

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 $(OC)_3ReFBF_3$ 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 $(OC)_3ReFBF_3$ 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.

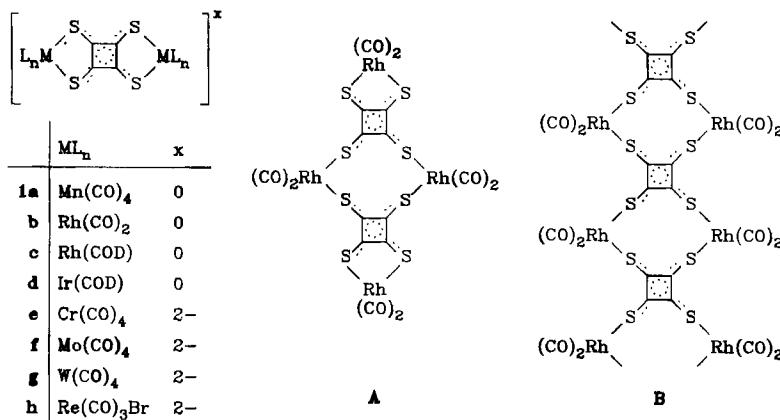
Von schwefelhaltigen Chelatliganden wie Dithiolaten $[R_2C_2(S)_2]^{2-}$ ³⁾, Dithiocarbonat³⁾, Dithiocarbamat^{4,5)}, Dithiooxalat⁶⁾, Tetrathiooxalat⁷⁾ ist eine Vielzahl von Komplexen bekannt. Auch Tetrathiomolybdat und -wolframat treten häufig als Bis(chelat)-Liganden auf⁸⁾. Während der „Oxokohlenstoff“ $C_4O_4^{2-}$ 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 $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$, von Mangan-, Rheniumhalogeniden $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$, sowie von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit Tetrathioquadratat 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. Tetracarbonyle 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⁾.



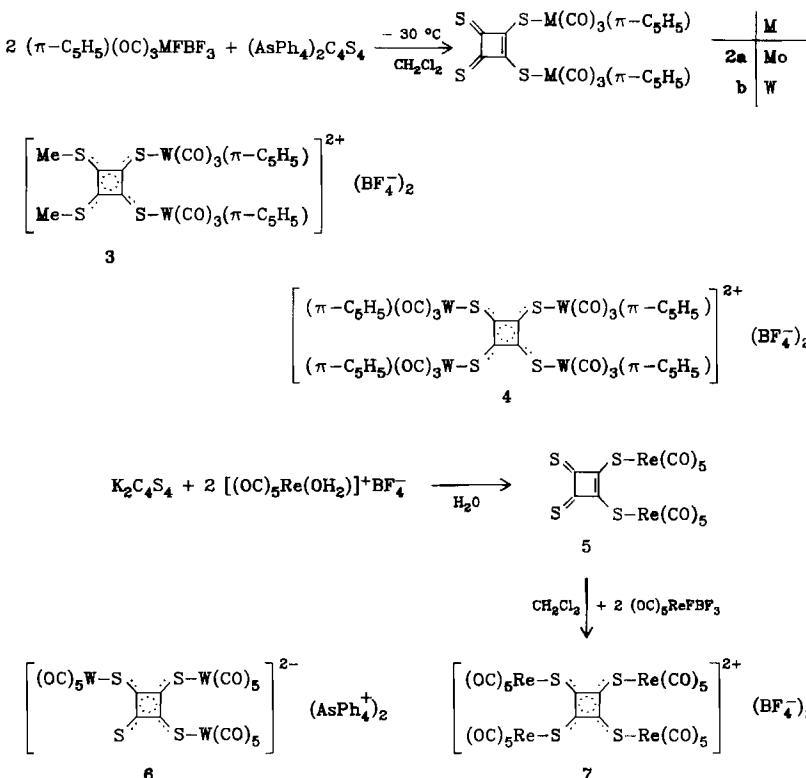
2. Tetrathioquadratat als zwei-, drei- und vierfach-einzähniger Ligand

Solche Komplexe entstehen bei der Umsetzung von Tetrathioquadratat 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“ ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{(OC)}_3\text{M} - \text{FBF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)¹²⁾ mit $(\text{AsPh}_3)_2\text{C}_4\text{S}_4$ zu den bis-S-metallierten Tetrathioquadrataten **2** um. **2a, b** lassen sich durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie von weiteren Produkten (drei- bzw. vierfach S-metallierte Tetrathioquadratate) 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.

