

Helmut Groeger und Alfred Schmidpeter

Über Phosphazene, IX^{1,2)}

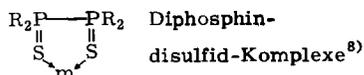
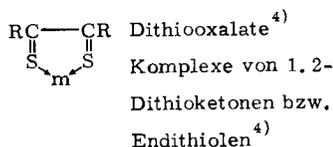
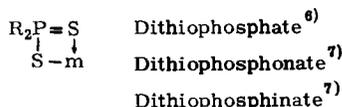
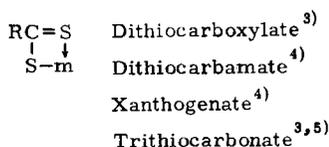
Thioureido-thiophosphinato-Chelate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 21. April 1967)

Aus Alkali- oder Ammonium-thioureido-diphenylthiophosphinaten und Metall(II)-Salzen entstehen die aus Wasser fäll- oder extrahierbaren Chelate B. Im einfachsten Fall bilden sie sich aus einer wäßrigen Suspension von $(C_6H_5)_2PS(NCS)$, Metall(II)-Salz und Amin. IR- und ³¹P-NMR-Spektren belegen die Koordination beider Schwefelfunktionen mit der überwiegenden Beteiligung der Phosphinsulfid/Isouthioharnstoff-Struktur.

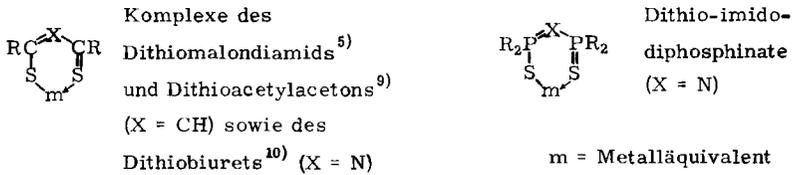
Die Komplexchemie der Dithio-Liganden ist in den vergangenen Jahren zu einem vielbearbeiteten Gebiet geworden. Das gilt sowohl für die an sich seit langem bekannten Komplexe mit kohlenstoffgebundenem Schwefel wie auch für die jüngeren, in denen der Schwefel an Phosphor gebunden ist. In beiden Fällen sind Liganden mit 1.1-, 1.2- und 1.3-ständigen Donatorfunktionen bekannt, die zu vier-, fünf- bzw. sechsgliedrigen Chelatringen führen. Beispiele für die erste und zweite Gruppe sind:



m = Metalläquivalent

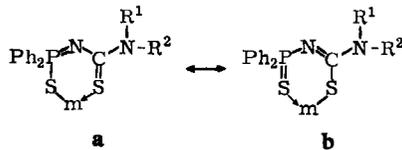
- 1) VIII. Mitteil.: A. Schmidpeter, H. Brecht und H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).
- 2) X. Mitteil.: A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 534 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6 (1967) im Druck.
- 3) J. P. Fackler und D. Coucouvanis, J. Amer. chem. Soc. 88, 3913 (1966).
- 4) S. E. Livingstone, Quart. Rev. (chem. Soc. London) 19, 386 (1965).
- 5) W. A. Deskin, J. Amer. chem. Soc. 80, 5680 (1958).
- 6) M. I. Kabachnik und T. A. Mastryukova, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1953, 121, C. A. 48, 3244 (1954); T. W. Mastin, G. R. Norman und E. A. Weilmuenster, J. Amer. chem. Soc. 67, 1662 (1945); A. Kovalevsky, Liebigs Ann. Chem. 119, 303 (1861).
- 7) W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967); 98, 3981 (1965); 97, 2306 (1964); Angew. Chem. 72, 584 (1960); L. Malatesta und R. Pizzotti, Gazz. chim. ital. 76, 167 (1946); 77, 509 (1947).
- 8) D. W. Meck und Ph. Nicpon, J. Amer. chem. Soc. 87, 4951 (1965).

Die dritte Gruppe ist bislang nur durch vergleichsweise wenige Typen vertreten. Zu ihr gehören:



Auf die Parallelen zwischen Dithiobiuret und Dithio-imidodiphosphinsäuren haben wir schon hingewiesen¹¹⁾. Das Komplexbildungsvermögen des Dithiobiurets wurde in jüngerer Zeit im Hinblick auf seine praktische Anwendung eingehender untersucht¹⁰⁾. Chelate der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure wurden von uns dargestellt^{12, 13)}.

