

WILHELM KUCHEN, JOSEF METTEN¹⁾ und ARTUR JUDAT

Metallkomplexe der Dialkyldithiophosphinsäuren, I

Darstellung und Eigenschaften von Dialkyldithiophosphinato-Komplexen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 8. April 1964)

Dialkyldithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ bilden als 2-zählige Chelatbildner

zahlreiche Komplexe des Typs $R_2P \begin{array}{c} \diagup S \\ \diagdown S \end{array} Me/n$. Es werden verschiedene Ver-

fahren zur Darstellung sowie einige Eigenschaften dieser Innerkomplexnicht-elektrolyte beschrieben, deren auffallende thermische und chemische Beständigkeit auf eine weitgehende Resonanzstabilisierung der Chelatringe zurückgeführt wird. Die Auswirkung von Substitutionen in den Liganden $R_2P(S)S^\ominus$ auf deren Befähigung zur Komplexbildung bzw. auf die Eigenschaften der Komplexe wird an einigen Beispielen aufgezeigt.

Vor einiger Zeit versuchten wir, Tetraalkyldiphosphindisulfide $R_2P(S)-P(S)R_2$ mit aktiven Metallen zu Tetraalkyldiphosphinen R_2P-PR_2 zu reduzieren. Als wir hierzu Tetrapropyldiphosphindisulfid der Zinkstaubdestillation unterwarfen²⁾, erhielten wir als Reaktionsprodukt u. a. ein bei Normaldruck oberhalb von 300° siedendes, farbloses Öl, das beim Abkühlen kristallin erstarrte und sich zu unserer Überraschung als zinkhaltig erwies. Die nähere Untersuchung der Substanz zeigte, daß es sich um das Zinksalz der Dipropyldithiophosphinsäure $(C_3H_7)_2P(S)SH$ handelte, das wir auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften und in Analogie zu den Xanthogenaten und Dithiocarbaminaten bzw. -carbonaten als Komplexverbindung II, $R = C_3H_7$, formulierten.

Wir haben daraufhin die Befähigung der Dialkyldithiophosphinsäuren $R_2P(S)SH$ zur Komplexbildung eingehender untersucht. Als 2-zählige Chelatbildner liefern sie mit einer Anzahl von Metallen Dialkyldithiophosphinato-Komplexe³⁾, über die innerhalb dieser Mitteilungsreihe berichtet werden soll.

In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Verfahren zur Darstellung von Komplexen des Typs II angegeben und die charakteristischen Eigenschaften einiger Vertreter dieser Stoffklasse beschrieben.

¹⁾ Teil der Dissertat. J. METTEN, Techn. Hochschule Aachen 1962.

²⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, *Angew. Chem.* **71**, 162 [1959].

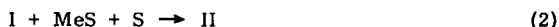
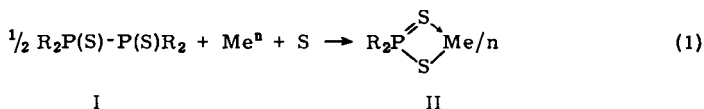
³⁾ W. KUCHEN und J. METTEN, *Angew. Chem.* **72**, 584 [1960].

A. DARSTELLUNG DER DIALKYLDITHIOPHOSPHINATO-KOMPLEXE

Bereits vor einiger Zeit berichteten MALATESTA und PIZZOTTI^{4,5)} über Nickel- und Cadmiumsalze von Dialkyldithiophosphinsäuren, die infolge der guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zur Abtrennung dieser Säuren aus einem Reaktionsgemisch dienen, das bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf P_4S_{10} entstanden war.

Ausgehend von den Tetraalkyldiphosphindisulfiden I, stellten wir die Dialkyldithiophosphinato-Komplexe II einer Reihe von Metallen hauptsächlich nach folgenden drei Verfahren her ⁶⁾:

1) Durch Umsetzung von I mit Metallpulver und Schwefel nach (1). 2) Durch Reaktion von I mit Metallsulfid und Schwefel, z. B. gemäß (2). 3) Durch Umsetzung von I mit Natriumsulfid und Schwefel werden zunächst nach (3) Natriumdialkyldithiophosphinate in Form von Di- bzw. Trihydraten erhalten ⁷⁾, die als ausgezeichnete Komplexbildner nach (4) die Dialkyldithiophosphinato-Komplexe II ergeben.



Bei den Verfahren 1) und 2) werden die Reaktionspartner, zweckmäßig unter Stickstoff, mehrere Stunden auf ca. 150–200° erhitzt. Die entstandenen Verbindungen werden sodann mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel extrahiert und durch Umkristallisation, z. B. aus Äthanol oder Ligroin, gereinigt.