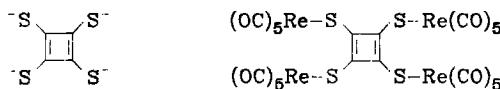
2b liefert mit weiterem $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{(OC)}_3\text{W})\text{FBF}_3$ den vierfach S-metallierten Komplex **4**.

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



Die Verbindungen **3**, **4** und **7** kann man als stabile Vertreter von Cyclobutendiylium-Kationen des Typs $[\text{C}_4(\text{SR})_4]^{2+}$ mit Hückel-Aromatizität (2π) auffassen; das Dikation des Tetramethylesters der Tetrathioquadratsäure ist wenig stabil¹³⁾.

Durch polarographische Reduktion von Tetrathioquadratat 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 Cyclobutadienderivats $[\text{C}_4\text{S}_4]^{4-}$ möglich. Die Reduktion von **7** mit Natriumamalgam vollzieht sich jedoch unter Bildung des $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ -Anions, das nach Alkylierung mit Methyliodid 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 festflüssiger Substanzgemische unter Stickstoff wurden Fritten mit angesetztem 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: $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}^{15}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2^{16}$, $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}^{17}$), $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}^{18}$, $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3^{19}$, $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{MoFBF}_3^{12}$, $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{WFBF}_3^{12}$; $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2\text{C}_4\text{S}_4^{14}$. $\text{K}_2\text{C}_4\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach *Seitz*¹¹ erhalten.

Bis(tetraphenylarsonium)-tetrathioquadratat: 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 Methylenechlorid, 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 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{M}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$) 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 $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ (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 röhrt 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) **1 g durch Umsetzung von $K_2C_4S_4 \cdot H_2O$ mit $W(CO)_6$ in THF (indirekte Methode):** Bestrahlte 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 röhrt anschließend noch 5 h, so erhält man bei Aufarbeitung wie unter b) angegeben 1 g mit 75% Ausb. (570 mg).

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

	$\nu(C \cdots C \cdots S)$	$\nu(CO)$
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) $Re(CO)_5Br$ 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) $AsPh_3Cl$ 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 ($\nu C \cdots C \cdots S$).

μ -Tetrathioquadratato-bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (2a): 370 mg (1.12 mmol) $CpMo(CO)_3BF_3$ 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 Röhren bei -30°C wird das Reaktionsgemisch auf wenige ml eingeengt und mit Methylenchlorid als Elutionsmittel chromatographisch gereinigt (stationäre Phase Kieselgel 60). Die rote Hauptfraktion wird eingeengt 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 ($\nu C \cdots C \cdots S$), 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 (δ = 5.33)): δ = 5.74 (s).

μ -Tetrathioquadratato-bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram) (2b): 690 mg (1.64 mmol) $CpW(CO)_3BF_3$ 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. geröhrt. Die Lösung wird auf wenige ml eingeengt und chromatographisch aufgetrennt (CH_2Cl_2 /Kieselgel 60). Die rote Hauptfraktion wird eingeengt. 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 ($\nu C \cdots C \cdots S$), 2047 s, 1964 s, 1938 vs (νCO); IR (CH_2Cl_2): 1230 vs, 1137 m ($\nu C \cdots C \cdots S$), 2047 s, 1965 s, 1948 vs (νCO). — 1H -NMR (in CD_2Cl_2 , bezogen auf CD_2Cl_2 (δ = 5.33)): δ = 5.86 (s). — ^{13}C -NMR (in CD_2Cl_2 , bezogen auf CD_2Cl_2 (δ = 54.2)): δ = 96.2.

