

Wilhelm Kuchen und Artur Judat¹⁾

Metallkomplexe der Dialkyldithiophosphinsäuren, III²⁾

Über Dialkyldithiophosphinato-Komplexe des Kobalts, Nickels und Eisens

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

(Eingegangen am 30. September 1966)



Darstellung und Eigenschaften der tetraedrischen Kobalt(II)- bzw. planaren Nickel(II)-Dialkyldithiophosphinato-Komplexe $[R_2PS_2]_2Me$ ($R = C_2H_5, C_3H_7$) werden mitgeteilt. Ihre Umsetzung mit Pyridin bzw. Thiophen gibt oktaedrische Komplexe des Typs $[(C_2H_5)_2PS_2]_2MeB_2$, mit Ammoniak hingegen bilden sich die Hexamminsalze $[Me(NH_3)_6][(C_2H_5)_2PS_2]_2$. — Die große Zersetzlichkeit der ebenfalls hergestellten Verbindungen $[(C_2H_5)_2PS_2]_3Me$ ($Me = Fe^{II}, Co^{III}$) zeigt, daß der Ligand $[(C_2H_5)_2PS_2]^\ominus$ zur Stabilisierung höherer Oxydationsstufen offensichtlich nicht befähigt ist. — Die Struktur der genannten Verbindungen wird durch ihre magnetischen Eigenschaften und ihre Elektronenspektren erhärtet.



Im Rahmen unserer Untersuchungen über Metallkomplexe der Dialkyldithiophosphinsäuren berichten wir im folgenden über einige Dialkyldithiophosphinato-Komplexe des Kobalts, Nickels und Eisens.

A) Dialkyldithiophosphinato-Komplexe des Kobalts(II) und Kobalts(III)

Bis(dipropyldithiophosphinato)-kobalt(II) (1)³⁾, Schmp. 95.5°, fällt als schwerlöslicher Niederschlag bei Zugabe einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von $[(C_3H_7)_2PS_2]Na \cdot 3 H_2O$ ⁴⁾ zu Co^{2+} -Ionen aus und bildet, aus Äthanol umkristallisiert, wie das analoge Bis(diäthylthiophosphinato)-kobalt(II)²⁾ (2) smaragdgrüne Nadeln. Beide Verbindungen lösen sich ziemlich leicht mit tiefgrüner Farbe in den meisten organischen Lösungsmitteln, ihre Lösungen in Elektronendonatorlösungsmitteln wie Pyridin (s. u.), Alkoholen, Äther und THF sind hingegen tiefblau gefärbt. In Wasser sind beide, besonders die Äthylverbindung, löslich. Sie können jedoch auch aus verdünnten wäßrigen Lösungen mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert werden⁵⁾. Die

1) Teil der Dissertat. A. Judat, Techn. Hochschule Aachen 1964.

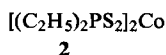
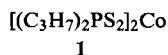
2) II. Mitteil.: W. Kuchen, A. Judat und J. Metten, Chem. Ber. 98, 3981 (1965).

3) Dissertat. J. Metten, Techn. Hochschule Aachen 1962.

4) W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

5) Dissertat. H. Meyer, Techn. Hochschule Aachen 1964.

kristallisierten Substanzen **1** und **2** werden von Wasser kaum benetzt, sie lösen sich daher selbst bei intensivem Schütteln nur sehr langsam, schnell jedoch in wäßrigem Ammoniak.



Kryoskopisch und osmometrisch in Benzol durchgeführte Molgewichtsbestimmungen zeigen, daß beide Verbindungen innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs monomer vorliegen, ein Befund, der auf eine tetraedrische Koordination des Kobalts, zumindest bei den in donatorfreien Lösungsmitteln gelösten Substanzen, schließen läßt. Im Gegensatz zum trimeren Bis(acetylacetonato)-kobalt(II) wird im vorliegenden Fall demnach nicht durch Assoziation eine höhere Koordinationsstufe angestrebt.