Verfahren 3) ist am elegantesten und liefert die besten Ausbeuten. Hierbei werden die Verbindungen II durch Zugabe des Komplexbildners zu einer wäßrigen Metallsalzlösung ausgefällt. In einigen Fällen ist es zweckmäßig, die Suspension des Komplexbildners und eines Metallhalogenids in einem organischen Lösungsmittel unter Rückfluß zu erhitzen und nach Abfiltrieren des Natriumhalogenids den entstandenen Komplex aus der Lösung zu isolieren. Diese Modifizierung ist dann angebracht, wenn die Metallsalze in wäßriger Lösung weitgehend hydrolysieren (z. B. $AsCl_3$, $SbCl_3$) oder wenn die hydratisierten Kationen (z. B. $Cr^{III} \cdot aq$) zur Komplexbildung mit Dialkyldithiophosphinsäuren nicht befähigt sind.

Nach einem oder mehreren der vorgenannten Verfahren gelang uns die Darstellung von Komplexverbindungen II u.a. mit $Me = In^{III}$, Tl^I , Pb^{II} , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} , Zn^{II} , Cd^{II} , Hg^{II} , Cr^{III} , Fe^{III} , Co^{II} , Co^{III} , Ni^{II} , Ru^{II} , Rh^{II} , Pd^{II} und Pt^{II} .

4) L. MALATESTA und R. PIZZOTTI, Gazz. chim. ital. 76, 167 [1946].

5) L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. 77, 509 [1947].

6) W. KUCHEN und J. METTEN, Dtsch. Bundes-Pat. 1 137 732; W. KUCHEN und J. METTEN, D. A. S. 1166191.

7) W. KUCHEN, K. STROLENBERG und J. METTEN, Chem. Ber. 96, 1733 [1963].

B. ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN

Die Verbindungen II sind gut kristallisierende, z. T. intensiv farbige Substanzen, die zumeist scharf und ohne merkliche Zersetzung schmelzen. Bemerkenswert ist ihre hervorragende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, vor allem in aromatischen und in chlorierten Kohlenwasserstoffen. Aus Alkoholen oder Ligroin lassen sie sich leicht umkristallisieren.

Von Wasser werden sie nicht benetzt. Lediglich die Ni^{II}-, Co^{II}- und auch die Zn-Komplexe sind merklich wasserlöslich. Von verdünnten, nicht oxydierenden Säuren werden sie selbst beim Erwärmen nicht verändert. In verdünnten Alkalien lösen sie sich hingegen bei kräftigem Schütteln ziemlich schnell auf. Aus diesen Lösungen können einige, z. B. die Zink-, Cadmium- und Wismutkomplexe, durch Ansäuern unverändert wieder ausgefällt werden. Auffallend ist auch ihre in vielen Fällen beobachtete thermische Beständigkeit, die sich nicht nur aus ihrer Darstellung nach Verfahren 1) und 2) ergibt, sondern auch aus dem Befund, daß z. B. das Bis(dipropyldithiophosphinato)-zink(II) selbst unter Normaldruck ohne größere Zersetzungserscheinungen destilliert werden kann.

C. LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN

Nach den Eigenschaften zeigen die Verbindungen II ausgesprochen „kovalentes“ Verhalten, eine typische Eigenschaft von Innerkomplexverbindungen. In einer Reihe organischer Lösungen liegen sie praktisch undissoziiert vor. Leitet man beispielsweise in die benzolischen oder alkoholischen Lösungen Schwefelwasserstoff ein, so findet — von wenigen Ausnahmen (z. B. Hg^{II}) abgesehen — selbst in der Siedehitze keine Ausfällung von Metallsulfid statt. Der Innerkomplexcharakter wird auch noch durch die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen erhärtet, die an Lösungen verschiedener Komplexe II in Dimethylformamid durchgeführt wurden (s. Tab. 1).

Tab. 1. Molare Leitfähigkeiten λ [Ohm⁻¹ · cm² · Mol⁻¹] einiger Komplexe II in Dimethylformamid bei 25° und $c = 0.01$ Mol/l⁸⁾

	Zn ^{II}	Cd ^{II}	Hg ^{II}	As ^{III}	Sb ^{III}	Bi ^{III}
R = C ₃ H ₇	2.60	1.64	0.28	1.30	0.338	0.182
R =		<i>Zink</i>				
	C ₂ H ₅ 2.75	C ₃ H ₇ 2.54	C ₄ H ₉ 2.34	C ₅ H ₁₁ 1.04		

Ein Vergleich der gefundenen λ -Werte mit den molaren Leitfähigkeiten von Tetraäthylammoniumjodid ($\lambda = 241$; 20°, $c = 0.01$) und des Komplexbildners (C₂H₅)₂P(S)SNa ($\lambda = 183$; 20°, $c = 0.01$) zeigt, daß es sich bei den Verbindungen II um Innerkomplexnichteletrolyte handelt.

