

Wilhelm Kuchen und Hakki Mayatepek¹⁾

Metallkomplexe der Phosphinsäuren, V²⁾

Über Dithiophosphinatokomplexe von Kupfer, Silber, Gold und Thallium

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 9. Mai 1968)

Tetramere Cu^I-Komplexe [R₂P(S)SCu]₄ (R = C₂H₅, C₃H₇, C₂H₅O) und dimere Au^I-Komplexe [R₂P(S)SAu]₂ (R = C₂H₅, C₃H₇) von Dithiophosphinsäuren R₂P(S)SH bzw. Diäthyl-dithiophosphat (C₂H₅O)₂P(S)SH wurden u. a. in einer Redoxreaktion neben Polysulfanen nach Gl. (4) bzw. (6) erhalten. Die Molekülgrößen der entsprechenden Phenylverbindungen [(C₆H₅)₂P(S)SM]_n (M = Cu^I, Au^I) sind jedoch noch unbekannt. — Über die Eigenschaften und einige Reaktionen dieser Komplexe, für die Strukturvorschläge gemacht werden, wird berichtet. — Dithiophosphinat R₂P(S)S⁻ (R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) gibt mit Ag^I die vermutlich polymeren Komplexe [R₂P(S)SAg]_n und mit Tl^{III}, wiederum in einer Redoxreaktion, die Disulfane R₂P(S)—S₂—P(S)R₂ neben den Thallium(I)-Komplexen R₂P(S)STl (R = C₂H₅, C₆H₅). Letztere sind in Chloroform und Benzol konzentrationsabhängig assoziiert.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Phosphinsäurekomplexe untersuchten wir das Komplexbildungsvermögen verschiedener Dithiophosphinsäuren R₂P(S)SH (R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅) gegenüber Metallen der ersten Nebengruppe und Thallium(III). Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

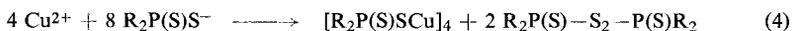
1. Dithiophosphinatokomplexe von Kupfer(I) und Tetrakis(diäthyl-dithiophosphato-kupfer(I))

Vor einiger Zeit wurde in unserem Arbeitskreis beobachtet, daß bei Zugabe von Cu²⁺-Ionen zu wäßrigen Lösungen von Natriumdialkyldithiophosphinaten R₂P(S)SNa Cu^I-Komplexe der Zusammensetzung R₂P(S)SCu³⁾ als farblose Niederschläge entstehen. Die nähere Untersuchung dieser Umsetzung ergab nunmehr, daß hierbei in einer Redoxreaktion tetramere Cu^I-Dithiophosphinato-Komplexe **1** neben Bis-(dialkylthiophosphoryl)-disulfanen **2** entstehen. Diese Redoxreaktion, die vielleicht über eine radikalische Zwischenstufe R₂P(S)S• verläuft, läßt sich demnach gemäß Teilgleichung (1)—(3) und Gesamtgleichung (4) formulieren:

¹⁾ Teil der Dissertat. H. Mayatepek, Techn. Hochschule Aachen 1968.

²⁾ IV. Mitteil.: W. Kuchen und H. Hertel, Chem. Ber. 101, 1991 (1968).

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



1 a, b

2 a, b

a: R = C₂H₅; **b:** R = C₃H₇

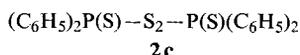
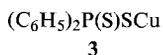
1a erwies sich entsprechend der Oxydationsstufe +1 des Kupfers als diamagnetisch. Die für die Verbindung ermittelte Molsuszeptibilität $\chi_M = -490.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$ entspricht vortrefflich dem aus den Pascalschen Konstanten berechneten Wert $-489.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Die bei der Reaktion entstehenden Disulfane **2** lassen sich infolge ihrer guten Löslichkeit von den in organischen Lösungsmitteln nur spärlich löslichen Cu^I-Komplexen **1** abtrennen und durch Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum und Analyse identifizieren. Die Komplexe **1** konnten aus viel Chloroform oder hochsiedendem Ligroin in farblosen, wasserunlöslichen Nadeln erhalten werden, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Verfärbung zersetzen. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol und Chloroform zeigen, daß sie innerhalb des zur Untersuchung geeigneten Konzentrationsbereiches als Tetramere vorliegen (Tab. 1).

Tab. 1. Osmometrisch ermittelte Molekulargewichte für [(C₂H₅)₂P(S)SCu]₄ (867.2) (**1a**), [(C₃H₇)₂P(S)SCu]₄ (979.2) (**1b**) und [(C₂H₅O)₂P(S)SCu]₄ (995.0) (**5**)

	c [g/l]	1a		1b		5	
		37°	45° 60°	c [g/l]	37°	c [g/l]	60° 37°
Benzol	4.150	830	847			8.611	1001
	6.094	846	871			16.532	1002
	8.544	835	863				
Chloroform	4.218	897		3.898	1000	2.393	1088
	6.202	873		4.195	976	2.824	1086
	8.254	843		4.453	968	4.397	993
				5.644	974	7.193	992
			8.080	985			

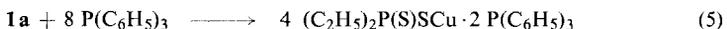
Eine analoge Umsetzung erfolgt zwischen Cu²⁺ und Diphenyldithiophosphinat (C₆H₅)₂P(S)S⁻. Neben Diphenyldithiophosphinato-kupfer(I) (**3**) wurde auch in diesem Fall Bis(diphenylthiophosphoryl)-disulfan (**2c**) erhalten. Die Löslichkeit von **3** in organischen Lösungsmitteln ist jedoch so gering, daß seine Molekülgröße bisher noch nicht bestimmt werden konnte. Vermutlich ist es jedoch ebenfalls tetramer.