Die tetraedrische Struktur der beiden Kobaltkomplexe konnte darüber hinaus durch die Messung der magnetischen Eigenschaften und durch das Elektronenspektrum von **2** erhärtet werden. Nach *Nyholm* und *Figgis*^{6,7)} zeigen nämlich tetraedrische Co^{II}-Komplexe μ_{eff} -Werte von 4.3–4.7 BM, während oktaedrische Co^{II}-Verbindungen Werte zwischen 4.8–5.1 BM aufweisen, die also infolge eines noch höheren Bahnmomentbeitrages den für 3 ungepaarte Elektronen berechneten Spinwert von 3.87 BM entsprechend stärker überschreiten. Das von uns für **2** ermittelte Moment beträgt $\mu_{\text{eff}} = 4.46$ BM (bei 295°K) und liegt damit innerhalb des bei tetraedrischer Koordination zu erwartenden Bereichs. Darüber hinaus zeigt das Elektronenspektrum von **2** Absorptionen, wie sie nach Intensität und Lage für tetraedrische Co^{II}-Komplexe charakteristisch sind (Tab. 1).

Tab. 1. Absorptionsbanden von $[(C_2H_5)_2PS_2]_2Co$ (**2**) in Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin (Schulter bzw. Plateau in Klammern)

Lösungsmittel	λ [nm]	σ [cm ⁻¹]	ϵ [l·Mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
CCl ₄	(1675)	(5970)	(40)
	1270	7874	109
	672	14881	350
	363	27548	1583
	295	33898	7200
Pyridin	1250	8000	9.2
	825	1211	7.8
	(570–620)	(16129–17544)	(54.0)

Beispielsweise sind die Spektren von **2** und des von *Jørgensen*⁸⁾ untersuchten tetraedrischen $[(C_2H_5O)_2PS_2]_2Co$ einander sehr ähnlich, wie überhaupt sämtliche in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Diäthyl-dithiophosphinato-Komplexe mit den entsprechenden *O,O*-Diäthyl-dithiophosphatverbindungen hinsichtlich ihres Absorptionsverhaltens weitgehend übereinstimmen.

⁶⁾ R. S. Nyholm, Quart. Rev. (chem. Soc., London) VII, No. 4, 377 (1953).

⁷⁾ B. N. Figgis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] 1954, 12.

⁸⁾ C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. 16, 2017 (1962).

Tab. 1 zeigt den deutlichen Unterschied in den Spektren des mit tiefgrüner Farbe in Tetrachlorkohlenstoff und mit blauer Farbe in Pyridin gelösten $[(C_2H_5)_2PS_2]_2Co$. Wie bereits erwähnt, löst sich **2** in zahlreichen Elektronendonatorlösmitteln mit leuchtend blauer Farbe. Das Spektrum der in Pyridin gelösten Substanz läßt nun darauf schließen, daß in den blauen Lösungen oktaedrische Co^{II} -Komplexe vorliegen, vermutlich entstanden durch Koordination von Lösungsmittelmolekülen. Oktaedrische Co^{II} -Komplexe weisen nämlich Absorptionsbanden bei 8000–9000, 11 000, 16 000–18 000 und 20 000–21 000/cm auf⁹⁾, in einem Bereich also, in dem auch unsere in Pyridin gelöste Substanz absorbiert. Im Einklang hiermit steht auch die beobachtete geringere Intensität der Absorptionsbanden, die bei oktaedrischen Verbindungen wesentlich niedriger ist als bei tetraedrischen Komplexen.

Beim Eindampfen der blauen Lösungen von **2** in Elektronendonatorlösmitteln resultiert lediglich das smaragdgrüne Ausgangsmaterial. Die Lösungsmittelmoleküle sind demnach nur sehr locker koordiniert.

Aus pyridinhaltigen Lösungen hingegen konnte einigermaßen beständiges Bis(diäthylthiophosphinato)-dipyridino-kobalt(II), $[(C_2H_5)_2PS_2]_2Co(C_5H_5N)_2$, in Form von hellblauen Kristallen isoliert werden.

Sie zersetzen sich unter Pyridinabgabe und Rückbildung von **2** innerhalb einiger Tage. Unter ihrem eigenen Dampfdruck im verschlossenen Gefäß aufbewahrt, sind sie jedoch monatelang unverändert haltbar.