D. MOLEKULARGEWICHTE

Die bisher von uns untersuchten Verbindungen II liegen in Benzol gelöst als Monomere vor. Lediglich die Komplexe des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers sind in diesem Lösungsmittel assoziiert (vgl. Tabb. 2 und 3).

⁸⁾ Herrn cand. chem. H. HERTEL danken wir für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.

Tabb. 2 und 3 zeigen, daß der Assoziationsgrad der betreffenden Komplexe abhängig ist

a) von der Art des Zentralions: Die Zinkkomplexe sind bei vergleichbaren Konzentrationen der benzolischen Lösungen weniger stark assoziiert als die entsprechenden Cadmium- und Quecksilberkomplexe.

b) Von der Konzentration der Lösung: Der Assoziationsgrad steigt in allen Fällen mit zunehmender Konzentration der Lösung deutlich an.

Die Molekulargewichte der Bis(diäthylthiophosphinato)-Komplexe von Zink und Cadmium wurden fernerhin kryoskopisch in Dioxan ermittelt, um festzustellen, ob diese Stoffe auch in Gegenwart eines Elektronendonators assoziiert sind. Dies ist, wie Tab. 3 zeigt, der Fall.

Tab. 2. Kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewichte und Assoziationsgrade der Komplexe II, R = C₃H₇, hergestellt nach Verfahren 3). Spalte 1: $c \cdot 10^2$ [Mol/l], Spalte 2: Gefundene Molekulargewichte, Spalte 3: Assoziationsgrad

Zn ^{II} (428.0)			Cd ^{II} (475.0)			Hg ^{II} (563.2)		
1	2	3	1	2	3	1	2	3
1.115	458	1.07	2.042	797	1.68	0.801	765	1.36
2.132	478	1.12	2.242	795	1.67	0.877	769	1.37
2.903	515	1.20	4.184	803	1.69	1.943	845	1.50
4.056	581	1.35						

Tab. 3. Kryoskopisch in Benzol und Dioxan ermittelte Molekulargewichte bzw. Assoziationsgrade von II, R = C₂H₅, hergestellt nach Verfahren 3)

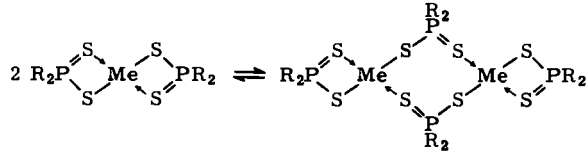
Zn ^{II} (371.8)						Cd ^{II} (418.9)					
Benzol			Dioxan			Benzol			Dioxan		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1.229	396	1.06	2.060	392	1.05	1.204	692	1.65	1.473	468	1.12
1.696	408	1.10	2.831	444	1.19	2.026	709	1.69	2.000	546	1.30
1.801	411	1.10	3.293	497	1.34	3.665	725	1.73	2.930	552	1.32
2.070	430	1.15	4.462	509	1.37	4.598	740	1.77			
2.157	428	1.15									
3.290	477	1.28									
3.659	475	1.27									
5.374	503	1.35									

Ausreichende Donatorqualität des Dioxans vorausgesetzt, läßt dieser Befund nun darauf schließen, daß hier, im Gegensatz beispielsweise zum trimeren Bis(acetylacetonato)-nickel(II)^{9,10}, die Assoziation der Komplexe nicht mit der Tendenz des Zentralions zusammenhängt, eine höhere Koordinationszahl zu erreichen. Andernfalls nämlich müßten diese Komplexverbindungen in Dioxan als Monomere vorliegen, da nunmehr eine koordinative Absättigung durch das als Elektronendonator wirkende Lösungsmittel erfolgen kann.

⁹⁾ G. J. BULLEN, R. MASON und P. PAULING, Nature [London] **189**, 291 [1961].

¹⁰⁾ D. P. GRADDON und E. G. WATTON, Nature [London] **190**, 906 [1961].

Aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgrades neigen wir daher zu der Annahme, daß in diesen Lösungen ein Gleichgewicht nach

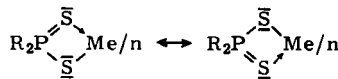


vorliegt. Die Assoziation, die aus z. Z. noch nicht ersichtlichen Gründen offenbar nur bei den Zink-, Cadmium- und Quecksilberkomplexen auftritt, könnte dann mit einer größeren Stabilität der Dimeren in Zusammenhang gebracht werden, die im Gegensatz zu den Monomeren neben 4-gliedrigen auch noch 8-gliedrige Chelatringe enthalten. Brückenstrukturen dieses Typs wurden u. a. bereits für einige Triazin-komplexe des Ni^{II} vorgeschlagen, die ebenfalls 4-gliedrige Chelatringe enthalten und deren Assoziationsgrad temperaturabhängig ist¹¹⁾, während sich bei einem entsprechenden Pd^{II}-Komplex die Assoziation als konzentrationsabhängig erwies¹²⁾.

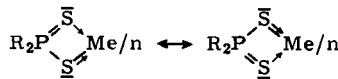
E. ZUR KONSTITUTION DER VERBINDUNGEN II

Aus Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindungen II geht hervor, daß in ihnen der Dialkyldithiophosphinsäurerest $\text{R}_2\text{P}(\text{S})_2\text{S}^\ominus$, analog den Liganden $\text{R}_2\text{NC}(\text{S})\text{S}^\ominus$, $\text{ROC}(\text{S})\text{S}^\ominus$ und $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}^\ominus$ in den Dithiocarbaminaten, Xanthogenaten und Dithiophosphaten als 2-zähliger Chelatbildner fungiert.

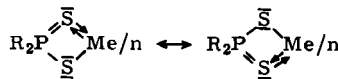
Durch den positiven induktiven Effekt der Alkylgruppen wird in II die Donatoreigenschaft der Schwefelatome und damit die Basizität der Liganden erhöht. Die bemerkenswerte thermische und chemische Stabilität — die Verbindungen II zeigen beispielsweise keine nennenswerte Tendenz zur Zersetzung unter Bildung von Metallsulfid — läßt auf eine besonders stark ausgeprägte Resonanzstabilisierung der Chelatringe schließen. Es ist anzunehmen, daß hierbei neben den mesomeren Strukturen A



A



B



C

auch noch die Grenzformen des Typs B und C beteiligt sind, durch die ein gewisser π -Bindungsanteil der Me—S-Bindung zum Ausdruck gebracht werden soll.

¹¹⁾ F. P. DWYER und D. P. MELLOR, J. Amer. chem. Soc. **63**, 81 [1941].

¹²⁾ F. P. DWYER, J. Amer. chem. Soc. **63**, 78 [1941].

Schließlich sei noch an Hand einiger Beispiele die Auswirkung von Substitutionen in den Liganden $R_2P(S)S^\ominus$ auf deren Befähigung zur Komplexbildung bzw. auf die Eigenschaften der Komplexe gezeigt.

Im Gegensatz zum selensubstituierten Liganden $(C_2H_5)_2P(Se)S^\ominus$ ¹³⁾ bilden die Anionen der Dialkylphosphinsäuren $R_2P(O)O^\ominus$ mit Metallen offensichtlich keine stabilen Innerkomplexnichteletrolyte in Analogie zu II¹⁴⁾. Ersatz der Alkylreste durch Phenylgruppen bewirkt ein stärker „salzartiges“ Verhalten der Metallverbindungen. So unterscheiden sich beispielsweise die von der Diphenyldithiophosphinsäure abgeleiteten Verbindungen $[(C_6H_5)_2PS_2]_2Me$ ($Me = Zn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}$) von den entsprechenden Dialkylverbindungen II u. a. dadurch, daß sie selbst in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln nur spärlich löslich sind und darüberhinaus beim Erhitzen bis 270° keinerlei Schmelzerscheinungen zeigen. Dieses unterschiedliche Verhalten dürfte wohl z. T. auf den negativen induktiven Effekt der Phenylgruppen und die dadurch bedingte geringere Basizität des Liganden zurückzuführen sein.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und dem STIFTERVERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Unterstützung dieser Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