Tab. 2. Analytische Daten von 1–7

	Summenformel (Molmasse)	Analysen			Farbe
		C	H	S	
1a	$C_{12}Mn_2O_8S_4$ (510.2)	Ber. 28.24 Gef. 28.36	— —	25.13 23.87	rot
1b	$C_8O_4Rh_2S_4$ (494.1)	Ber. 19.44 Gef. 18.85	— —	— —	schwarzbraun
1c	$C_{20}H_{24}Rh_2S_4$ (598.4)	Ber. 40.13 Gef. 40.31	4.04 4.38	21.42 20.63	rotbraun
1d	$C_{20}H_{24}Ir_2S_4$ (777.0)	Ber. 30.91 Gef. 30.06	3.11 3.29	— —	braun
1f	$C_{60}H_{40}As_2Mo_2O_8S_4$ (1358.9)	Ber. 53.03 Gef. 52.57	2.97 3.40	— —	violett
1g	$C_{60}H_{40}As_2O_8S_4W_2$ (1534.6)	Ber. 46.87 Gef. 46.93	2.62 2.74	— —	violett
1h	$C_{58}H_{40}As_2Br_2O_6Re_2S_4$ (1641.4)	Ber. 42.44 Gef. 41.87	2.45 2.41	— —	rot
2a	$C_{20}H_{10}Mo_2O_8S_4$ (666.4)	Ber. 36.05 Gef. 37.57	1.51 2.40	19.24 19.06	rot
2b	$C_{20}H_{10}O_6S_4W_2$ (842.2)	Ber. 28.52 Gef. 28.79	1.20 1.20	15.23 14.88	rot
3	$C_{22}H_{16}B_2F_8O_8S_4W_2$ (1045.9)	Ber. 25.26 Gef. 22.50	1.54 2.36	12.26 11.86	schwarz
4	$C_{36}H_{20}B_2F_8O_{12}S_4W_4$ (1681.8)	Ber. 25.71 Gef. 25.68	1.20 1.45	7.63 8.80	blauschwarz
6	$C_{67}H_{40}As_2O_{15}S_4W_3$ (1914.6)	Ber. 42.02 Gef. 42.10	2.10 2.78	— —	violett
7	$C_{24}B_2F_8O_{20}Re_4S_4$ (1654.9)	Ber. 17.42 Gef. 17.28	0.00 0.11	7.75 7.68	hellrot

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 Methylenechlorid 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 Methylenechlorid und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 45 mg (70%). — IR (fest in KBr) [cm^{-1}]: 1248 m, br (vC—C—S), 3105 m (vCH), 2039 s, 1947 vs, 1060 vs, br (vB—F).

μ -Tetrathioquadratato-tetrakis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-bis(tetrafluoroborat) (**4**): Eine Lösung von 0.15 g (0.18 mmol) **2b** in 10 ml Methylenechlorid wird zu einer auf $-50^\circ C$ gekühlten Lösung von 160 mg (0.39 mmol) $CpW(CO)_3BF_3$ in 10 ml Methylenechlorid getropft. Nach Erwärmen auf $-30^\circ C$ wird 12 h bei dieser Temp. gerührt. Der dabei ausfallende blauschwarze Niederschlag wird mit Methylenechlorid sowie Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. — Ausb. 195 mg (65%). — IR (fest in KBr) [cm^{-1}]: 1231 vs (vC—C—S), 2044 s, 1960 sh, 1938 vs, br (vCO).

μ -Tetrathioquadratato-tetrakis(pentacarbonylrhenium)-bis(tetrafluoroborat) (**7**): 0.14 g (0.34 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ 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 Methylenechlorid gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 260 mg (91%). — IR (fest in Nujol) [cm^{-1}]: 1287 sh,

1243 vs, br, 1205 sh (ν C—C—S), 760 m (ν C—S); IR (Nitromethan): 2158 s, 2095 sh, 2066 vs, 2056 vs, 2026 vs (ν CO).

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 Methyl-iodid als $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ nachgewiesen werden kann.

Bis(tetraphenylarsonium)- μ -tetrathioquadratato-tris(pentacarbonylwolframat(0)) (6): Die Umsetzung von $\text{K}_2\text{C}_8\text{S}_4$ 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) [cm^{-1}]: 1240 vs, br (ν C—C—S), 2060 m, 1926 vs, 1880 s (ν CO, 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. Leref 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. Coucovanis, Prog. Inorg. Chem. **26**, 301 (1979).
- ⁴⁾ D. Coucovanis, Prog. Inorg. Chem. **11**, 260 (1970).
- ⁵⁾ J. Willemsse, J. A. Cras, J. J. Steggerda und C. P. Keijzers, Struct. Bonding (Berlin) **28**, 83 (1976).
- ⁶⁾ D. Coucovanis 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. Böggel, Angew. Chem. **93**, 957 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 934 (1981).
- ⁹⁾ A. Weiß, Univ. München, persönliche Mitteilung.
- ¹⁰⁾ D. Coucovanis, 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. Schloter, 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. Schloter und W. Beck, J. Organomet. Chem. **214**, 81 (1981); K. Raab und W. Beck, Chem. Ber. **117**, 3169 (1984).

[365/84]