Das für diese Substanz gefundene magnetische Moment $\mu_{eff} = 5.03$ BM (bei 293° K) entspricht den bei oktaedrischen Co^{II} -Komplexen mit hohem Spinmoment beobachteten Werten.

Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf **2** erhält man eine fleischfarbene, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz, die wir ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften zufolge als Hexamminkobalt(II)-diäthylthiophosphinat, $[Co(NH_3)_6][(C_2H_5)_2PS_2]_2$, auffassen.

Diese Verbindung ist nur in Ammoniakatmosphäre haltbar. An der Luft entsteht unter Abgabe von Ammoniak innerhalb weniger Minuten eine schwarzgrüne, von uns nicht näher untersuchte pastöse Masse. Im Stickstoffstrom gibt sie quantitativ ihr Ammoniak unter Rückbildung des smaragdgrünen Ausgangskomplexes ab. Letzterer flockt auch fast augenblicklich aus konzentrierten wäßrigen Lösungen der Substanz aus.

Im Gegensatz zu den sehr beständigen Dialkyldithiophosphinato-Komplexen von Co^{II} , **1** und **2**, ist das Tris(diäthylthiophosphinato)-kobalt(III), $[(C_2H_5)_2PS_2]_3Co$, nur sehr wenig haltbar. Es fällt als feinpulvriges, kaffeebraunes Produkt beim Zusammengeben wäßriger Lösungen von Natriumhexanitrokobaltat(III) und Natriumdiäthylthiophosphinat, $[(C_2H_5)_2PS_2]Na \cdot 2H_2O$, aus und ist gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Die tiefbraunen Lösungen zersetzen sich, besonders beim Erhitzen, sehr schnell. Auch die feste Substanz zersetzt sich sowohl im Vakuum als auch unter trockenem Stickstoff sehr bald. Aus einer während ca. 20 Tagen bei Raumtemperatur im verschlossenen Gefäß aufbewahrten Probe konnte smaragdgrünes **2** und Bis(diäthylthiophosphino)-trisulfan, $(C_2H_5)_2P(S) - S_3 - P(S)(C_2H_5)_2$ ⁴⁾, isoliert werden.

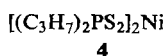
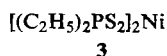
⁹⁾ Vgl. T. M. Dunn in „Modern Coordination Chemistry“, S. 290, Interscience Publ., Inc., New York 1960.

Infolge ihrer großen Zersetzlichkeit konnte die Substanz nicht zuverlässig auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht werden. Der bei einer ca. 5 Tage alten Probe festgestellte Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} = 1.92$ BM) dürfte wohl auf inzwischen durch Zersetzung entstandenes **2** zurückzuführen sein. Hierfür spricht auch die Zunahme des Paramagnetismus dieser Probe nach längerer Aufbewahrung ($\mu_{\text{eff}} = 2.23$ bzw. 2.43 BM nach insgesamt 11 bzw. 15 Tagen).

Es ist daher anzunehmen, daß es sich bei der Co^{III} -Verbindung um einen diamagnetischen Komplex, entsprechend 6 gepaarten 3d-Elektronen handelt.

B) Dialkyldithiophosphinato-Komplexe des Nickels(II)

Analog dem Bis(diäthyl-dithiophosphinato)-nickel(II)²⁾ (**3**) entsteht Bis(dipropyl-dithiophosphinato)-nickel(II)³⁾ (**4**), Schmp. 147°, durch Fällung von Ni^{2+} -Ionen aus wäßriger Lösung mit dem Natriumsalz der Dipropyldithiophosphinsäure. Beide Substanzen bilden violette nadelförmige Kristalle. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Wasser entspricht in etwa der der analogen Co^{II} -Verbindungen. Der für die Verbindung **3** beobachtete Diamagnetismus (gef. $\chi_{\text{Mol}} = -187.1 \cdot 10^{-6}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$]) sowie ihr Elektronenspektrum, das nach Lage und Intensität der Absorptionen weitgehend mit dem Spektrum des planaren $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2]_2\text{Ni}^{10)}$ übereinstimmt, sprechen für eine planar-quadratische Struktur der beiden Komplexe **3** und **4**.