Es liegt nahe, für die Tetrakis(diorganodithiophosphinato-kupfer(I))-Komplexe **1**, die auch durch Umsetzung von Cu⁺ mit Dialkyldithiophosphinat R₂P(S)S⁻ entstehen, eine Struktur anzunehmen, die der des ebenfalls tetrameren [(CH₃)₃AsCu]₄ analog ist. In dieser Verbindung sind 4 Kupferatome in Tetraederform angeordnet und

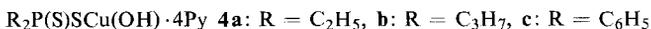
ihrerseits tetraedrisch von jeweils 3 Jodatomen und einer Arsinmolekel umgeben. Erstere verbinden als Halogenbrücken jeweils 3 Kupferatome miteinander⁴⁾. Im vorliegenden Fall träte dementsprechend jeweils eines der beiden Schwefelatome eines jeden Chelatliganden an die Stelle eines Jodatoms unter koordinativer Bindung an 3 Cu-Atome, während das andere Schwefelatom den Platz der Arsinmolekel einnimmt, so daß nunmehr die Kupferatome tetraedrisch durch Schwefel koordiniert sind.

Versuche, mit starken Lewis-Basen wie Pyridin, Chinolin, Triäthylamin oder Triphenylphosphin eine koordinative Absättigung und damit einen Abbau der Polymerenstruktur zu erreichen, führten nur im letzteren Fall zu einem stabilen Addukt. In Benzol bei Raumtemperatur konnte nämlich nach



Bis(triphenylphosphin)-diäthylthiophosphinato-kupfer(I), erhalten werden. Für diese Verbindung wurden in Chloroform osmometrisch die Molekulargewichte 445 bzw. 476 im Gegensatz zum berechneten Wert 741.4 gefunden, ein Befund, den bereits *Bonati* und Mitarbb.⁵⁾ erhielten und den sie auf eine Dissoziation der gelösten Substanz zurückführten.

Aus heißem Pyridin sowie aus Triäthylamin kristallisierten die Verbindungen **1** und **3** nach Zugabe von Ligroin unverändert wieder aus. Läßt man jedoch ihre Lösungen in Pyridin während einiger Tage unter Zutritt von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit stehen, so scheiden sich aus ihnen allmählich intensiv blaue, gut ausgeprägte Nadeln aus, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind und die sich in Wasser sehr leicht unter Zersetzung lösen. Auf Grund ihrer Zusammensetzung



und ihres IR-Spektrums, das in allen Fällen die den Valenz- und Deformations-schwingungen der OH-Gruppe zuzuordnenden Absorptionsbanden bei 3400–3500 bzw. ca. 1660/cm zeigt, fassen wir die Verbindungen **4** als Tetrapyridino-hydroxodiorganodithiophosphinato-kupfer(II)-Komplexe auf, über deren Struktur allerdings derzeit noch keine näheren Aussagen gemacht werden können. Für das Vorliegen von Hydroxokomplexen spricht darüber hinaus auch das 1H-Breitlinienresonanzspektrum⁶⁾ der Verbindung **4a**, für die außerdem, entsprechend der Oxydationsstufe +2 des Kupfers, ein magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 1.85 \text{ B.M. } (23^\circ)$ gefunden wurde.

Die Verbindungen **4**, die man wesentlich schneller und in besserer Ausbeute erhält, wenn man in die Lösungen von **1** bzw. **3** in Pyridin einen feuchten Luft- oder Sauerstoffstrom einleitet, geben an der Luft oder i. Vak. nur allmählich und nicht vollständig das Pyridin ab. In den hierbei entstehenden pyridinärmeren Produkten erscheint das Pyridin zunehmend fester gebunden.

⁴⁾ A. F. Wells, Z. Kristallogr. **94**, 447 (1936).

⁵⁾ F. Bonati, S. Cenini und R. Ugo, J. organomet. Chem. **9**, 395 (1967).

⁶⁾ Herrn Priv.-Doz. Dr. R. Kosfeld möchten wir auch an dieser Stelle für Aufnahme und Diskussion des Spektrums danken.

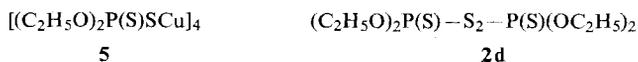
So wurden beispielsweise **4a** und **4b** in der Trockenpistole über P_4O_{10} bzw. konzentrierter Schwefelsäure i. Vak. während mehrerer Stunden auf ca. 100° erwärmt. Bei der Bestimmung des Gewichtsverlustes in Abhängigkeit von der Zeit zeigte es sich, daß zwei Molekeln Pyridin schnell, die dritte aber wesentlich langsamer abgegeben werden. Die vierte Pyridinmolekel konnte hingegen selbst i. Hochvak. und bei der Zersetzungstemperatur dieser beiden Komplexe ($237-238^\circ$ bzw. $223-225^\circ$) nicht vollständig entfernt werden. Eine nähere Untersuchung des thermischen Verhaltens von **4b** auf der Thermowaage, sowohl bei steigender (max. 380°) als auch bei konstanter Temperatur (90°) vorgenommen, ergab ebenfalls, daß zwei Molekeln Pyridin relativ schnell entfernt werden und daß die dritte Molekel, mehr noch die vierte, wesentlich fester gebunden ist.

Die feste Bindung der vierten Pyridinmolekel geht auch aus folgendem Experiment hervor: Sämtliche Hydroxokomplexe **4** lösen sich leicht in Wasser unter Bildung schwach blaugefärbter Lösungen. Dampft man die Lösung von **4c** ein, so erhält man einen blaßgrünen Rückstand, der in seiner analytischen Zusammensetzung in etwa folgender Formel entspricht:



Wie im vorhergehenden gezeigt, findet bei der Umsetzung von Cu^{II} mit Dithiophosphinat stets eine Redoxreaktion statt, bei der sich Cu^I -Komplexe bilden und ein Teil des in die Reaktion eingesetzten $R_2P(S)S^-$ zu dem entsprechenden Disulfan oxydiert wird (vgl. Gl. 4).