Eine Mittelstellung zwischen Dithiobiuret und Dithio-imidodiphosphinat nehmen die Thioureido-thiophosphinat-Ionen A ($R^1, R^2 = H, CH_3$) ein, indem sie eine phosphor- und eine kohlenstoffständige Schwefel-Donatorfunktion in der Molekel vereinigen. Wir durften erwarten, daß sie wie diese als einwertig zweizählige Liganden zu fungieren und stabile Sechsringchelate zu bilden vermögen.



Eine im Zusammenhang mit dem Ergebnis der konkurrierenden Methylierung der Dimethylthioureido-diphenylthiophosphinsäure $Ph_2PS-NH-CSN(CH_3)_2$ ¹¹⁾ besonders interessierende Frage war hierbei, in welchem Verhältnis die beiden Schwefel-Donatorfunktionen wirksam werden und inwieweit damit die Phosphazenenform a am Bindungsgefüge beteiligt ist.

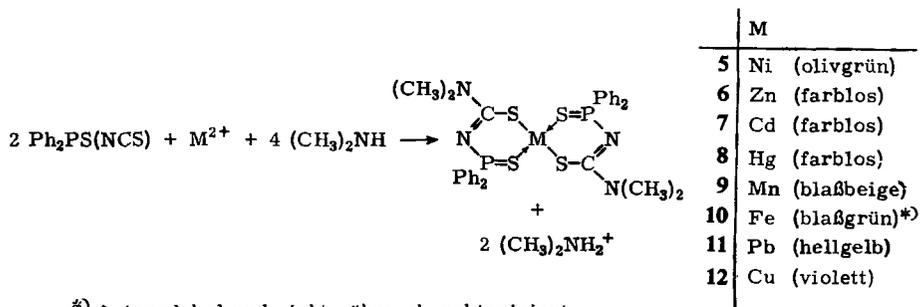
⁹⁾ K. Knauer, P. Hemmerich und J. W. D. van Voorst, *Angew. Chem.* **79**, 273 (1967); R. L. Martin und J. M. Stewart, *Nature* [London] **210**, 522 (1966).

¹⁰⁾ D. Pandypadhyay, *J. Indian chem. Soc.* **32**, 651 (1955); E. J. du Pont de Nemours & Co (Erf. E. W. Bousquet und H. G. Guy) Amer. Pat. 2410862 (1946), C. A. **41**, 1806 (1947); Phelps Dodge Coup. (Erf. M. M. Baldwin) Amer. Pat. 2959515 (1960), C. A. **55**, 16900 (1961); A. S. Sukhoruchkina und Y. I. Usatenko, *Tr. Dnjepropetr. Khim. Teknol. Inst.* **16**, 113 (1962), C. A. **61**, 27, (1964); **16**, 35 (1963), C. A. **61**, 1263 (1964); Y. J. Usatenko und A. S. Sukhoruchkina, *Zh. Analit. Chim.* **18**, 1447 (1963), C. A. **60**, 12641 (1964); Poor & Co. (Erf. A. E. Chester und J. T. Irwin) Amer. Pat. 2677653 und 2677654, C. A. **48**, 8091 (1954).

¹¹⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, *Chem. Ber.* **100**, 3052 (1967).

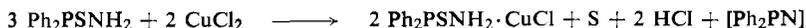
¹²⁾ A. Schmidpeter, R. Böhm und H. Groeger, *Angew. Chem.* **76**, 860 (1964).

¹³⁾ A. Schmidpeter und H. Groeger, *Z. anorg. allg. Chem.* **345**, 106 (1966).



*) Autoxydabel und nicht näher charakterisiert.

Nach dieser Gleichung wurde unter anderem auch die Kupferverbindung **12** erhalten. Sie ist nur als Reinsubstanz längere Zeit haltbar. In Lösung, Suspension oder beim Erwärmen zersetzt sie sich unter Entfärbung. Es handelt sich dabei um eine Redoxreaktion zwischen Cu^{II} und Ligand, wie wir sie auch bei der Umsetzung von CuCl_2 mit Diphenyl-thiophosphinsäureamid beobachtet haben. Dabei entsteht der farblose CuCl -Komplex:



Die Thioureido-diphenylthiophosphinato-Chelate sind im allgemeinen gegen kalte verdünnte Mineralsäuren stabil, wohl hauptsächlich infolge ihres hydrophoben Charakters. Die löslichen Dithiobiuret-Komplexe werden dagegen zu den Metallsulfiden zersetzt. Erst beim Erwärmen bilden sich auch aus **B** die Sulfide.

