBr) [cm^{-1}]: 1235 vs, 1138 m ($\nu C \equiv C \cdots S$), 2043 s, 1955 vs, br, 1870 m, br (νCO); IR (in CH_2Cl_2): 2050 s, 1980 s, 1965 s, 1880 br (νCO). — ¹H-NMR (in CD_2Cl_2 ; bezogen auf CD_2Cl_2 ($\delta = 5.33$)): $\delta = 5.74$ (s).

μ-Tetrathioquadratato-bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram) (**2b**): 690 mg (1.64 mmol) $CpW(CO)_3FBF_3$ werden frisch in 10 ml Methylenchlorid dargestellt¹²⁾. Nach Abkühlung auf −50°C wird eine Suspension von 0.77 g (0.82 mmol) $(Ph_4As)_2C_4S_4$ in 10 ml Methylenchlorid langsam zugegeben. Die Temp. wird anschließend auf −30°C erhöht und das Reaktionsgemisch 36 h bei dieser Temp. gerührt. Die Lösung wird auf wenige ml eingeeengt und chromatographisch aufgetrennt (CH_2Cl_2 /Kieselgel 60). Die rote Hauptfraktion wird eingeeengt. Mit Pentan läßt sich das Produkt ausfällen. Der Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 410 mg (60%). — IR (fest in KBr) [cm^{-1}]: 1230 vs, br, 1148 m ($\nu C \equiv C \cdots S$), 2047 s, 1964 s, 1938 vs (νCO); IR (CH_2Cl_2): 1230 vs, 1137 m ($\nu C \equiv C \cdots S$), 2047 s, 1965 s, 1948 vs (νCO). — ¹H-NMR (in CD_2Cl_2 ; bezogen auf CD_2Cl_2 ($\delta = 5.33$)): $\delta = 5.86$ (s). — ¹³C-NMR (in CD_2Cl_2 ; bezogen auf CD_2Cl_2 ($\delta = 54.2$)): $\delta = 96.2$.

Tab. 2. Analytische Daten von 1–7

	Summenformel (Molmasse)		C	Analysen H	S	Farbe
1a	$C_{12}Mn_2O_8S_4$ (510.2)	Ber.	28.24	—	25.13	rot
		Gef.	28.36	—	23.87	
1b	$C_8O_4Rh_2S_4$ (494.1)	Ber.	19.44	—	—	schwarzbraun
		Gef.	18.85	—	—	
1c	$C_{20}H_{24}Rh_2S_4$ (598.4)	Ber.	40.13	4.04	21.42	rotbraun
		Gef.	40.31	4.38	20.63	
1d	$C_{20}H_{24}Ir_2S_4$ (777.0)	Ber.	30.91	3.11	—	braun
		Gef.	30.06	3.29	—	
1f	$C_{60}H_{40}As_2Mo_2O_8S_4$ (1358.9)	Ber.	53.03	2.97	—	violett
		Gef.	52.57	3.40	—	
1g	$C_{60}H_{40}As_2O_8S_4W_2$ (1534.6)	Ber.	46.87	2.62	—	violett
		Gef.	46.93	2.74	—	
1h	$C_{58}H_{40}As_2Br_2O_6Re_2S_4$ (1641.4)	Ber.	42.44	2.45	—	rot
		Gef.	41.87	2.41	—	
2a	$C_{20}H_{10}Mo_2O_6S_4$ (666.4)	Ber.	36.05	1.51	19.24	rot
		Gef.	37.57	2.40	19.06	
2b	$C_{20}H_{10}O_6S_4W_2$ (842.2)	Ber.	28.52	1.20	15.23	rot
		Gef.	28.79	1.20	14.88	
3	$C_{22}H_{16}B_2F_8O_6S_4W_2$ (1045.9)	Ber.	25.26	1.54	12.26	schwarz
		Gef.	22.50	2.36	11.86	
4	$C_{36}H_{20}B_2F_8O_{12}S_4W_4$ (1681.8)	Ber.	25.71	1.20	7.63	blauschwarz
		Gef.	25.68	1.45	8.80	
6	$C_{67}H_{40}As_2O_{15}S_4W_3$ (1914.6)	Ber.	42.02	2.10	—	violett
		Gef.	42.10	2.78	—	
7	$C_{24}B_2F_8O_{20}Re_4S_4$ (1654.9)	Ber.	17.42	0.00	7.75	hellrot
		Gef.	17.28	0.11	7.68	

μ -[3,4-Bis(methylthio)cyclobuten-1,2-dithion]-bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-bis(tetrafluoroborat) (**3**): Eine Lösung von 0.05 g (0.06 mmol) **2b** in 10 ml Methylenchlorid wird mit 0.018 g (0.12 mmol) $Me_3O^+BF_4^-$ 48 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstehende schwarze Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Methylenchlorid und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 45 mg (70%). — IR (fest in KBr) $[cm^{-1}]$: 1248 m, br ($\nu C \cdots C \cdots S$), 3105 m (νCH), 2039 s, 1947 vs, 1060 vs, br ($\nu B-F$).