A. Darstellung der Verbindungen II

1. Nach Verfahren 1)

Bis(diallyldithiophosphinato)-zink(II): Ein inniges Gemenge von 8.0 g (33 mMol) $(C_2H_5)_2P(S) - P(S)(C_2H_5)_2$, 2.15 g (33 mMol) Zinkstaub und 2.11 g (66 mMol) Schwefel wurde unter Stickstoff und kräftigem Rühren während 1 Stde. allmählich auf 200° erwärmt und weitere 2 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Der erkaltete Schmelzkuchen wurde aus Isobutylalkohol zu schwach braun gefärbten Nadeln umkristallisiert, die unter Zusatz von Aktivkohle aus dem gleichen Lösungsmittel wiederholt umkristallisiert wurden. Ausb. 10.2 g (83.5% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. mit einem nach Verfahren 3) hergestellten Produkt 166.5–167°. Mol.-Gew.*) und Assoziationsgrad in Abhängigkeit von $c \cdot 10^2$ [Mol/l] (in Klammern): 459, 1.23 (0.985); 470, 1.26 (1.549); 475, 1.28 (2.153); 520, 1.40 (3.766); 545, 1.47 (5.084); 553, 1.49 (5.374); analog dargestellt wurden die in Tab. 4 zusammengefaßten Verbindungen.

2. Nach Verfahren 2)

Bis(diallyldithiophosphinato)-zink(II): 10.0 g (41.4 mMol) $(C_2H_5)_2P(S) - P(S)(C_2H_5)_2$, 4.02 g (41.4 mMol) ZnS und 1.35 g (41.4 mMol) Schwefel wurden unter Stickstoff und Rühren während 3 Stdn. auf ca. 200° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verfahren 1), Ausb. 16.3% d. Th.

Analog dargestellt wurden außerdem:

Bis(diallyldithiophosphinato)-cadmium(II), Ausb. 60.6% d. Th. und

Bis(di-n-propyldithiophosphinato)-cadmium(II), Ausb. 84% d. Th.

Ihre Identifizierung erfolgte durch Schmp. und Misch-Schmp. mit den nach Verfahren 3) hergestellten Substanzen.

*) Kryoskop. in Benzol.

13) W. KUCHEN und B. KNOP, Angew. Chem. **76**, 496 [1964].

14) W. KUCHEN, K. STROLENBERG und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **95**, 1703 [1962].

Tab. 4. Weitere Verbindungen II, dargestellt nach Verfahren I)

Verbindung	Ausb. (% d. Th.) Schmp.	Aussehen	Mol.-Gew. a), Assoziationsgrad (Konzentration c · 10 ² [Mol/l])	Summenformel (Mol.-Gew.)	P	S
Bis(di-n-propylidithio- phosphinato)-zink(II)	39,4 159° b)	farblose Kristalle	485, 1.13 (2.004); 496, 1.16 (2.394); 585, 1.37 (5.012)	(C ₄ H ₉) ₄ P ₂ S ₄ Zn (484.1)	Ber. 12.80 Gef. 12.73	Zn 13.50 Zn 13.65
Bis(di-n-butylidithio- phosphinato)-zink(II)	47.8 110°	farblose Kristalle	635, 1.31 (4.264); 656, 1.36 (5.096)	(C ₄ H ₉) ₄ P ₂ S ₄ Zn (484.1)	Ber. 12.80 Gef. 12.73	Zn 13.50 Zn 13.65
Bis(di-n-amyldithio- phosphinato)-zink(II)	20.2 112.5°	farblose Kristalle	612, 1.46 (1.850); 684, 1.63 (3.068); 723, 1.73 (4.224); 748, 1.79 (4.708)	(C ₅ H ₁₁) ₄ P ₂ S ₄ Zn (540.2)	Ber. 11.47 Gef. 11.38	Zn 12.10 Zn 12.13
Bis(diäthylidithiophosphinato)- cadmium(II)	58.5 164.5—166° c)	farblose Prismen (Dioxan)	926, 1.95 (2.032); 931, 1.96 (2.145); 956, 2.00 (2.808); 957, 2.01 (3.352)	(C ₄ H ₉) ₄ P ₂ S ₄ Cd (531.1)	Ber. 11.67 Gef. 11.61	Cd 21.17 Cd 20.98
Bis(di-n-propylidithio- phosphinato)-cadmium(II)	23.3 179—180° c)	farblose Kristalle (Dioxan)	1034, 1.95 (2.496); 1040, 1.96 (1.529); 1070, 2.01 (2.304)	(C ₄ H ₉) ₄ P ₂ S ₄ Cd (531.1)	Ber. 11.67 Gef. 11.61	Cd 21.17 Cd 20.98
Bis(di-n-butylidithio- phosphinato)-cadmium(II)	29 147.5°	farblose Kristalle				
Bis(diäthylidithiophosphinato)- quecksilber(II)	35.8 135—136° c)	farblose Kristalle (Dioxan)				
Bis(di-n-propylidithio- phosphinato)-quecksilber(II)	31.7 167—168° c)	farblose Kristalle (Benzol/ Athanol)	974, 1.73 (0.810); 1089, 1.93 (1.776); 1186, 2.11 (2.190)	(C ₃ H ₇) ₄ P ₂ S ₄ Pb (569.8)	Ber. 10.87 Gef. 10.89	Pb 36.37 Pb 36.33
Bis(di-n-propylidithio- phosphinato)-blei(II)	45.5 114.5°	farblose Nadeln	552 533	(C ₃ H ₇) ₄ P ₂ S ₄ Pb (569.8)	Ber. 10.87 Gef. 10.89	Pb 36.37 Pb 36.33
Tris(di-n-propylidithio- phosphinato)-arsen(III)	73 133.5°	zartgelbe Kristalle ^{d)}		(C ₃ H ₇) ₆ P ₃ S ₆ As (618.8)	Ber. 15.02 Gef. 15.00	As 12.11 As 12.20

