

Metallkomplexe der Phosphinsäuren, X¹⁾

Koordinationspolymere Metallkomplexe der *p*-Phenylenbis- (*p*-methoxyphenyldithiophosphinsäure)

Wilhelm Kuchen*, Jürgen Delventhal²⁾ und Helmut Keck

Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf,
D-4000 Düsseldorf, Moorenstraße 5

Eingegangen am 22. April 1974

Koordinationspolymere des Typs 2, mittels derer Lewis-Basen durch Chemisorptionschromatographie getrennt werden konnten, entstehen bei der Umsetzung des Natriumsalzes 4 a mit Metall-Ionen. Einige dieser Stoffe lagern leicht und reversibel Pyridin unter Bildung der oktaedrischen Komplexe 3 an. Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindungen und des Cr^{III}-Komplexes 7 werden beschrieben.

Metal Complexes of Phosphinic Acids, X¹⁾

Coordination-Polymeric Metal Complexes of *p*-Phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinic acid)

Coordination polymers of type 2, which have been used for the separation of Lewis-bases by chemisorption chromatography, were obtained by reaction of the sodium salt 4 a with metal ions. Some of these complexes add pyridine readily and reversibly to form octahedral complexes of type 3. The preparation and properties of these compounds are described.

Vor einiger Zeit berichteten wir, daß planare bzw. tetraedrische Dithiophosphinato-komplexe des Typs 1 Lewis-Basen wie z. B. Pyridin, Pyrazin, Thiophen etc. leicht und reversibel unter Bildung oktaedrischer Addukte anzulagern vermögen³⁻⁵⁾. Auch die entsprechenden koordinationspolymeren Komplexe 2, in denen das Anion der *p*-Phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinsäure) (4) als bifunktionaler Ligand fungiert, sind zu einer reversiblen Aufweitung ihrer Koordinationssphäre unter Bildung der Addukte 3 befähigt.

Festkörper des Typs 2 können so als neuartige Adsorbentien in der Chromatographie zur Trennung von Lewis-Basen verwendet werden. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Adsorbentien, bei denen die Partner hauptsächlich über van der Waals-Kräfte bzw. Wasserstoffbrücken miteinander in Wechselwirkung treten, erfolgt im vorliegenden Fall die Bindung durch koordinative Valenzen, also über relativ starke Kräfte.

Polymere 2 (M = Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II}) wurden von uns bereits mit gutem Erfolg sowohl in der Flüssig-Fest- als auch Gas-Fest-Chromatographie u. a. zur Trennung von Aminen,

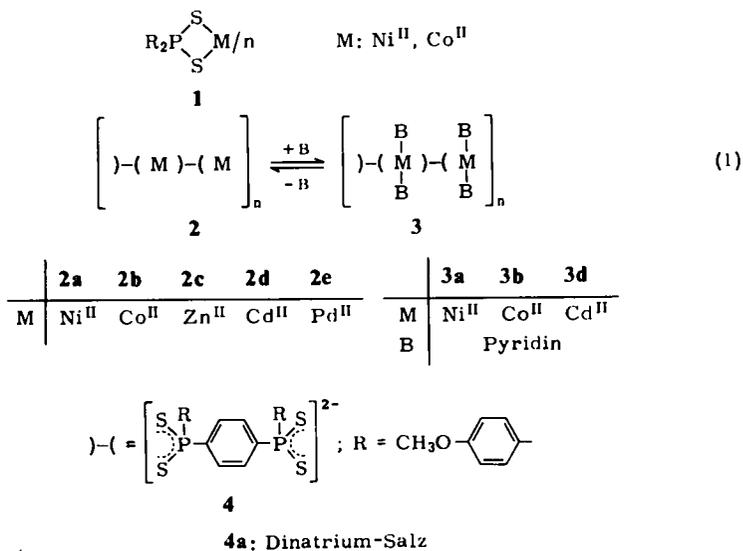
¹⁾ IX. Mitteil.: W. Kuchen und A. Rohrbeck, Chem. Ber. 105, 132 (1972).