μ -Tetrathioquadratato-tetrakis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-bis(tetrafluoroborat) (**4**): Eine Lösung von 0.15 g (0.18 mmol) **2b** in 10 ml Methylenchlorid wird zu einer auf $-50^\circ C$ gekühlten Lösung von 160 mg (0.39 mmol) $CpW(CO)_3FBF_3$ in 10 ml Methylenchlorid getropft. Nach Erwärmen auf $-30^\circ C$ wird 12 h bei dieser Temp. gerührt. Der dabei ausfallende blauschwarze Niederschlag wird mit Methylenchlorid sowie Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. — Ausb. 195 mg (65%). — IR (fest in KBr) $[cm^{-1}]$: 1231 vs ($\nu C \cdots C \cdots S$), 2044 s, 1960 sh, 1938 vs, br (νCO).

μ -Tetrathioquadratato-tetrakis(pentacarbonylrhenium)-bis(tetrafluoroborat) (**7**): 0.14 g (0.34 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden mit einer Lösung von 0.14 g (0.17 mmol) $[Re(CO)_5]_2(C_4S_4)$ in 12 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Suspension wird ca. 40 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstehende, hellrote Niederschlag wird abzentrifugiert, mehrmals mit Methylenchlorid gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 260 mg (91%). — IR (fest in Nujol) $[cm^{-1}]$: 1287 sh,

1243 vs, br, 1205 sh ($\nu\text{C}\equiv\text{C}\cdots\text{S}$), 760 m ($\nu\text{C}-\text{S}$); IR (Nitromethan): 2158 s, 2095 sh, 2066 vs, 2056 vs, 2026 vs (νCO).

Reduktion von 7: 0.15 g (0.09 mmol) **7** werden in 10 ml THF suspendiert und mit 0.9 ml 0.9proz. Natriumamalgam 7 h unter kräftigem Rühren reduziert. Die zu Beginn blaß orangegelbe THF-Phase färbt sich dabei tiefrot. Die organische Phase wird vom Amalgam abgetrennt und filtriert. Die Lösung enthält $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, das nach Alkylierung mit Methyljodid als $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ nachgewiesen werden kann.

Bis(tetraphenylarsonium)- μ -tetrathioquadratato-tris(pentacarbonylwolframato(0)) (6): Die Umsetzung von $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4$ mit $\text{W}(\text{CO})_6$ nach der unter b) für **1f** angegebenen Vorschrift liefert in 80proz. Ausb. den Pentacarbonylkomplex **6**. — IR (fest in Nujol) $[\text{cm}^{-1}]$: 1240 vs, br ($\nu\text{C}\equiv\text{C}\cdots\text{S}$), 2060 m, 1926 vs, 1880 s (νCO , in THF).

- ¹⁾ R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. **109**, 2208 (1976); G. Seitz in: R. West, Oxocarbons, S. 15ff., Academic Press, Inc., New York 1980.
- ²⁾ ^{2a)} F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf und A. Sebald, Angew. Chem. **91**, 499 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 463 (1979). — ^{2b)} P. G. Jones, G. M. Sheldrick, A. Fügner, F. Götzfried und W. Beck, Chem. Ber. **114**, 1413 (1981).
- ³⁾ D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. **26**, 301 (1979).
- ⁴⁾ D. Coucouvanis, Prog. Inorg. Chem. **11**, 260 (1970).
- ⁵⁾ J. Willemse, J. A. Cras, J. J. Steggerda und C. P. Keijzers, Struct. Bonding (Berlin) **28**, 83 (1976).
- ⁶⁾ D. Coucouvanis in Transition Metal Chemistry, ed. A. Müller und E. Diemann, Verlag Chemie, Weinheim 1981; R. Mattes und H. Weber, Chem. Ber. **112**, 95 (1979); A. Gleizes und M. Verdaguer, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7373 (1981); L. Golic, N. Bulc und W. Dietzsch, Polyhedron **2**, 1201 (1983).
- ⁷⁾ P. Strauch, W. Dietzsch und E. Hoyer, Z. Chem. **23**, 448 (1983); J. J. Maj, A. D. Rae und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4278 (1982).
- ⁸⁾ A. Müller und E. Diemann, J. Chem. Soc. D **1971**, 65; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes und H. Bögge, Angew. Chem. **93**, 957 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 934 (1981).
- ⁹⁾ A. Weiß, Univ. München, persönliche Mitteilung.
- ¹⁰⁾ D. Coucouvanis, D. G. Holah und F. J. Hollander, Inorg. Chem. **14**, 2657 (1975).
- ¹¹⁾ S. W. Kaiser, R. B. Saillant, W. M. Butler und P. G. Rasmussen, Inorg. Chem. **15**, 2681, 2688 (1976).
- ¹²⁾ W. Beck und K. Schlöter, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1214 (1978).
- ¹³⁾ T. Kämpchen, G. Seitz und R. Sutrisno, Chem. Ber. **114**, 3448 (1981).
- ¹⁴⁾ K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **118**, 3830 (1985).
- ¹⁵⁾ E. W. Abel und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1959**, 1501.
- ¹⁶⁾ R. Cramer, Inorg. Synth. **15**, 17 (1974).
- ¹⁷⁾ J. L. Herde, J. C. Lambert und C. V. Senoff, Inorg. Synth. **15**, 18 (1974).
- ¹⁸⁾ H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson und J. M. Smith, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2844 (1967).
- ¹⁹⁾ K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, J. Organomet. Chem. **214**, 81 (1981); K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **117**, 3169 (1984).

[365/84]