Struktur

Die Chelate liegen nach osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform monomer vor. Allerdings sind die gefundenen Werte durchweg etwas zu groß, was womöglich auf ein Assoziationsgleichgewicht hinweist⁷⁾. Besonders groß ist die Abweichung beim *N*-Monomethyl-Kobaltchelate **1**; die Löslichkeit der entsprechenden Nickelverbindung **4** ist für eine Molekulargewichtsbestimmung schon zu gering.

Ein Thioureido-thiophosphinat besitzt vier potentielle Donatorfunktionen; neben den beiden Schwefelatomen sind die beiden Stickstoffatome des Thioharnstoffgerüsts in Betracht zu ziehen. In den bisher untersuchten Thioharnstoff-Komplexen wurde im allgemeinen nur Schwefel-Koordination festgestellt¹⁴⁾. Vereinzelt angenommene zusätzliche oder ausschließliche Stickstoff-Koordination konnte nicht mit letzter Sicherheit nachgewiesen werden¹⁵⁾. Noch eindeutiger fällt ein Vergleich der beiden an den Phosphor gebundenen Donatorfunktionen zugunsten des Phosphorsulfid-

14) W. I. Stephen und A. Townshend, J. chem. Soc. [London] **1966**, 166; K. Swaminathan und H. M. N. H. Irving, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 1291 (1964); A. Yamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane, C. Curran und J. V. Quagliano, J. Amer. chem. Soc. **80**, 527 (1958); R. W. Olliff, J. chem. Soc. [London] **1965**, 2036; A. I. Grigorev, Tam Wenhstia, I. D. Kolli und V. I. Spitsyn, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 1397 (1964).

15) W. I. Stephen und A. Townshend, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3738; T. J. Lane, A. Yamaguchi, J. V. Quagliano, J. A. Ryan und S. Mizushima, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3824 (1959).

Schwefels aus, so daß sich die bereits formulierte Bindung des Metalls über den Schwefel von vornherein als die wahrscheinlichste ergibt. Auch die Methylierung eines Thioureido-thiophosphinats erfolgt ausschließlich an den Schwefelfunktionen¹¹⁾.

IR-Spektren

Sondert man die Absorptionen der Diphenylphosphor- und bis auf die kürzestwellige Thioamid-Bande auch die der Thioharnstoff-Gruppierung aus den IR-Spektren der Chelate aus, so verbleiben die in der Tabelle zusammengestellten charakteristischen Absorptionen.

Charakteristische IR-Absorptionen von Thioureido-thiophosphinato-Chelaten **B** (in cm^{-1})

R ¹ R ²	H H	H CH ₃	CH ₃ CH ₃
„ νCN “	(1618–1595 st ^{a)} 1471–1466 sst	1536–1504 sst	1524–1508 sst
νPN	888–886 sst	975–970 sst	986–976 sst 884–874 sst
$\nu\text{PS I}$ II	724–719 sst b)	718–710 sst b)	719–712 sst 639–628 m

a) Mit Beteiligung der NH_2 -Deformation.

b) Nicht vermessen.

Auffallend ist das Fehlen einer Absorption im Bereich um $1300/\text{cm}$, die einer Phosphazenen-Bindung zuzuordnen wäre. Sämtliche Chelate weisen dagegen starke Banden im Bereich der P–N-Einfachbindung ($1053–873/\text{cm}$ ¹⁶⁾) auf. In Übereinstimmung damit treten die für Phosphinsulfide charakteristischen Absorptionen gegenüber denen des Anions ($710, 706$ und $648/\text{cm}$ für die *N,N*-Dimethyl-Verbindung¹¹⁾) nur wenig verschoben auf. Eine Adduktbildung mit Triphenylphosphinsulfid bringt dagegen immerhin eine langwellige Verschiebung der Bande bei $640/\text{cm}$ um etwa $40/\text{cm}$ mit sich¹⁷⁾.

Das Spektrum der Chelate **B**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, gleicht im wesentlichen dem des *S*-Methyl-Derivats der Isothioharnstoff-Form (**10** in l. c.¹⁾):



lediglich ist „ νCN “ etwas langwellig, νPN etwas kurzwellig verschoben. Zusammengekommen darf man die IR-Spektren als Bestätigung der oben gegebenen Formulierung der Chelate ansehen. Das Hauptgewicht fällt dabei der Formel **b** zu, ein gewisser Anteil jedoch auch der Formel **a**.