Tab. 2. Elektronenspektren von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{Ni}$ (**3**) in CCl_4 und Pyridin

Lösungsmittel	λ [nm]	σ [cm^{-1}]	ϵ [$l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
CCl_4	730	13699	83
	563	17762	97
	(389)	(25769)	(1580)
	332	30120	18100
Pyridin	1150	8696	18.8
	685	14599	18.2
	(417)	(24000)	(34.0)
	318	31447	6400

Gleiches gilt für das Spektrum der in Pyridin gelösten Substanz, das weitgehend mit dem der entsprechenden oktaedrischen *O,O*-Diäthyl-dithiophosphatoverbindung¹⁰⁾ übereinstimmt. Aus diesen Lösungen scheiden sich nach einiger Zeit hellgrüne würfelförmige Kristalle ab, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen und sich — wie die analoge Kobaltverbindung — beim Stehenlassen an der Luft unter Pyridinabgabe und Rückbildung des Ausgangskomplexes **3** innerhalb weniger Tage zersetzen. Darüber hinaus bestätigt das für diese Verbindung gefundene magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 3.13$ BM (bei 294° K) deren oktaedrische Struktur, da allgemein für

¹⁰⁾ C. K. Jørgensen, J. inorg. nuclear. Chem. **24**, 1571 (1962).

oktaedrische Nickel(II)-Komplexe μ_{eff} -Werte zwischen 2.9 und 3.2 BM gefunden werden¹¹⁾, Werte also, die nur wenig über dem Spinwert liegen, der sich für 2 ungepaarte Elektronen zu 2.83 BM errechnet.

Auch Thiophen lagert sich an **3** zu einem, allerdings noch zersetzlicheren, oktaedrischen Komplex, dem Dithiopheno-bis(diäthylthiophosphinato)-nickel(II), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{S})_2$, an. Die in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche indigoblaue Substanz verliert an der Luft innerhalb weniger Minuten das angelagerte Thiophen unter Rückbildung von **3**.

Mit gasförmigem Ammoniak bildet sich aus **3** fliederfarbenes Hexamminickel(II)-diäthylthiophosphinat, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2$, dessen Löslichkeit der des analogen Kobaltsalzes entspricht, und das sich an der Luft ebenfalls sehr schnell unter Ammoniakabgabe, allerdings in diesem Falle unter Rückbildung von **3**, zersetzt.

C) Tris(diäthylthiophosphinato)-eisen(III)

Bei Zugabe von Fe^{3+} -Ionen zu einer wäßrigen Lösung von Natriumdiäthylthiophosphinat bildet sich Tris(diäthylthiophosphinato)-eisen(III) (**5**) als tiefschwarzer Niederschlag. Fe^{2+} -Ionen geben unter analogen Bedingungen keine Fällung. **5** schmilzt unter Zersetzung bei 80–85° und löst sich mit olivgrüner bis dunkelbrauner Farbe in zahlreichen organischen Lösungsmitteln. An der Luft verfärbt sich die Substanz nach einigen Tagen zu einem gelbbraunen Produkt, aus dem Tris(diäthylphosphinato)-eisen(III) (**6**)¹²⁾ und elementarer Schwefel isoliert werden können.

Rein formal wird demnach bei dieser Zersetzung gemäß



der Schwefel durch Sauerstoff substituiert. Diese Reaktion verläuft bei Lösungen von **5** in organischen Solventien sehr viel schneller, beim Erwärmen sogar innerhalb weniger Minuten. Hierbei fällt aus den Lösungen das unlösliche Eisensalz **6** der Diäthylphosphinsäure als hellgelber Niederschlag aus.

Das für **5** ermittelte magnetische Moment μ_{eff} beträgt 6.10 BM (bei 296° K), liegt damit also etwas über dem für **5** ungepaarte Elektronen berechneten Spinwert von 5.92 BM und zeigt mithin, daß es sich bei **5** um einen Fe^{III} -Komplex mit hohem Spinmoment handelt.