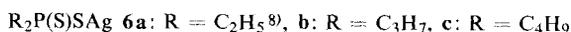
Zu Vergleichszwecken setzten wir nun Diäthylthiophosphat $(C_2H_5O)_2P(S)SH$ mit Kupferacetat in Methanol um. Es war zu erwarten, daß als Folge des geringeren induktiven Effekts der im Vergleich zum Äthylrest stärker elektronegativen Äthoxygruppe die Basizität und damit die reduzierenden Eigenschaften des Liganden $(C_2H_5O)_2P(S)S^-$ wesentlich geringer sein würden als bei den Dithiophosphinaten. Das Experiment sollte zeigen, ob auch in diesem Fall eine Reduktion des Cu^{II} erfolgt oder aber, ob sich nunmehr ein Komplex isolieren läßt, in dem das Metall die Oxydationsstufe $+2$ besitzt. Wir fanden jedoch, daß auch hier ein Redoxvorgang abläuft



und zwar in Analogie zu Gl. (4) unter Bildung von Tetrakis(diäthylthiophosphatocupfer(I)) (**5**, Molekulargewichte vgl. Tab. 1) und Bis(diäthoxythiophosphoryl)-disulfan (**2d**). Der Komplex **5** bildet farblose Nadeln, die sich bei ca. 200° unter Rotfärbung zersetzen und die in Benzol oder Chloroform wesentlich leichter löslich sind als die Dithiophosphinato-Komplexe **1** und **3**. Das Bis(diäthoxythiophosphoryl)-disulfan (**2d**), ein bei Raumtemperatur farbloses Öl (Lit.⁷⁾: Schmp. 15°) wurde anhand seines IR-Spektrums identifiziert, das mit dem von *Klement* und Mitarbb.⁷⁾ für diese Verbindung angegebenen IR-Spektrum übereinstimmte.

2. Silber(I)-dithiophosphinato-Komplexe

Dialkyldithiophosphinato-silber(I)-Komplexe **6** der Zusammensetzung



⁷⁾ R. Klement, H. D. Hahne, H. Schneider und A. Wild, Chem. Ber. **97**, 1716 (1964).

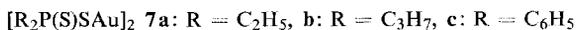
⁸⁾ A. W. Hofmann und F. Mahla, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 2436 (1892).

entstehen beim Zusammengeben wäßriger Lösungen von Silbernitrat und Natriumdiälyldithiophosphinat als wasserunlösliche, farblose Niederschläge, die aus Pyridin oder Benzol als farblose, verfilzte Nadeln kristallisieren. Im Tageslicht zersetzen sie sich bereits nach einigen Tagen unter Dunkelfärbung. Ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist außerordentlich gering. In Benzol und Chloroform sind sie zwar in der Siedehitze etwas löslich, jedoch zu wenig, um Molekulargewichtsbestimmungen zu ermöglichen.

Auf Grund ihrer sehr geringen Löslichkeit fassen wir die Verbindungen **6** als Linearpolymere des Typs $[\cdots \text{Ag}-\text{S}-\underset{\text{R}_2}{\text{P}}-\text{S}-]_n$ auf, da bei Ag^{I} -Verbindungen eine Linearkoordination erfahrungsgemäß sehr häufig ist. Andererseits sind auch verschiedene tetraedrische Ag^{I} -Komplexe bekannt, u. a. das der entsprechenden Cu^{I} -Verbindung analoge $[\text{AgJAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4^{4)}$. Demnach scheint auch im Falle der Silber(I)-dithiophosphinate eine tetraedrische Koordination des Metalls durch Schwefel möglich, wie sie von uns für die entsprechenden Cu^{I} -Dithiophosphinate postuliert wurde. Röntgenographische Untersuchungen zeigten allerdings, daß Ag^{I} - und Cu^{I} -Diäthylidithiophosphinat nicht isomorph sind.

3. Gold(I)-dithiophosphinato-Komplexe

Bei der Umsetzung von HAuCl_4 , gelöst in verdünnter Salzsäure, mit wäßrigen Lösungen von Natriumdithiophosphinaten $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{Na}$ entstehen zunächst intensiv gelbe bis orangegelbe Niederschläge, die nach kurzer Zeit farblos werden. Nach Extraktion der Niederschläge mit Ligroin und anschließender Kristallisation des in Ligroin unlöslichen Rückstandes aus Isopropylalkohol erhält man farblose Nadeln der Zusammensetzung $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SAu}$. Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß sowohl die Äthyl- als auch die Propylverbindung in einem weiten Konzentrationsbereich als Dimere vorliegen (Tab. 2).

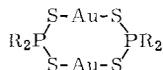


Tab. 2. Osmometrisch ermittelte Molekulargewichte für $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SAu}]_2$ (700.2) (**7a**) und $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{SAu}]_2$ (756.2) (**7b**)

	7a		7b	
	c [g/l]	Mol.-Gew.	c [g/l]	Mol.-Gew.
Chloroform (37°)	2.580	707	3.950	746
	3.600	720	6.220	736
	5.612	729		
	8.048	682		
	14.910	687		
Benzol (45°)	3.210	698	5.165	764
			5.300	757
			6.622	765
			8.910	725
Pyridin (60°)			4.750	709
			7.508	750

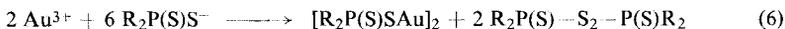
Demzufolge handelt es sich bei diesen beiden Verbindungen um Bis(diäthylidithiophosphinato-gold(I)) bzw. Bis(dipropylidithiophosphinato-gold(I)), denen wir eine

Ringstruktur zuordnen, in denen das Au^{I} die bei ihm häufig zu beobachtende Linear-koordination erreicht.