³¹P-NMR-Spektren

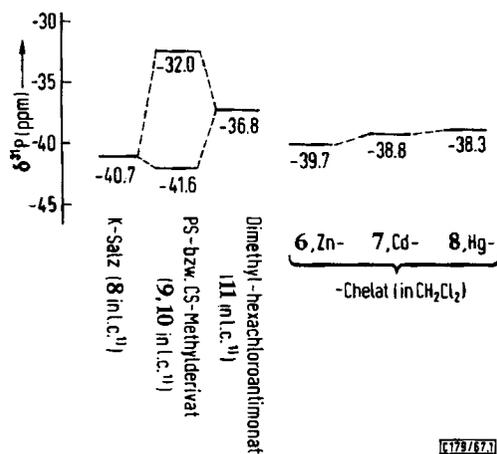
Die Abschirmung des Phosphors in einem Thioureido-thiophosphinat nimmt mit der Beanspruchung des Phosphinsulfid-Schwefels als Donator zu¹⁾. Art und Stärke der Ligand-Metall-Bindung sollte somit darin zum Ausdruck kommen. In der Abbild.

¹⁶⁾ R. A. Chittenden und L. C. Thomas, Spectrochim. Acta **22**, 1449 (1967).

¹⁷⁾ J. A. W. Dalziel, A. F. le C. Holding und B. E. Watts, J. chem. Soc. [London] (A) **1967**, 358.

sind die ^{31}P -Verschiebungen der Chelate **6**, **7**, **8** denen der *S*-Methyl-Derivate gegenübergestellt. Die Verschiebungen der Chelate ordnen sich zwischen die des Anions und des Dimethyl-Kations ein und bestätigen damit vollauf die schon aus den IR-Spektren abgeleitete Strukturvorstellung. Eine alleinige Koordination des Metallatoms an den Thioharnstoff-Schwefel sollte eher zu einem Abschirmungsverlust gegenüber dem Kalium-Salz, eine ausschließliche Koordination an den Phosphin-Schwefel zu einem höheren Abschirmungsgewinn führen. Die beiden Monomethylderivate liefern hierfür den Maßstab.

Der gleichmäßige Anstieg der Verschiebung vom Zn- zum Hg-Chelat entspricht der zunehmend stärkeren und gleichmäßigeren Beanspruchung der beiden Schwefelfunktionen. Der Wert des Dimethyl-Kations wird dabei allerdings nicht ganz erreicht.



Verschiebungen der ^{31}P -NMR-Signale von [3,3-Dimethyl-thioureido]-diphenylthiophosphinsäure-Derivaten

Eindeutig schließen die hohen Lagen der ^{31}P -Resonanz eine Koordination des zentralen Stickstoffs aus. Sie würde eine ähnlich tiefe Lage wie in den Imido-thiophosphinsäuren bewirken¹⁾, in denen der Stickstoff protoniert ist.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Lösungsmittel waren mit Molekularsieb 4 Å getrocknet. Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert. IR-Spektren in Nujol- und Hostafionsuspensionen wurden mit einem Perkin-Elmer 21 Spektrophotometer aufgenommen, ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian A 60 bei 60 MHz, ^{31}P -NMR-Spektren¹⁸⁾ mit einem Varian HR 100 bei 40.5 MHz vermessen. Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken gegenüber TMS bzw. 85proz. Phosphorsäure sind negativ angegeben.

Metallanalysen wurden komplexometrisch ausgeführt. Zum Aufschließen wurden die Chelate zweimal mit konz. Salpetersäure eingedampft. Mol.-Gewichte wurden osmometrisch in Chloroform bestimmt.

¹⁸⁾ Aufgenommen von Herrn Dipl.-Chem. H. Brecht.

Darstellung von Thioureido-thiophosphinato-Chelaten in Methanol

Jeweils 1 g des frisch aus *Diphenylthiophosphinyl-isothiocyanat* und *Methyl-* oder *Dimethylamin* dargestellten *Ammonium-thioureido-thiophosphinates* wurden in 100 ccm Methanol gelöst, oder es wurde die entsprechende *Thioureido-diphenylthiophosphinsäure* in methanol. Lösung durch Zusatz der ber. Menge *Kalium-tert.-butanolat* in das *Kaliumsalz* übergeführt. Auf tropfenweise Zugabe der methanolischen Lösung von CoCl_2 oder $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ erhielt man tieffarbige Lösungen, aus denen das *Chelat* spontan auskristallisierte. Die Chelate sind in Wasser, Methanol und Äther unlöslich. Sie lösen sich in Nitromethan, Nitrobenzol und Benzonnitril, die Dimethylverbindungen auch in weniger polaren Solventien wie Benzol und Chloroform. Die Lösungen aller Nickelchelate sind tiefgrün.