²⁾ Teil der Dissertation J. Delventhal, Univ. Düsseldorf 1973.

³⁾ A. Judat, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1964.

⁴⁾ W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967).

⁵⁾ K. Diemert und W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 2592 (1971).

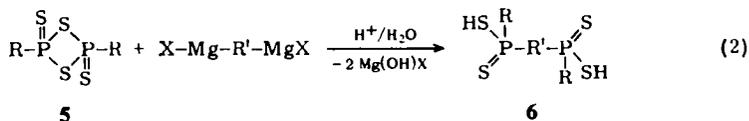


Thiobasen, Phosphiten, Olefinen, Ketonen und Aminosäuresilylestern benutzt⁶⁻⁹). Diese Variante der Chromatographie, bei der koordinativ ungesättigte Komplexe zur Trennung von Lewis-Basen benutzt werden, nannten wir „Chemisorptionschromatographie“^{1,9,10}.

Über die Darstellung und Eigenschaften der Polymeren **2** wird nunmehr ausführlich berichtet.

1. Darstellung der Koordinationspolymeren **2**

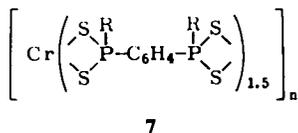
Durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäure-anhydriden **5** mit Di-Grignard-Reagenzien nach (2) ist eine Vielzahl bifunktionaler Dithiophosphinsäuren der allgemeinen Formel **6** und damit auch der Ligand **4** elegant und in guter Ausbeute zugänglich geworden¹¹⁻¹³).



Für die ins Auge gefaßten chromatographischen Untersuchungen verwendeten wir zunächst jedoch nur Metallkomplexe mit dem bifunktionalen Liganden **4**, weil

- 6) *W. Kuchen, J. Delventhal und H. Keck, Angew. Chem.* **84**, 483 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 435 (1972).
- 7) *J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, Angew. Chem.* **84**, 832 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 830 (1972).
- 8) *J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, J. Chromatogr.* **77**, 422 (1973).
- 9) *J. Delventhal, H. Keck und W. Kuchen, J. Chromatogr.*, i. Druck.
- 10) *W. Kuchen, J. Delventhal und H. Keck, Proceedings of the XVth International Conference on Coordination Chemistry, Moscow, USSR 1973.*
- 11) *K. Diemert und W. Kuchen, Angew. Chem.* **83**, 544 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 508 (1971).
- 12) *W. Kuchen, H. P. Haas und K. Diemert, Veröffentlichung in Vorbereitung.*
- 13) *K. Diemert, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1972.*

Mit Chrom(III) bildete der Ligand **4** ebenfalls einen völlig unlöslichen grauvioletten Komplex der Zusammensetzung



Der Diamagnetismus des Ni^{II}-Komplexes **2a** (Tab. 1) zeigt die planare Koordination des Metalls im Chromophor NiS₄ an. Für planare Ni^{II}-Verbindungen sind darüber hinaus im sichtbaren Bereich bis zu drei spinerlaubte Übergänge aus dem Grundterm zu erwarten¹⁶⁾. Die für **2a** beobachteten Banden stimmen im untersuchten Bereich (10000–25000 cm⁻¹) hinsichtlich ihrer Lage mit den Absorptionen anderer in unserem Arbeitskreis untersuchten planaren Ni^{II}-Dithiophosphinatokomplexen gut überein³⁾.

Tab. 2. Absorptionsbanden der Komplexe **2a**, **b** und **7** nebst Zuordnung, aufgenommen in Remission, BaSO₄ als Standard. Schultern in Klammern

	Übergang	$\nu[\text{cm}^{-1}] \cdot 10^{-3}$	$\lambda[\text{nm}]$
2a	$\nu_1: {}^1A_{2g}(\text{D}) \rightarrow {}^1A_{2g}(\text{G})$	13.265	753.9
	$\nu_2: \quad \quad \quad \rightarrow {}^1B_{2g}(\text{G})$	17.065	585.9
	$\quad \quad \quad \rightarrow {}^1E_g(\text{D})$	(19.330)	(517.3)
2b	$\nu_3: {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_1(\text{P})$	15.050	664.4
7	$\nu_1: {}^4A_{2g}({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4\text{F})$	13.500	740.7
	$\nu_2: \quad \quad \quad \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4\text{F})$	17.950	557.1
	$\nu_3: \quad \quad \quad \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4\text{P})$	—	