Obwohl die Messung bereits ca. 3 Stunden nach Herstellung des Komplexes durchgeführt wurde, muß wegen dessen Zersetzlichkeit mit einer geringen Verfälschung des angegebenen Wertes gerechnet werden.

Wie beim analogen Co^{III} -Komplex vermag auch im vorliegenden Fall der Diäthylthiophosphinsäure-Rest nicht die höhere Oxydationsstufe des Metalls bei der Komplexbildung zu stabilisieren. Offensichtlich ist also das Ion $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]^\ominus$ ein relativ stark „reduzierender“ Ligand.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹¹⁾ Vgl. *B. N. Figgis* und *J. Lewis* in „Modern Coordination Chemistry“, S. 407, Interscience Publ., Inc., New York 1960.

¹²⁾ *W. Kuchen, K. Strolenberg* und *H. Buchwald*, Chem. Ber. **95**, 1703 (1962).

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden, falls nicht anders vermerkt, mit einem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 350, aufgenommen. Von den hierbei verwendeten Lösungsmitteln wurde Tetrachlorkohlenstoff nach einer von Bode¹³⁾ angegebenen Vorschrift, Pyridin durch mehrstdg. Erwärmen mit festem Kaliumhydroxid und anschließende Rektifikation gereinigt.

A) Dialkyldithiophosphinato-Komplexe des Kobalts(II) und Kobalts(III)

1. *Bis(dipropyldithiophosphinato)-kobalt(II)*³⁾ (**1**): Die Darstellung erfolgt analog der entsprechenden Äthylverbindung **2**²⁾ mit $[(C_3H_7)_2PS_2]Na \cdot 3H_2O$ ⁴⁾. Smaragdgrüne Prismen aus Ligroin (90–100°), Schmp. 95.5°. Ausb. 93%.

CoC₁₂H₂₈P₂S₄ (421.5) Ber. Co 13.98 P 14.70 S 30.43
 Gef. Co 14.01 P 14.62 S 30.41
 Mol.-Gew. 435, 428 (kryoskop. in Benzol)

Der Komplex ist gut löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, weniger gut löslich hingegen in Alkoholen und Ligroin.

2. *Bis(diäthylidithiophosphinato)-dipyridino-kobalt(II)*: 1.0 g *Bis(diäthylidithiophosphinato)-kobalt(II)* (**2**) wird unter Erwärmen in 40 ccm Ligroin (90–100°) und 40 ccm Pyridin gelöst. Beim Erkalten der klaren Lösung scheidet sich der blauviolette Komplex in glänzenden Kristallen ab, die abgesaugt, kurz mit Ligroin (30–50°) gewaschen, getrocknet und in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden. Ausb. 1.3 g (90%), Schmp. ca. 110° (Zers.) im geschlossenen Röhrchen.

CoC₁₈H₃₀N₂P₂S₄ (523.6) Ber. Co 11.26 P 11.83 S 24.50 Gef. Co 11.22 P 11.62 S 24.39

Das Addukt ist mit braungelber Farbe gut löslich in Aceton, Benzol und Toluol, spärlich löslich hingegen in Alkoholen oder Ligroin. Es besitzt bei Raumtemperatur bereits eine merkliche Pyridintension und bildet nach tagelangem Stehenlassen an der Luft smaragdgrünes **2** quantitativ zurück, das durch Schmp. und Misch-Schmp. (134–135°) identifiziert wurde.

3. *Hexamminkobalt(II)-diäthylidithiophosphinat*: Eine mit Schliffen und Abfüllkopf versehene D3-Fritte¹⁾ wird mit **2** beschichtet und mit trockenem Stickstoff sekuriert. Sodann wird in langsamem Strom trockenes Ammoniak-Gas von unten durch die Fritte geleitet. Nach ca. 6 Stdn. ist über ein grünlich-graues Zwischenprodukt ein homogener, fleischfarbener Stoff entstanden, der unter gasförmigem Ammoniak aufbewahrt wird. Ausb. quantitativ, Schmp. ca. 70° (Zers.) im geschlossenen Röhrchen.