Die Löslichkeit der entsprechenden Phenylverbindung **7c** reicht für Molekulargewichtsbestimmungen nicht aus; vermutlich ist jedoch auch sie dimer.

Aus den Ligroin-Extrakten des ursprünglichen Reaktionsgemisches konnten die Bis(diorganothiophosphoryl)-sulfane, und zwar $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ neben $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{S}_3-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) und $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{S}_2-\text{P}(\text{S})\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7$ bzw. C_6H_5) isoliert werden. Au^{III} reagiert demnach mit Dithiophosphinat ebenfalls in einer Redoxreaktion zu Au^{I} -Komplexen und Polysulfanen. Es ist anzunehmen, daß in allen Fällen primär nach Gl. (6) Disulfane entstehen, von denen das Bis(diäthylthiophosphoryl)-disulfan jedoch offenbar sehr leicht zum entsprechenden Monosulfan und Trisulfan dismutiert.



Tab. 2 zeigt, daß **7b** auch in Pyridin dimerisiert ist. Bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin in Benzol im Molverhältnis 1 : 2 wird das Dimere allerdings sehr schnell abgebaut unter Bildung von Bis(triphenylphosphin)-dipropyldithiophosphinato-gold(I), $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{SAu} \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, farblose Blättchen, Schmp. 101° .

Wie der analoge Cu^{I} -Komplex dissoziiert auch diese Verbindung in Lösung vermutlich unter Abgabe von Ligandmolekeln; denn osmometrisch in Chloroform werden für sie ebenfalls zu niedrige Molekulargewichte gefunden.

Es sei noch erwähnt, daß **7a** außerdem durch Zugabe von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-$ zu einer Lösung von Gold(I)-chlorid in konz. Ammoniak in guter Ausbeute als schwerlöslicher Niederschlag erhältlich ist.

4. Thallium(I)-dithiophosphinato-Komplexe

Diäthylidithiophosphinato-thallium(I) entsteht aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und TlNO_3 als wasserunlösliche, gut kristallisierende Verbindung⁹⁾. In der Absicht, auch Thallium(III)-Komplexe der Dithiophosphinsäure herzustellen, setzten wir Tl^{III} -Verbindungen mit Dithiophosphinat-Ionen um. Es zeigt sich, daß auch in diesem Fall eine Reduktion stattfindet, die nach



verläuft und neben Diorganodithiophosphinato-thallium(I) (**8**) Bis(diorganothiophosphoryl)-disulfane liefert. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen der Komplexe **8** in Benzol und Chloroform, wegen deren geringer Löslichkeit allerdings nur in einem kleinen Konzentrationsbereich vorgenommen, zeigen, daß sie in Lösung assoziiert sind.

⁹⁾ W. Kuchen, J. Metten und A. Judat, Chem. Ber. **97**, 2306 (1964).

Tab. 3. Osmometrisch ermittelte Molekulargewichte bzw. mittlere Assoziationsgrade (\bar{P}) von $(C_2H_5)_2P(S)STI$ (357.6) (**8a**) und $(C_6H_5)_2P(S)STI$ (453.7) (**8b**)

	8a			8b		
	<i>c</i> [g/l]	Mol.-Gew.	\bar{P}	<i>c</i> [g/l]	Mol.-Gew.	<i>P</i>
Chloroform (37°)	2.020	481	1.34	2.826	900	1.98
	3.053	487	1.36	3.2997	916	2.11
	4.063	501	1.40	4.870	1036	2.28
	6.188	524	1.46	4.008	1052	2.31
	7.435	531	1.48			
Benzol (60°)	2.060	412	1.15	2.286	692	1.52
	4.016	436	1.23	3.454	705	1.55
	6.344	445	1.25	4.051	736	1.62

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, erweist sich ihr mittlerer Assoziationsgrad P , anders als bei den übrigen hier beschriebenen Komplexen, als *abhängig* vom Lösungsmittel und von der Konzentration der Lösung. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits mehrfach bei Metallkomplexen von Phosphinsäuren beobachtet. Wie nähere Untersuchungen zeigten, ist die Assoziation in solchen Fällen offenbar nicht von einer Erhöhung der Koordinationszahl des Metalls begleitet²⁾. In den Cu^I -, Au^I - und Ag^I -Komplexen hingegen dürfte die Polymerisation aus koordinativen Gründen erfolgt sein, ein Umstand, den wir in den für diese Komplexe vorgeschlagenen Strukturformeln zu berücksichtigen suchten.

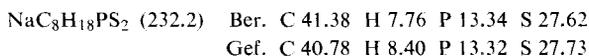
Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden, falls nicht anders vermerkt, mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma W. Büchi in geschlossenem Schmelzpunktröhrchen bestimmt.

A. Darstellung von $(C_4H_9)_2P(S)SNa$ und $(C_6H_5)_2P(S)SNa$

Natriumdibutylidithiophosphinat: Analog dem von *Kuchen, Strolenberg* und *Metten*¹⁰⁾ beschriebenen Verfahren zur Herstellung der entsprechenden Äthyl- bzw. Propylverbindungen erwärmt man 18 g (50 mMol) *Tetrabutylidiphosphindisulfid*, 6.1 g (78 mMol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 1.65 g (50 mMol) *Schwefel* auf 150°. Das Reaktionsgemisch wird in Dioxan gelöst, mit Aktivkohle geklärt und filtriert. Tropft man Ligroin (60–80°) zu der klaren Lösung, so fallen farblose Blättchen aus, die an feuchter Luft bereits nach kurzer Zeit zerfließen. Ausb. 62%. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz in der Trockenpistole über P_4O_{10} (60°) schmilzt die wasserfreie Substanz bei 113–115°; sie ist leicht löslich in Wasser, Dioxan und Aceton.