Die Co^{II}-Verbindung **2b** weist ein magnetisches Moment auf, das im Erwartungsbereich für tetraedrisch koordinierte Co^{II}-Komplexe liegt (Tab. 1) und entspricht den Werten, die für eine Vielzahl tetraedrischer Co^{II}-Dithiophosphinatokomplexe gefunden wurde¹⁷⁾.

Das Elektronenspektrum von **2b** ist nicht sehr signifikant. Es zeigt im untersuchten Bereich eine breite Absorption mit Feinstruktur zwischen 13000 und 20000 cm⁻¹, deren Schwerpunkt bei 15050 cm⁻¹ liegt. Eine solche Lage wurde für den Übergang ν_3 bei vielen tetraedrischen Co^{II}-Komplexen von Dithiophosphinsäuren gefunden¹⁷⁾.

Das magnetische Moment von **7** entspricht erwartungsgemäß dem spin-only-Wert für 3 ungepaarte Elektronen. Das Termdiagramm für Cr^{III} im oktaedrischen Ligandenfeld läßt drei spinerlaubte Übergänge erwarten, von denen einer im Bereich der charge-transfer-Absorptionen liegt²⁾.

Die aus den Spektren ermittelten Ligandenfeldparameter $A = 13500 \text{ cm}^{-1}$, $B = 424 \text{ cm}^{-1}$ und $\beta = 0.46$ stehen in guter Übereinstimmung mit denjenigen, die bei einer Serie von Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{S}]_3\text{Cr}$ gefunden wurden^{2,17)}.

¹⁶⁾ L. Sacconi in R. L. Carlin, Transition Metal Chemistry, Bd. 4, Marcel Dekker, New York 1968.

¹⁷⁾ A. Rohrbeck, Dissertation, Univ. Düsseldorf 1970.

Damit dürfte die oktaedrische Koordination des Cr^{III} im Chromophor CrS₆ der Verbindung 7 hinreichend gesichert sein. Für den diamagnetischen Pd^{II}-Komplex 2e nehmen wir eine planare, für das Zn^{II} und Cd^{II} in 2c und d hingegen eine tetraedrische Koordination des Metalls im Chromophor MS₄ an.

2. Adduktbildung einiger Komplexe 2 mit Pyridin

Aus den Metallkomplexen 2a, b und d erhielten wir mit Pyridin wohldefinierte Diaddukte der Zusammensetzung 3 (B = Pyridin). Sie sind unlöslich und relativ beständig. Denn selbst beim Erwärmen i. Hochvak. geben sie nur allmählich und auch dann nur unvollständig das angelagerte Pyridin unter Rückbildung der Ausgangskomplexe wieder ab. Die Substanzen 3a und b sind gelbgrün bzw. hellblau, 3d hingegen ist farblos. Die Absorptionsbanden von 3a und b zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Absorptionsbanden der Addukte 3a und b

3a		3b	
$\nu[\text{cm}^{-1}] \cdot 10^{-3}$	$\lambda[\text{nm}]$	$\nu[\text{cm}^{-1}] \cdot 10^{-3}$	$\lambda[\text{nm}]$
(10.800)	(925.9)	—	—
(11.850)	(843.9)	11.565	846.6
13.100	763.4	15.600	641.0
17.065	585.9	(17.060)	(586.2)
(21.700)	(460.8)	—	—

Das Elektronenspektrum von 3a weist im untersuchten Bereich (10000–25000 cm⁻¹) zwei breite Absorptionsbanden mit Feinstruktur und Schwerpunkten bei 13000 bzw. 21000 cm⁻¹ auf, die nach ihrer Lage den bei d⁸-Ionen im oktaedrischen Ligandenfeld zu erwarteten Termübergängen $\nu_2[{}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)]$ und $\nu_3[{}^3A_{2g}({}^3F) \rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)]$ entsprechen. Ähnliche Bandenlagen wurden bei den oktaedrischen Addukten des Bis(diäthylthiophosphinato)nickels(II) mit Pyridin, Pyrazin oder Bipyridyl beobachtet^{3,5)}.