Tris(di-n-propyldithio- phosphinato)-antimon(III)	90.8 148.5°	intensiv gelbe Kristalle	639 649	$(C_3H_7)_6P_3S_6Sb$ (665.6)	Ber. 13.96 28.90 Sb 18.29 Gef. 13.91 28.85 Sb 18.32
Tris(di-n-propyldithio- phosphinato)-wismut(III)	45.5 201.5°	tiefgelbe Nadeln	743 740	$(C_3H_7)_6P_3S_6Bi$ (752.9)	Ber. 12.34 25.55 Bi 27.76 Gef. 12.32 25.40 Bi 27.55

a) Kryoskop. in Benzol. b) Zugleich Misch-Schmp. mit Präparat hergestellt nach 4. c) Zugleich Misch-Schmp. mit Präparat nach Verfahren 3). d) Durch Fällung aus CS₂ mit Ligroin; lediglich in CS₂ leicht löslich, schwer löslich in Benzol, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Tab. 5. Weitere Verbindungen II, dargestellt nach Verfahren 3)

Verbindung	Ausb. (% d. Th.) Schmp.	Aussehen	Summenformel (Mol.-Gew.)	P	S
Bis(diäthylidithiophosphinato)- cadmium(II)	94.5 166.5°	farblose Prismen (Dioxan)	$(C_2H_5)_4P_2S_4Cd$ (418.9)	Ber. 14.79 30.62 Cd 26.84 Gef. 14.70 30.56 Cd 26.68	
Bis(di-n-propyldithiophosphinato)- cadmium(II)	96.5 179.5°	farblose Kristalle (Dioxan)	$(C_3H_7)_4P_2S_4Cd$ (475.0)	Ber. 13.08 27.01 Cd 23.67 Gef. 13.07 26.97 Cd 23.65	
Bis(diäthylidithiophosphinato)- quecksilber(II)	90.5 135—136°	farblose Nadeln a) (Dioxan)	$(C_2H_5)_4P_2S_4Hg$ (507.1)	Ber. 12.22 25.29 H 3.89 Gef. 12.19 25.26 H 4.03 Ber. C 18.95 Gef. C 19.09	
Bis(di-n-propyldithiophosphinato)- quecksilber(II)	96.5 168.5°	farblose Nadeln (Dioxan)	$(C_3H_7)_4P_2S_4Hg$ (563.2)	Ber. 11.00 22.75 Hg 35.62 Gef. 11.05 22.72 Hg 35.63	
Bis(diäthylidithiophosphinato)- blei(II)	72 114.5°	farblose Nadeln (Isopropylalkohol)	$(C_2H_5)_4P_2S_4Pb$ (513.7) ^{b)}	Ber. 12.06 24.97 Pb 40.34 Gef. 12.04 24.50 Pb 40.05	
Bis(di-n-propyldithiophosphinato)- blei(II)	69 114—115° ^{c)}	farblose Nadeln			
Diäthylidithiophosphinato- thallium(I)	69.5 139°	farblose Schuppen d)	$(C_2H_5)_2PS_2Tl$ (357.6)	Ber. 8.66 17.93 Tl 57.12 Gef. 8.66 17.98 Tl 56.67	
Tris(diäthylidithiophosphinato)- indium(III)	89 127.5°	farblose Nadeln d) (Ligroin)	$(C_2H_5)_6P_3S_6In$ (574.5)	Ber. 16.17 33.49 In 19.99 Gef. 16.05 33.39 In 20.50	

a) Nur sehr wenig löslich in kaltem Benzol oder Dioxan. b) Mol.-Gew. gef. 534; 539 (kryoskop. in Benzol). c) Zugleich Misch-Schmp. mit Präparat nach Verfahren 1). d) Nur in kaltem Chloroform leicht löslich, gut löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln beim Erhitzen, ausgenommen Äther und Ligroin.