¹⁰⁾ *W. Kuchen, K. Strolenberg* und *J. Metten*, Chem. Ber. **96**, 1733 (1963).

Natriumdiphenyldithiophosphinat

a) 9,4 g (37 mMol) *Diphenyldithiophosphinsäure* in 100 ccm Aceton werden tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 1,5 g (37 mMol) *NaOH* in 50 ccm Wasser versetzt. Der Abdampfrückstand wird mit 150 ccm Aceton und etwas Aktivkohle aufgenommen, kurz aufgekocht und filtriert. Durch Zugabe von Ligroin (30–50°) wird das Natriumsalz in farblosen Blättchen erhalten, die abgesaugt und in der Trockenpistole (Wasserstrahlvak., 30–40°) über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Ausb. 97%, Schmp. 254–255°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, gut löslich in Aceton, wenig löslich in heißem Dioxan und Benzol.

b) Zu einer alkoholischen Lösung von *NaSH*, hergestellt aus 3,39 g (147 mg-Atom) *Natrium* in 100 ccm absol. Äthanol und getrocknetem Schwefelwasserstoff gibt man tropfenweise bei Raumtemperatur 24 g (90 mMol) $(C_6H_5)_2P(S)Cl$. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad kurz erhitzt und nach dem Erkalten zentrifugiert. Die klare, alkoholische Lösung wird dekantiert, das Lösungsmittel verdampft und der Abdampfrückstand entweder aus Benzol oder aus Aceton/Ligroin (80–100°) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle trocknet man in der Trockenpistole bis zur Gewichtskonstanz. Ausb. 69%, Schmp. 255°.

$NaC_{12}H_{10}PS_2$ (272.3) Ber. C 52.95 H 3.70 P 11.37 S 23.56

Gef. C 52.67 H 4.15 P 11.07 S 23.80

B. Kupfer(I)-Komplexe von Dithiophosphinsäuren und Tetrakis(diäthylthiophosphato-kupfer(I))*Tetrakis(diäthylthiophosphinato-kupfer(I)) (1a)*

a) Zu einer Lösung von 4,25 g (20 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O^{10)}$ in 100 ccm Wasser gibt man unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise ca. 50 ccm einer 0,1 *m* $CuSO_4$ -Lösung. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet wird.

Das Trockenprodukt wird sodann im Soxhlet-Extraktor mit 200 ccm Aceton extrahiert. Der Extraktionsrückstand wird aus Ligroin (140–150°) oder aus sehr viel Benzol umkristallisiert bzw. in Pyridin gelöst und tropfenweise mit Ligroin (30–50°) versetzt. Ausb. 1,3 g, farblose Nadeln, Zers. bei 290°.

$Cu_4C_{16}H_{40}P_4S_8$ (867.2) Ber. Cu 29.33 P 14.31 Gef. Cu 29.31 P 14.26

Die Substanz löst sich einigermäßen gut in warmem Benzol, Chloroform, Ligroin und Dioxan.

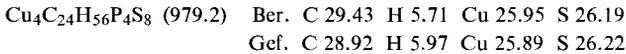
Der Abdampfrückstand des aus dem Reaktionsgemisch mit Aceton erhaltenen Extraktes bestand aus *Bis(diäthylthiophosphoryl)-disulfan*¹⁰⁾, das aus Isopropylalkohol umkristallisiert und durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert wurde. Ausb. 1,3 g, Schmp. 56°.

b) In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter löst man unter Stickstoff 4,6 g (50 mMol) *CuCl* in 100 ccm Wasser und gibt tropfenweise eine Lösung von 10,6 g (50 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ in 100 ccm Wasser hinzu. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen, getrocknet und aus viel Ligroin (100–140°) umkristallisiert wird. Ausb. 94%.

$\chi_M = -490,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\chi_{M(\text{Pasca})} = -489,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$.

Tetrakis(dipropylthiophosphinato-kupfer(I)) (1b): Zu einer Lösung von 1,5 g (6 mMol) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3H_2O^{10)}$ in 50 ccm Wasser gibt man tropfenweise solange eine 0,1 *m* Lösung von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in Wasser bis keine Fällung mehr stattfindet und die überstehende Lösung eine leicht blaue Färbung angenommen hat. Der hierbei entstandene gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das

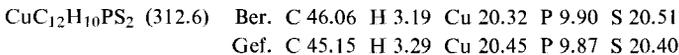
Trockenprodukt wird sodann zweimal mit je 100 ccm Ligroin (30–50°) unter leichtem Erwärmen digeriert, der Rückstand aus heißem Ligroin (100–140°) umkristallisiert. Ausb. 90%, farblose Nadeln, Zers. bei 240°.



Der Komplex löst sich bereits bei Raumtemperatur merklich in Chloroform, in Benzol oder hochsiedendem Ligroin sowie in Tetrachlorkohlenstoff beim Erwärmen.

Aus dem mit Ligroin erhaltenen Extrakt des ursprünglichen Reaktionsproduktes kristallisieren beim Einengen 0.4 g farblose Nadeln, Schmp. 79.5°, aus, die durch Analyse, Mol.-Gewichtsbestimmung, Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *Bis(dipropylthiophosphoryl)-disulfan*¹⁰⁾ identifiziert wurden.

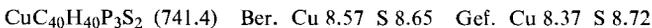
Diphenyldithiophosphinato-kupfer(I) (3): Eine Lösung von 4.0 g (15 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P(S)SNa}$ versetzt man bis zur leichten Blaufärbung der Lösung tropfenweise mit einer 1 m Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser. Es entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet wird. Sodann wird das Rohprodukt mit 100 ccm Aceton während 15 Min. erwärmt und heiß filtriert. Der fast farblose Rückstand wird mehrfach mit Dioxan und Benzol ausgekocht und so als farbloses feinkristallines Pulver, Zers. bei 275–280°, erhalten, Ausb. 66%.