$\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{NHCH}_3]_2$ (1): Blaugrün, Schmp. 190–191°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{CoN}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (669.7) Ber. C 50.22 H 4.21 N 8.37 Co 8.80
Gef. C 50.14 H 4.29 N 8.45 Co 8.79 Mol.-Gew. 726

$\text{Co}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (2): Hellgrün, Schmp. 217–220°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{CoN}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (697.8) Ber. C 51.64 H 4.62 N 8.03
Gef. C 51.97 H 4.90 N 8.15 Mol.-Gew. 696

$\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{NH}_2]_2$ (3): In mehreren Versuchen wurden auch bei fünffacher Verdünnung oder in siedendem Methanol regellos eine grüne oder violette Form, zuweilen beide nebeneinander, erhalten. Sie schmelzen bei 177 bzw. 181° unter Zersetzung zu Nickelsulfid (Misch-Schmp. 177°).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{NiP}_2\text{S}_4$ (641.4) Ber. C 48.69 H 3.77 N 8.74 Ni 9.15
grüne Form: Gef. C 48.44 H 3.85 N 9.01 Ni 8.92
violette Form: Gef. C 48.50 H 3.98 N 9.04 Ni 8.97

Die Kristalle der beiden erhaltenen Formen veränderten sich auch beim jahrelangen Aufbewahren bei Raumtemp. nicht. Umkristallisieren beider Formen aus heißem Nitromethan lieferte nebeneinander grüne Nadeln und zum geringeren Teil violette Quader.

Mit *Pyridin* verrieben, ergaben beide ein laut IR-Spektrum identisches gelbgrünes, kristallines *Addukt*.

$\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{NHCH}_3]_2$ (4): Grauviolett, Schmp. 183–184°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{NiP}_2\text{S}_4$ (669.5) Ber. C 50.23 H 4.22 N 8.37 Ni 8.76
Gef. C 49.93 H 4.24 N 8.10 Ni 8.82

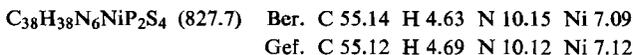
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{NHCH}_3]_2$: 400 mg 4 wurden in 20 ccm Methylchlorid suspendiert. Mit 4 ccm *Pyridin* entstand eine gelbgrüne Lösung, aus der mit Äther 400 mg dunkelolivgrüne Kristalle ausfielen. Beim Erhitzen dissoziiert das Addukt, erkennbar am Farbumschlag nach Grauviolett. Der gefundene Schmp. 172–174° ist der etwas erniedrigte der Ausgangsverbindung.

$\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{NiP}_2\text{S}_4$ (748.6) Ber. C 52.95 H 4.44 N 9.36 Ni 7.84
Gef. C 53.11 H 4.44 N 9.51 Ni 8.05

Beim Verreiben der Kristalle mit Methanol blieb das grauviolette pyridinfreie Chelat zurück.

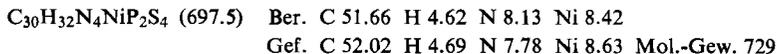
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{NHCH}_3]_2$: Etwa 500 mg 4 wurden mit 2 ccm *Pyridin* verrieben. Die grauvioletten Kristalle gingen in gelbgrüne über. Sie konnten, ohne Veränderung zu erleiden, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Beim Erhitzen

geben sie das Pyridin ab, wobei die Farbe von Gelbgrün über Dunkelolivgrün nach Grauviolett umschlägt, bevor die Probe bei 174–176° schmilzt.



Umfällen mit Äther lieferte aus CH_2Cl_2 das Monopyridin-Addukt, aus Benzonitril das pyridinfreie Chelat.

$\text{Ni}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (5): Olivgrün, Schmp. 225–226° unter Zers. zu NiS.



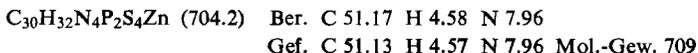
Aus einer Chloroformlösung von 5 schieden sich neben grünen auch wenige violette Kristalle ab. Mit Pyridin reagierte es zu einem gelbgrünen, feinkristallinen Addukt.

In gleicher Weise wurde auch das unten näher beschriebene 7 dargestellt.