CoC₈H₃₈N₆P₂S₄ (467.6) Ber. Co 12.61 6NH₃ 21.86 Gef. Co 12.74 NH₃ 21.79

Der Amminkomplex ist nicht merklich löslich in organischen Lösungsmitteln, gut löslich hingegen in Wasser. Aus den wäßrigen Lösungen flockt jedoch bereits nach kurzer Zeit das durch Ammoniakabgabe entstandene wasserunlösliche Ausgangsmaterial **2** aus.

4. *Tris(diäthylidithiophosphinato)-kobalt(III)*: Zu einer Lösung von 6.36 g (30 mMol) $[(C_2H_5)_2PS_2]Na \cdot 2H_2O$ ⁴⁾ in 250 ccm Wasser gibt man unter kräftigem Rühren innerhalb von 30 Min. 4.04 g (10 mMol) Na₃Co(NO₂)₆ in 100 ccm Wasser. Es entsteht zunächst eine feine hellbraune Fällung, die sich nach einiger Zeit zu kaffeebraunen Flocken zusammenballt.

¹³⁾ H. Bode, Z. analyt. Chem. **142**, 414 (1954).

Nach dem Absaugen wäscht man den Niederschlag gründlich mit Wasser und trocknet ihn i. Vak. über P_2O_5 . Ausb. 66% kaffeebraune, feinpulverige Substanz, Zers. bei ca. 70°.

$CoC_{12}H_{30}P_3S_6$ (518.6) Ber. Co 11.36 C 27.79 H 5.83 P 17.92 S 37.10
Gef. Co 11.27 C 27.45 H 5.89 P 17.86 S 37.04

Der Co^{III} -Komplex ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit tiefbrauner Farbe gut löslich. Festsubstanz und Lösungen zersetzen sich jedoch bereits nach kurzer Zeit.

Untersuchung der Zersetzungsprodukte: ca. 2 g *Tris(diäthylthiophosphinato)-kobalt(III)* wurden während ca. 20 Tagen unter Luftzutritt bei Raumtemperatur belassen. Aus der zunächst kaffeebraunen Substanz war ein inhomogen erscheinendes, grün gefärbtes Produkt entstanden, das in möglichst wenig siedendem Isopropylalkohol gelöst wurde. Aus der Lösung schied sich beim Abkühlen smaragdgrüne Blättchen ab, die nach Absaugen und Trocknen durch Schmp. und Misch-Schmp. (134–135°) als **2** identifiziert wurden. Aus dem Filtrat schied sich nach mehrstdg. Stehenlassen farblose Kristalle ab, die nach wiederholter Umkristallisation aus Ligroin (90–100°) durch ihr IR-Spektrum sowie durch Schmp. und Misch-Schmp. (108–110.5° im geschlossenen Röhrchen) und Analyse als *Bis(diäthylthiophosphino)-trisulfan*⁴⁾ identifiziert wurden.

$C_8H_{20}P_2S_5$ (338.5) Ber. C 28.36 H 5.95 S 47.36
Gef. C 29.00 H 6.21 S 47.21
Mol.-Gew. 308 (kryoskop. in Benzol)

B) Dialkyldithiophosphinato-Komplexe von Nickel(II)

1. *Bis(dipropylthiophosphinato)-nickel(II)* (**4**)³⁾: Die Darstellung erfolgt analog dem *Bis(diäthylthiophosphinato)-nickel(II)* (**3**)²⁾ unter Verwendung von $[(C_3H_7)_2PS_2]Na \cdot 3H_2O$. Ausb. 86%, violette Nadeln aus Isopropylalkohol, Schmp. 147°.

$NiC_{12}H_{28}P_2S_4$ (421.3) Ber. Ni 13.93 P 14.70 S 30.45
Gef. Ni 13.94 P 14.68 S 30.66
Mol.-Gew. 416, 439 (kryoskop. in Benzol)

Die Substanz ist mit violettblauer Farbe löslich in zahlreichen organischen Lösungsmitteln.