Der Komplex löst sich nicht merklich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Der mit Aceton erhaltene Extrakt des ursprünglichen Reaktionsproduktes wird eingedampft und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert, hierbei werden farblose Nadeln, Schmp. 146°, erhalten, die sich durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als identisch mit *Bis(diphenylthiophosphoryl)-disulfan (2c)* erwiesen, das nach der weiter unten aufgeführten Vorschrift hergestellt worden war.

Bis(triphenylphosphin)-diäthylthiophosphinato-kupfer(I): Zu einer Suspension von 0.5 g (2 mMol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P(S)SCu}]_4$ (**1a**) in 100 ccm Benzol gibt man unter Rühren 1.2 g (4 mMol) *Triphenylphosphin*, gelöst in 25 ccm Benzol. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, dampft man das Benzol i. Wasserstrahlvak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthylacetat um. Ausb. 89%, farblose Nadeln, Schmp. 186° (Zers.) (Lit.⁵⁾: Schmp. 186°.



Tetrapyridino-hydroxo-diäthylthiophosphinato-kupfer(II) (4a): Unter schwachem Erwärmen werden 2.0 g (10 mMol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P(S)SCu}]_4$ (**1a**) in 100 ccm *Pyridin* gelöst und die Lösung zur Entfernung eventuell ungelöster Anteile filtriert. Sodann leitet man durch die Lösung während ca. 4 Stdn. einen schwachen, nicht getrockneten Sauerstoffstrom. Hierbei scheiden sich dunkelblaue Kristalle ab, die abgesaugt, mit Ligroin (30–50°) gewaschen, kurz an der Luft getrocknet und im gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden. Ausb. 61%, Schmp. 223–225° (Zers.).

$\text{CuC}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{OPS}_2$ (550.2) Ber. Cu 11.55 N 10.20 S 11.65 Gef. Cu 11.52 N 10.61 S 11.50

Molsuszeptibilität: $\chi_M = 1179 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$; Korrektur nach Pascal: $-255.24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. $\mu_{\text{eff}} = 1.85 \text{ B. M. (23}^\circ\text{)}$.

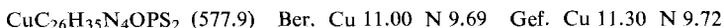
Beim Erwärmen von 0.5791 g dieser Verbindung in der Trockenpistole über P_4O_{10} im Wasserstrahlvak. bei 100° wurden folgende Gewichtsabnahmen ermittelt:

Zeit (Std.n.)	12	15	20	36	40	60
Verlust (%)	41.48	41.56	42.53	43.29	43.90	43.90

Für den Abbau von 3 Mol Pyridin berechnet sich ein Gewichtsverlust von 43.13%. Eine Cu-Bestimmung des Abbauprodukts ergab folgendes Resultat:



Tetrapyridino-hydroxo-dipropyldithiophosphinato-kupfer(II) (**4b**): Wie vorstehend aus 1.0 g (4 mMol) $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{SCu}]_4$ (**1b**), gelöst in 100 ccm *Pyridin*. Ausb. 80%, dunkelblaue Kristalle, Schmp. 238° (Zers.).



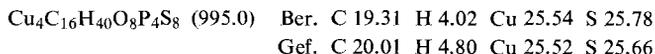
An der Luft bei Raumtemperatur verliert die Substanz allmählich Pyridin. Sie besaß nach ca. 4 Tagen etwa die analytische Zusammensetzung eines Dipyridinoaddukts (Ber. Cu 15.14 N 6.67; Gef. Cu 15.10 N 6.45), nach insgesamt 12 Tagen enthielt sie nur noch 5.6% Stickstoff.

Tetrapyridino-hydroxo-diphenyldithiophosphinato-kupfer(II) (**4c**): Analog hergestellt aus 2.0 g (6.4 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SCu}$ (**3**) in 70 ccm *Pyridin*. Ausb. 71%. Dunkelblaue Kristalle, Schmp. 220–221° (Zers.).



Molsusceptibilität: $\chi_M = 1656.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$; Korrektur nach Pascal: $-280.06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. $\mu_{\text{eff}} = 1.95 \text{ B. M. (22}^\circ\text{)}$.

Tetakis(diäthylthiophosphato-kupfer(I)) (**5**): 2.87 g (15 mMol) *Diäthylthiophosphat*, gelöst in 30 ccm Methanol, werden unter Rühren einer Lösung von 1.1 g (5 mMol) *Kupferacetat* in 50 ccm Methanol zugegeben. Hierbei fällt ein fast farblos Niederschlag aus. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad eingedampft und der Abdampfrückstand mit 100 ccm Wasser aufgenommen, abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das Trockenprodukt wird mit 100 ccm Ligroin (30–50°) digeriert, der unlösl. Rückstand sodann aus reichlich Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 80%, farblose Nadeln, Zers. bei 200–201° unter Rotfärbung.

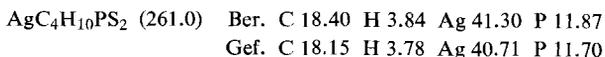


Der Komplex ist leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform und Dioxan, schwer löslich in Isopropylalkohol, nicht merklich löslich in Ligroin.

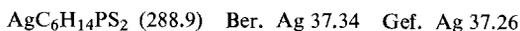
Aus dem mit Ligroin erhaltenen Extrakt des ursprünglichen Reaktionsgemisches wird beim Eindampfen ein bräunliches Öl erhalten, dessen IR-Spektrum mit dem von *Bis(diäthoxythiophosphoryl)-disulfan* (**2d**)⁷⁾ übereinstimmt.