Das Remissionsspektrum von 3b zeigt Absorptionen, die nach ihrer Lage ebenfalls mit einer oktaedrischen Koordination des Co^{II}-Ions im Einklang stehen. Ähnliche Bandenlagen weisen die Übergänge $[{}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g]$ und $[{}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(F)]$ in oktaedrischen Dipyridin-Addukten verschiedener Bis(dithiophosphinato)cobalt(II)-Komplexe auf¹⁸⁾.

Während das magnetische Moment von 3b (4.84 B. M., 293 K) mit der postulierten oktaedrischen Koordination des Metalls im Einklang steht, liegt das magnetische Moment von 3a (3.62 ± 0.04 B. M., 293 K) erheblich außerhalb des Erwartungsbereichs von 2.9–3.2 B. M.^{16,19)}, der allgemein für oktaedrische Ni^{II}-Verbindungen gefunden wird. Ähnlich hohe magnetische Momente, nämlich zwischen 3.6 und 3.66 B. M., wurden allerdings auch bei oktaedrischen Ni^{II}-Komplexen mit Aminoacetat-Liganden gefunden²⁰⁾, ohne daß z. Zt. hierfür eine Erklärung gegeben werden kann.

¹⁸⁾ W. Kuchen et al., unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁹⁾ L. Cambi und L. Szegő, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 2594 (1931).

²⁰⁾ N. P. Moiseeva, V. G. Sinyavski und M. Y. Romankevich, J. Gen. Chem. **41**, 955 (1971), Zh. Obshch. Khim. (russ.) [C. A. **75**, 77651 u (1971)].

Auch für **3d** nehmen wir eine oktaedrische Koordination des Cadmiums(II) im Chromophor MS_4N_2 an.

Am Rande sei erwähnt, daß aus **2a** und auch aus **2b** eine Reihe weiterer wohldefinierter Monoaddukte mit Triphenylphosphin, Benzidin, 1,4-Diazaabicyclo[2.2.2]octan sowie Di-Addukte mit Triäthylamin und Tributylamin erhalten wurden, die sowohl elektronenspektroskopisch als auch hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht wurden. Auch diese Addukte geben i. Vak. bei erhöhter Temperatur allmählich die angelagerte Lewis-Base nur unvollständig wieder ab^{1,21)}.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitter-Infrarotspektrograph der Firma Perkin-Elmer Bodenseewerke, Typ 521 (KBr-Preßlinge); Elektronenspektren: in Remission mit dem Spektrometer „Zeiss PMQ 2“ unter Benutzung von $BaSO_4$ als Standard aufgenommen.

Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden teils nach der Methode von *Gouy*²²⁾, teils nach der Methode von *Faraday*¹⁷⁾ ermittelt. Zur diamagnetischen Korrektur wurden die in l. c.²³⁾ aufgeführten Pascalschen Konstanten benutzt.