2. *Bis(diäthylthiophosphinato)-dipyridino-nickel(II)*: 1.0 g **3** wird in einem Gemisch von 40 ccm Ligroin (90–100°) und 40 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst. Die klare, braungelbe Lösung nimmt beim Abkühlen eine Grünfärbung an; nach mehrstdg. Stehenlassen haben sich grasgrüne, würfelförmige Kristalle abgeschieden, die abgesaugt, kurz mit Ligroin (30–50°) gewaschen und in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden.

Ausb. 1.36 g (94%), Zersetzung unter Aufblähen bei ca. 125°.

$NiC_{18}H_{30}N_2P_2S_4$ (523.4) Ber. Ni 11.22 C 41.31 H 5.78 N 5.35
Gef. Ni 11.10 C 41.28 H 5.81 N 5.52

Der Komplex ist mit braungelber Farbe leicht löslich in Aceton, Benzol und Toluol, nur sehr spärlich hingegen in Alkoholen und Ligroin. Lösungen und feste Substanz zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur nach einiger Zeit unter Pyridinabgabe.

Thermischer Abbau: 0.29884 g *Bis(diäthylthiophosphinato)-dipyridino-nickel(II)* zeigten nach 8 Stdn. bei 80°/1 Torr über P_2O_5 in der Trockenpistole einen Gewichtsverlust von 30.23%. Ber. bei vollständiger Pyridinabgabe und Rückbildung von **3**: 29.90%.

Der violette Rückstand wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. (143–144°) als **3** identifiziert.

3. *Dithiopheno-bis(diäthylthiophosphinato)-nickel(II)*: Man gibt feinpulverisiertes 3 in dünner Schicht auf ein Uhrglas, das sich in einem bedeckten Becherglas befindet, dessen Boden mit *Thiophen* bedeckt ist. Nach ca. 5 Stdn. ist ein homogen aussehendes, indigoblaues Produkt entstanden, das in gut verschlossenen Röhren aufbewahrt wird. Ausb. quantitativ. Die Substanz verfärbt sich beim Erwärmen und ist erst bei ca. 143° (Schmp. von 3) klar geschmolzen.

$\text{NiC}_{16}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{S}_6$ (533.4) Ber. Ni 11.01 Gef. Ni 10.83

Die Verbindung ist mit indigoblaue Farbe in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösungen erfolgt ein Farbumschlag nach Blauviolett.

Gewichtsverlust: 0.87335 g Substanz zeigen bereits nach ca. 4 Stdn. bei Luftzutritt und Raumtemperatur einen Gewichtsverlust von 0.27479 g = 31.46%. Ber. bei vollständiger Thiophenabgabe und Rückbildung von 3: 31.55%. Der violette Rückstand wurde durch Schmp. und Misch-Schmp. (143–144°) als 3 identifiziert.

4. *Hexamminickel(II)-diäthylthiophosphinat*: Darstellung analog zur entsprechenden Kobaltverbindung aus 3 und trockenem *Ammoniak*-Gas. Ausb. quantitativ, fliederfarbene Kriställchen, Zersetzung bei ca. 100° im geschlossenen Röhren.

$\text{NiC}_8\text{H}_{38}\text{N}_6\text{P}_2\text{S}_4$ (467.4) Ber. Ni 12.56 6NH₃ 21.87 Gef. Ni 12.69 NH₃ 21.65

Der Komplex ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich hingegen in Wasser. Aus den wäbr. Lösungen flockt nach kurzer Zeit 3 aus.

Die feste Substanz gibt an der Luft oder im Stickstoffstrom innerhalb weniger Stdn. unter Rückbildung von 3 (Identifizierung durch Schmp. und Misch-Schmp.) das gesamte Ammoniak ab.

C) Dialkyldithiophosphinato-Komplex von Eisen(III)

Tris(diäthylthiophosphinato)-eisen(III) (5): Zu einer Lösung von 6.36 g (30 mMol) [(C₂H₅)₂PS₂]Na·2H₂O in 80 ccm Wasser tropft man unter kräftigem Rühren 4.04 g (10 mMol) Fe(NO₃)₃·9H₂O in 50 ccm Wasser. Hierbei entsteht ein tiefschwarzer, flockiger Niederschlag, der abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Ausb. 93%, Zers. bei 80–85°.