C. Silber(I)-Komplexe von Dithiophosphinsäuren

Diäthylthiophosphinato-silber(I) (**6a**)⁸⁾: Zu einer Lösung von 2.12 g (10 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser gibt man unter Rühren tropfenweise 1.7 g (10 mMol) AgNO_3 , gelöst in 10 ccm Wasser. Der farblose, flockige Niederschlag wird abgesaugt und über P_4O_{10} im Dunkeln getrocknet. Zur Reinigung wird die Substanz in Pyridin gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Ligroin (80–100°) wieder ausgefällt. Ausb. 77%, farblose Nadeln, Zers. bei 262°, die sich im diffusen Tageslicht bereits nach einigen Stdn. schwarz färben.



Dipropyldithiophosphinato-silber(I) (**6b**): Analog hergestellt aus 2.58 g (10 mMol) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser und 1.7 g (10 mMol) AgNO_3 in 10 ccm Wasser. Ausb. 74%, farblose, lichtempfindliche Nadeln, Zers. bei 285–290°.



Dibutyldithiophosphinato-silber(I) (6c): Analog aus 1.0 g (4.3 mMol) $(C_4H_9)_2P(S)SNa$ in 50 ccm Wasser und 1.12 g (4 mMol) $AgNO_3$ in 10 ccm Wasser. Ausb. 84%, farblose Nadeln aus Benzol, Zers. bei 122–125°.

Die Butylverbindung ist im Gegensatz zu den entsprechenden Äthyl- und Propylkomplexen, die sich lediglich in Pyridin lösen, in heißem Benzol etwas löslich.

$AgC_8H_{18}PS_2$ (317.0) Ber. P 9.76 S 20.22 Ag 34.03 Gef. P 9.76 S 20.12 Ag 34.02

D. Gold(I)-Komplexe von Dithiophosphinsäuren

Bis(diäthylthiophosphinato-gold(I)) (7a)

a) 1.3 g (4 mMol) $AuCl_3 \cdot HCl$ werden während einer Stde. in einem trockenen *Chlorwasserstoff*-Strom auf 190° erhitzt und das $AuCl^{(1)}$ in heißem, konz. Ammoniak gelöst. Unter kräftigem Rühren tropft man sodann eine Lösung von 0.9 g $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ (4 mMol) in 30 ccm Wasser zu. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Ausb. 32%, farblose Nadeln, Schmp. 153°.

$Au_2C_8H_{20}P_2S_4$ (700.2) Ber. C 13.72 H 2.85 Au 56.27 P 8.84 S 18.28
Gef. C 13.98 H 2.80 Au 56.10 P 8.75 S 18.10

b) Zu einer Lösung von 1.87 g (8.7 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ in 50 ccm Wasser tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren 1.0 g (2.9 mMol) $HAuCl_4$, gelöst in 30 ccm verd. Salzsäure. Der orangegelbe Niederschlag wird abgesaugt, mehrfach mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Hierbei wird das Reaktionsprodukt allmählich farblos. Es wird sodann unter Rühren bei Raumtemperatur zunächst dreimal mit je 100 ccm Ligroin (30–50°) digeriert (Extrakt 1) und anschließend bei ca. 50° mehrfach mit je 100 ccm Ligroin (60–80°) behandelt (Extrakt 2). Der unlösliche Rückstand wird während 4 Stdn. im Soxhlet-Extraktor mit Ligroin (60–80°) extrahiert und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 30%, farblose Nadeln, Schmp. 153°. Die Substanz ist nach Schmp., Misch-Schmp., IR-Spektrum und Molekulargewicht identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.

Extrakt 1 wurde nach dem Eindampfen aus wenig Ligroin (30–50°) umkristallisiert, die resultierenden farblosen Kristalle (0.3 g), Schmp. 51–52°, wurden durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *Bis(diäthylthiophosphoryl)-monosulfan*¹⁰⁾ identifiziert.

Extrakt 2 wurde ebenfalls eingedampft, der farblose, feste Rückstand in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Ligroin (30–50°) in farblosen Nadeln ausgefällt, die aus Isopropylalkohol bei 111° schmolzen und durch Schmp., Misch-Schmp. sowie IR-Spektrum als *Bis(diäthylthiophosphoryl)-trisulfan*¹⁰⁾ identifiziert wurden.

Bis(dipropylthiophosphinato-gold(I)) (7b): 1.5 g (4.4 mMol) $HAuCl_4$, gelöst in 30 ccm verdünnter Salzsäure, werden langsam unter Rühren einer Lösung von 3.43 g (13.2 mMol) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3H_2O$ in 50 ccm Wasser zugeotropft. Der orangefarbene Niederschlag, der sich allmählich entfärbt, wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Das getrocknete Produkt wird bei Raumtemperatur zur Entfernung von *Bis(dipropylthiophosphoryl)-disulfan* mit 150 ccm Ligroin (30–50°) digeriert. Aus dem unlöslichen Rückstand erhält man nach Umkristallisation aus Isopropylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 175°, Ausb. 88%, bez. auf $HAuCl_4$.

$Au_2C_{12}H_{28}P_2S_4$ (756.2) Ber. C 19.06 H 3.70 Au 52.02 S 16.95
Gef. C 19.10 H 4.11 Au 51.93 S 16.73

¹¹⁾ M. C. Sneed, J. L. Maynard und R. C. Brasted, Compr. Inorg. Chem. Bd. 2, S. 225, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, London 1959.

Der mit Ligroin erhaltene Extrakt des Reaktionsgemisches wird nach dem Eindampfen aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 1.3 g farblose Kristalle, Schmp. 80°, die durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *Bis(dipropylthiophosphoryl)-disulfan*¹⁰⁾ identifiziert wurden.