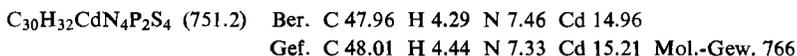
Darstellung von Thioureido-thiophosphinato-Chelaten in Wasser

Jeweils 1 g Kalium-[3.3-dimethyl-thioureido]-thiophosphinat wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit wäbr. Lösungen stöchiometrischer Mengen NiCl_2 , ZnSO_4 , CdCl_2 , HgCl_2 , MnSO_4 und $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ versetzt. Es entstanden flockige, voluminöse Niederschläge, die sich beim Schütteln der Suspension mit Methylenchlorid darin lösten. Nach Abtrennen und Trocknen der organischen Phase wurden die Chelate daraus mit Petroläther zur Kristallisation gebracht. Außer dem schon oben beschriebenen 5 wurden erhalten:

$\text{Zn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (6): Farblos, Schmp. 214–215.5°.

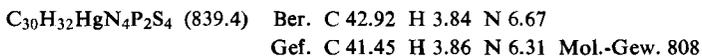


$\text{Cd}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (7): Farblos, Schmp. 208–209° unter Zers. zu CdS.

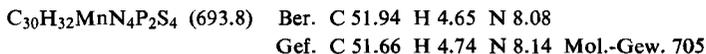


NMR (CH_2Cl_2): Intensitäten CH_3 (Singulett, –3.3 ppm): $\text{C}_6\text{H}_5 = 6:10$.

$\text{Hg}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (8): Farblos, Schmp. 210–212° unter Zers. zu HgS.



$\text{Mn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (9): Blaßbeige, Schmp. 186–189°.



$\text{Pb}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (11· CH_2Cl_2): Hellgelb, Schmp. 170° unter Zers. zu PbS.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_2\text{PbS}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (931.0) Ber. C 40.00 H 3.68 N 6.02 Gef. C 40.03 H 3.66 N 5.96 Mol.-Gew. (solvensfrei) Ber. 846 Mol.-Gew. Gef. 874

Das Produkt zeigt als einziges der dargestellten Chelate im IR-Spektrum eine starke Absorption bei 730/cm, herrührend vom Methylenchlorid. Beim rohen, aus Wasser gefällten Bleichelat fehlt diese Absorption.

Chelatdarstellung aus Diphenylthiophosphinyl-isothiocyanat

$\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NCS}$ wurde in der wäbr. Lösung von CoCl_2 bzw. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ suspendiert. Beim Einleiten von Dimethylamin ging das Isothiocyanat in Lösung, und es bildete sich ein

voluminöser Niederschlag des *Thioureido-thiophosphinato-Chelats*. Er wurde abgetrennt und aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Außer der bereits beschriebenen Kobaltverbindung wurde so dargestellt:

$\text{Cu}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{C}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (12): Das violette Chelat ist nur in völlig trockenem Zustand lagerfähig und zersetzt sich bei 110° unter Entfärbung. In wäßr. Suspension zersetzt es sich nach einigen Stdn. Rascher noch erfolgt die Zersetzung in Methylenchlorid- oder Chloroformlösung, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet.

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{CuN}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (702.4) Ber. C 51.30 H 4.59 N 7.98
Gef. C 49.42 H 4.59 N 7.72 Mol.-Gew. 732

Ph₂P(S)NH₂ · CuCl

a) 1 g *Ph₂P(S)NH₂*, in 10 ccm Methanol gelöst, wurde mit einer methanolischen Lösung von 1 g *CuCl₂ · 2H₂O* versetzt. Aus der zunächst rotbraunen Lösung fiel ein farbloser, voluminöser Niederschlag. Er wurde nach $\frac{1}{2}$ Stde. abgesaugt. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril verblieb als Rückstand elementarer Schwefel und wurden farblose Kristalle vom Schmp. $176.5-178^\circ$ erhalten. Ihre Lösungen in Acetonitril, Nitromethan, Methylenchlorid und Pyridin färben sich bei Luftzutritt grün.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ClCuPS}$ (332.3) Ber. C 43.38 H 3.64 Cu 19.12 N 4.22
Gef. C 43.64 H 3.99 Cu 18.78 N 4.30

b) 200 mg *Ph₂P(S)NH₂* wurden in 5 ccm Methanol gelöst und mit einer salzsauren methanolischen Lösung von 85 mg *CuCl* versetzt. Der sofort auskristallisierende farblose Niederschlag war laut IR-Spektrum, Schmp. und Misch-Schmp. ($176-178^\circ$) identisch mit dem nach a) dargestellten *Ph₂P(S)NH₂ · CuCl*.

[179/67]