$\text{FeC}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{S}_6$ (515.5) Ber. Fe 10.83 C 27.96 H 5.87 P 18.02 S 37.32
Gef. Fe 10.72 C 27.32 H 5.57 P 17.94 S 37.24
Mol.-Gew. 507 (osmometr. in Benzol)

Der Komplex löst sich leicht mit olivgrüner bis schwarzer Farbe in Benzol, Dioxan, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, weniger gut in Ligroin, Äther oder Alkoholen. Beim Erwärmen entfärben sich die Lösungen schnell infolge Zersetzung.

Bei Raumtemperatur aufbewahrt, zersetzt sich die feste Substanz sowohl im Hochvakuum als auch unter Stickstoff innerhalb weniger Tage.

Untersuchung der Zersetzungsprodukte: 4.64 g (9 mMol) 5 wurden unter Luftzutritt während ca. 2 Stdn. in 50 ccm Ligroin (90–100°) erhitzt. Die ursprünglich olivgrüne Lösung entfärbte sich hierbei allmählich und ein schwachgelber Niederschlag fiel aus. Nach dem Absaugen wurde in das Filtrat während einer weiteren Stde. in der Siedehitze trockene Luft eingeleitet, wobei sich eine zweite Fraktion des gelblichen Niederschlages abschied. Beide Fraktionen wurden vereinigt, mehrfach mit Ligroin (90–100°) ausgekocht und an der Luft getrocknet. Ausb. 2.50 g (66%). Das feinpulverige, schwachgelbe Produkt wurde durch Analyse als *Tris(diäthylphosphinato)-eisen(III) (6)*¹²⁾ identifiziert.

$\text{FeC}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_3$ (419.1) Ber. Fe 13.33 C 34.39 H 7.21 P 22.17
Gef. Fe 13.53 C 34.43 H 6.98 P 22.53

Aus den vereinigten Filtraten kristallisierten nach längerer Zeit *Schwefelkristalle* aus, die nach Umkristallisation aus Ligroin (90–100°) durch Schmp. und Misch-Schmp. (118.5 bis 119°) identifiziert wurden.

D) Magnetische Messungen

Zur Bestimmung der magnetischen Momente wurden die Suszeptibilitäten nach der Gouy-Methode bei 77° (flüssiger Stickstoff), 187° (Trockeneis/Aceton), Raumtemperatur, und in 2 Fällen auch noch bei 378°K ermittelt. Die μ -Werte der Substanzen, die sämtlich im untersuchten Temperaturbereich dem Curie-Weiss'schen Gesetz gehorchten, errechneten sich nach

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{kor}}^{\text{Mol}} \cdot T} \quad \text{bzw.} \quad \mu = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{kor}}^{\text{Mol}} \cdot (T - \Theta)}.$$

Zur diamagnetischen Korrektur der Molsuszeptibilitäten wurden die von *Selwood*¹⁴⁾ aufgeführten Pascalschen Konstanten verwendet.

	μ_{eff} [BM] (°K)	μ [BM]	Θ	Gemessen im Bereich von (°K)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{Co}$ (2)	4.46 (295°)	4.83 ± 0.05	-49°	77–378°
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{CoPy}_2$	5.03 (293°)	5.37 ± 0.02	-41°	77–293°
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_2\text{NiPy}_2$	3.13 (294°)	3.25 ± 0.02	-25°	77–294°
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_3\text{Fe}$ (5)	6.10 (296°)	6.23 ± 0.03	-11°	77–296°
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2]_3\text{Cr}$ ¹⁵⁾	3.85 (294°)	3.95 ± 0.02	-15°	77–378°

¹⁴⁾ P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience Publ., Inc., New York 1956.

¹⁵⁾ W. Kuchen, J. Metten und A. Judat, *Chem. Ber.* **97**, 2306 (1964). Vollständigkeithalber seien die magnetischen Eigenschaften des Cr^{III}-Komplexes hier mit aufgeführt.