Bis(triphenylphosphin)-dipropyldithiophosphinato-gold(I): Zu einer Lösung von 0.5 g (1.5 mMol) $[(C_3H_7)_2P(S)SAu]_2$ (**7b**) in 30 ccm Benzol tropft man unter Rühren 0.7 g (3 mMol) *Triphenylphosphin*, gelöst in 30 ccm Benzol. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Ligroin (70–100°) umkristallisiert. Ausb. 84%, farblose, sechseckige Blättchen, Schmp. 101°.

AuC₄₂H₄₄P₃S₂ (902.7) Ber. C 55.83 H 4.91 Au 21.82 S 7.07

Gef. C 55.52 H 5.05 Au 22.01 S 6.78

Mol.-Gew. 462; 449; 437 (osmometr. in Chloroform (37°))

Der Komplex ist ziemlich gut löslich in organischen Lösungsmitteln.

Diphenyldithiophosphinato-gold(I) (**7c**): 2.0 g (5.9 mMol) *H₂AuCl₄* werden in 30 ccm Wasser durch Zugabe weniger Tropfen konz. Salzsäure gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 4.8 g (17.7 mMol) *(C₆H₅)₂P(S)SNa* in 100 ccm Wasser versetzt. Der hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über P₄O₁₀ getrocknet, mit 150 ccm Aceton während 15 Min. zum Rückfluß erwärmt und heiß filtriert. Der unlösliche Rückstand ergibt aus Chloroform farblose Nadeln, Schmp. 297° (Zers.), Ausb. 84%.

AuC₁₂H₁₀PS₂ (446.3) Ber. C 32.32 H 2.24 Au 44.17 P 7.10 S 14.33

Gef. C 32.30 H 2.18 Au 44.28 P 6.75 S 14.21

Diphenyldithiophosphinato-gold(I) (**7c**) ist nur sehr wenig löslich in Chloroform, Benzol und Dioxan.

Der mit Aceton erhaltene Extrakt wird eingedampft und aus Isopropylalkohol umkristallisiert: 2.6 g farblose Nadeln vom Schmp. 146°, nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit *Bis(diphenylthiophosphoryl)-disulfan*, das nach F. hergestellt worden war.

E. Thallium(I)-Komplexe

Diäthylthiophosphinato-thallium(I) (**8a**)⁹⁾: Zu einer Lösung von 1.0 g (4.7 mMol) *(C₂H₅)₂P(S)SNa · 2H₂O* gibt man unter Rühren allmählich 0.6 g (1.5 mMol) *TlCl₃ · 4H₂O*, gelöst in wenig Wasser. Es entsteht ein tief orangeroter Niederschlag, der nach ca. 1 Stde. bei Raumtemperatur allmählich farblos wird. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet und mit 50 ccm Aceton digeriert. Der unlösliche Rückstand wird aus Äthylacetat in farblosen Blättchen, Schmp. 138°, erhalten. Ausb. 89%.

Der mit Aceton erhaltene Extrakt wurde eingedampft, die resultierenden farblosen Kristalle (0.5 g), Schmp. 56°, wurden durch Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *Bis(diäthylthiophosphoryl)-disulfan*¹⁰⁾ identifiziert.

Diphenyldithiophosphinato-thallium(I) (**8b**)

a) 1.4 g (5.5 mMol) *TlCl*, gelöst in 100 ccm heißem Wasser, werden unter Rühren tropfenweise mit 1.5 g (5.5 mMol) *(C₆H₅)₂P(S)SNa* in 30 ccm Wasser versetzt, der farblose Niederschlag mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 57%, farblose Blättchen, Schmp. 189°.

TlC₁₂H₁₀PS₂ (453.7) Ber. C 31.78 H 2.20 S 14.13 Tl 45.05

Gef. C 31.61 H 2.57 S 13.91 Tl 45.78

b) 1.3 g (3.2 mMol) $TiCl_3 \cdot 4H_2O$ werden in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und unter Rühren tropfenweise zu einer Lösung von 2.62 g (9.6 mMol) $(C_6H_5)_2P(S)SNa$ in 50 ccm Wasser gegeben. Es fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der bei Raumtemperatur nur langsam, beim Erwärmen jedoch schnell farblos wird. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und zweimal mit je 100 ccm Aceton bei Raumtemperatur digeriert. Der unlösliche Rückstand ergibt aus viel Isopropylalkohol oder aus reichlich Äthylacetat farblose Blättchen, Schmp. 189.5°. Ausb. 85%.

Der mit Aceton erhaltene Extrakt wird eingedampft und aus Isopropylalkohol umkristallisiert: ca. 1 g farblose Kristalle, Schmp. 146°, durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum als *Bis(diphenylthiophosphoryl)-disulfan* (vgl. F.) identifiziert.

F. Bis(diphenylthiophosphoryl)-disulfan

In Analogie zur Darstellung von Bis(dialkylthiophosphoryl)-disulfanen¹⁰⁾ werden 4.35 g $(C_6H_5)_2P(S)SNa$ in 160 ccm Wasser gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 2 g *Jod*, gelöst in 10proz. Kaliumjodidlösung, versetzt. Es entsteht ein Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Ausb. 92%, farblose Nadeln, Schmp. 146° (Lit.¹²⁾; Schmp. 145°).

$C_{24}H_{20}P_2S_4$ (498.5) Ber. C 57.77 H 4.01 P 12.43 S 25.72

Gef. C 57.96 H 4.18 P 11.96 S 25.52

Mol.-Gew. 484; 493 (osmometr. in Chloroform (37°))

Die Verbindung ist nicht merklich löslich in Wasser, löslich jedoch in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

G. Meßmethoden

Die Molekulargewichte und die magnetischen Momente wurden nach früher beschriebenen Verfahren ermittelt²⁾, die IR-Spektren mit einem Perkin Elmer-Spektrographen 521 in Nujol oder wasserfreiem Kaliumbromid aufgenommen.

¹²⁾ G. Peters, J. org. Chemistry **27**, 2198 (1962).