3. Nach Verfahren 3)

Bis(diäthylthiophosphinato)-zink(II): 14.4 g (68 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O^{7)}$ in 100 ccm Wasser wurden unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 9.75 g (34 mMol) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, gelöst in 17 ccm Wasser, versetzt. Hierbei fiel die Komplexverbindung flockig aus. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur noch ca. 30 Min. gerührt, der Niederschlag abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Ausb. 17.9 g (96.5% d. Th.). Aus Isobutylalkohol farblose Blättchen, Schmp. 166.5—167°. Mol.-Gew. und Assoziationsgrad s. Tab. 3.

$(C_2H_5)_4P_2S_4Zn$ (371.8) Ber. Zn 17.58 P 16.66 S 34.50 Gef. Zn 17.78 P 16.67 S 34.45

Bis(di-n-propylthiophosphinato)-zink(II) wurde mit $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3H_2O^{7)}$ wie vorstehend in 94.5-proz. Ausb. erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Bestimmung von Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach 4. hergestellten Produkt.

Analog dargestellt wurden die Verbindungen in Tab. 5.

Modifizierung des Verfahrens 3)

Tris(diäthylthiophosphinato)-chrom(III): 50.0 g (236 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ und 12.4 g (78.5 mMol) wasserfreies $CrCl_3$ wurden in 250 ccm Tetrahydrofuran während 1 Stde. bis auf Rückflußtemperatur erwärmt. Sodann wurde vom Natriumchlorid abfiltriert, die intensiv blaue Lösung eingedampft und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 33 g (82% d. Th.) violette Nadeln, Schmp. 141°.

$(C_2H_5)_6P_3S_6Cr$ (511.7) Ber. Cr 10.16 P 18.16 S 37.60 Gef. Cr 10.01 P 18.12 S 37.43
Mol.-Gew. 478, 472 (kryoskop. in Benzol)

Tris(di-n-propylthiophosphinato)-antimon(III): Man erwärmte 8.4 g (41 mMol) wasserfreies $(C_3H_7)_2P(S)SNa^{7)}$ und 3.2 g (14 mMol) $SbCl_3$ in 100 ccm absol. Isopropylalkohol während 1 Stde. bis auf Rückflußtemperatur. Die intensiv gelbe Lösung wurde heiß filtriert. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Nadeln aus, die abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Ausb. 7.5 g (82.5% d. Th.), Schmp. 148—149°, Misch-Schmp. mit nach Verfahren 1) hergestellter Substanz 148—149°. Bei Verwendung des wasserhaltigen Komplexbildners betrug die Ausb. unter sonst analogen Bedingungen 57.4% d. Th.

Tris(diäthylthiophosphinato)-wismut(III): 6.4 g (30 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ wurden mit 3.15 g (10.0 mMol) $BiCl_3$ und 50 ccm Isopropylalkohol $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur geschüttelt; sodann wurde abgesaugt, getrocknet, in heißem Benzol gelöst, die Lösung filtriert, eingedampft und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 6.3 g (94.3% d. Th.) intensiv gelbe Nadeln, Schmp. 94.5°.

$(C_2H_5)_6P_3S_6Bi$ (668.7) Ber. Bi 31.26 P 13.90 S 28.77 Gef. Bi 31.20 P 13.85 S 28.95
Mol.-Gew. 660, 675 (kryoskop. in Benzol)

Tris(di-n-propylthiophosphinato)-wismut(III) wurde analog in 94.5-proz. Ausb. erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. mit Substanz nach Verfahren 1) 201—202°.

4. *Bis(di-n-propylthiophosphinato)-zink(II) aus Tetrapropylthiophosphindisulfid und Zinkstaub*: Ein Gemenge von 29.8 g (100 mMol) $(C_3H_7)_2P(S)-P(S)(C_3H_7)_2$ und 13 g (200 mMol) Zinkstaub wurde unter Rühren und Stickstoff im Metallbad langsam auf 250° erwärmt. Bei ca. 200—220° setzte eine spontane Reaktion ein, und flüssige Reaktionsprodukte $((C_3H_7)_2P-P(C_3H_7)_2$ u. a.) destillierten ab. Der Rückstand wurde sodann i. Vak. (14 Torr) destilliert. Bei 220—225° (Badtemperatur) wurde ein zähflüssiges, nahezu farbloses Öl er-

halten, das beim Abkühlen kristallin erstarrte und aus Isobutylalkohol farblose Kristalle, Schmp. 159°, Ausb. 8.4 g, ergab.

(C₃H₇)₄P₂S₄Zn (428.0) Ber. Zn 15.28 C 33.68 H 6.62 P 14.48 S 29.97
Gef. Zn 15.37 C 33.71 H 6.70 P 14.14 S 29.56

Mol.-Gew. *) und Assoziationsgrad in Abhängigkeit von $c \cdot 10^2$ [Mol/l] (in Klammern): 483, 1.13 (1.661); 530, 1.24 (3.313); 617, 1.44 (4.370).

B. Metallsalze der Diphenyldithiophosphinsäure

5. Bis(diphenyldithiophosphinato)-zink(II)

a) 5.0 g (20 mMol) (C₆H₅)₂P(S)SH¹⁵ und 1.25 g (10 mMol) ZnCO₃ wurden in 150 ccm Ligroin (200–300°) während 2 Stdn. bis auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die heiße Lösung wurde sodann filtriert; beim Abkühlen schieden sich farblose Flocken ab. Ausb. 5.5 g (97.5% d. Th.).

b) Ein Gemenge von 4 g (9 mMol) (C₆H₅)₂P(S)–P(S)(C₆H₅)₂¹⁶, 0.6 g (9 mMol) Zinkstaub und 0.57 g (18 mMol) Schwefel wurde 2 Stdn. auf 200° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann mehrfach aus viel Ligroin (200–300°) unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Farblose Flocken, Ausb. 1.7 g (32.8% d. Th.). Die Substanz zeigt unterhalb von 200° weder Schmelz- noch Zersetzungserscheinungen.

(C₆H₅)₄P₂S₄Zn (564.0) Ber. Zn 11.59 P 10.98 S 22.74 Gef. Zn 11.71 P 10.93 S 22.73

6. Bis(diphenyldithiophosphinato)-nickel(II): Eine Lösung von 2.5 g (10 mMol) (C₆H₅)₂P(S)SH in 50 ccm Methanol wurde tropfenweise mit 1.32 g (5.0 mMol) NiSO₄·6 H₂O, gelöst in 5 ccm Wasser, versetzt. Hierbei fiel ein feiner, fliederfarbener Niederschlag aus, der mit Methanol gewaschen und nach dem Trocknen aus Toluol umkristallisiert wurde. Ausb. 2.63 g (94.3% d. Th.) blaugroße Kristalle, Schmp. > 270°, ab 200° allmähliche Verfärbung nach Schwarz (Lit.⁵): Schmp. 173°).

(C₆H₅)₄P₂S₄Ni (557.3) Ber. Ni 10.53 C 51.72 H 3.62 S 23.01
Gef. Ni 10.53 C 51.92 H 3.40 S 23.35

Die Substanz ist löslich in heißem Benzol, Toluol und Dioxan, kaum löslich in Alkoholen, Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin. Von Wasser wird sie nicht benetzt.

7. Bis(diphenyldithiophosphinato)-cobalt(II) wurde analog mit ca. 90-proz. Ausb. erhalten. Lindgrüne Kristalle, Schmp. > 270°, Verfärbung oberhalb von 200°. Löslichkeit wie bei der Ni-Verbindung.

(C₆H₅)₄P₂S₄Co (557.6) Ber. Co 10.57 C 51.70 H 3.62 Gef. Co 10.41 C 52.66 H 3.91

C. Leitfähigkeitsmessungen

Die Messungen wurden mit einer Leitfähigkeits-Meßbrücke PR 9500 der Fa. Philips in Verbindung mit der Leitfähigkeits-Meßzelle PR 9510 ausgeführt. Das Meßgefäß wurde auf 25 ± 0.2° gehalten (Thermostat).

Das verwendete Dimethylformamid war durch wiederholte scharfe Fraktionierung i. Vak. gereinigt worden und besaß die Leitfähigkeit $\kappa = 3.08 \cdot 10^{-6}$ [Ohm⁻¹·cm⁻¹]. Die untersuchten Lösungen waren 0.01 *m*, bez. auf das einfache Formelgewicht der Komplexe.

*) Kryoskop. in Benzol.

¹⁵) W. A. HIGGINS, P. W. VOGEL und W. G. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1864 [1955].

¹⁶) W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2871 [1958].