1. *p*-Phenylbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinsäure), Dinatriumsalz (**4a**): 38.40 g (135 mmol) *p*-Phenylbis(magnesiumbromid)²⁴⁾ in 200 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß bei ca. 10°C innerhalb von 10 min portionsweise mit 56.64 g (140 mmol) *p*-Methoxyphenylperthiophosphonsäure-anhydrid¹⁴⁾ versetzt. Es bildet sich eine gelbliche Suspension, die während 2 h unter Rühren zum Rückfluß erwärmt wird. Hierbei entsteht allmählich eine Lösung, aus der bereits nach kurzer Zeit wiederum ein grauweißer Niederschlag ausfällt. Sodann hydrolysiert man unter Eiskühlung mit 200 ml 5proz. Schwefelsäure, verdünnt mit 200 ml Wasser und extrahiert intensiv mit insgesamt 750 ml Äther. Der Ätherextrakt wird im Rotationsverdampfer eingengt, der grüne, ölige Rückstand in verd. Natronlauge gelöst, die Lösung zur Entfernung neutraler Anteile zunächst mehrfach mit Äther extrahiert und dann, nach Zusatz von Aktivkohle, filtriert. Anschließend säuert man unter Eiskühlung mit 50proz. Schwefelsäure an, nimmt das hierbei anfallende gelbe Öl in Methylenchlorid auf, dampft ein und neutralisiert den Rückstand unter Eiskühlung mit verd. Natronlauge. Die so erhaltene wäbr. Lösung des Natriumsalzes klärt man nochmals mit Aktivkohle, engt auf ca. 50 ml ein und tropft sodann bei 10°C unter kräftigem Rühren sehr langsam ca. 1500 ml Dioxan zu. Hierbei fällt das Hexahydrat des Dinatriumsalzes in farblosen Kristallen an, die abgesaugt und i. Vak. während ca. 12 h bei Raumtemp. über P_2O_{10} getrocknet werden. Ausb. 57.70 g (68%). Das Hexahydrat ist leicht löslich in Wasser und schwer löslich in Alkoholen. Es zersetzt sich oberhalb 290–300°C unter Braunfärbung.

$Na_2[C_{20}H_{18}O_2P_2S_4] \cdot 6H_2O$ (634.7) Ber. P 9.75 S 20.20 Gef. P 9.49 S 20.05

Entwässerung: Nach ca. 100 h Erhitzen auf 75°C bei 0.01 Torr über P_2O_{10} war das Hexahydrat in das stark hygroskopische wasserfreie Salz übergegangen. Gewichtsverlust: Ber. 17.04, gef. 16.52.

²¹⁾ W. Kuchen und J. Delventhal, unveröffentlichte Ergebnisse.

²²⁾ E. Müller, *Magnetochemische Methoden* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. III/2, S. 935, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

²³⁾ J. Lewis und R. G. Wilkins, *Modern Coordination Chemistry*, Interscience Publishers, Inc., New York 1960.

²⁴⁾ M. Sanders, *Chem. Ber.* **95**, 473 (1962).

IR: 2950 w, 2890 w, 2840 w, 1585 s, 1510 sh, 1489 s, 1445 m, 1430 sh, 1390 w, 1358 w, 1291 sh, 1278 s, 1245 sh, 1235 s, 1168 m, 1106 m, 1071 sh, 1015 sh, 1004 s, 989 s, 878 s, 872 sh, 862 s, 820 sh, 808 s, 789 s, 706 m, 642 s, 622 m, 590 m, 570 sh, 549 sh, 514 w cm^{-1} .

$\text{Na}_2[\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4]$ (526.5) Ber. P 11.76 S 24.36 Gef. P 11.17 S 23.94

2. Darstellung der Koordinationspolymeren

*Poly[*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)nickel(II)]* (**2a**): Zu 5.00 g (7.8 mmol) des Dinatriumsalzes **4a** in 20 ml Wasser gibt man 130 ml Tetrachlorkohlenstoff und anschließend tropfenweise 1.85 g (7.8 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 15 ml Wasser. Hierbei fällt ein olivgrüner Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Komplexbildung rührt man nach beendetem Zutropfen noch 2 h. Man filtriert, wäscht den Niederschlag gründlich mit Wasser, suspendiert ihn in 200 ml Wasser und schüttelt 4 h in der Schüttelmaschine. Nach Absaugen und nach nochmaligem Waschen mit Wasser (Chloridfreiheit überprüfen!) trocknet man den Komplex i. Vak. bis zur Gewichtskonstanz über P_4O_{10} . Ausb. 3.60 g (85%). Die olivgrüne Substanz verändert sich beim Erhitzen bis 300°C nicht merklich.

IR: 2925 w, 2820 w, 1584 s, 1560 w, 1491 s, 1451 m, 1441 w, 1400 m, 1375 m, 1300 sh, 1288 s, 1250 s, 1099 s, 1058 w, 1018 m, 820 m, 792 m, 728 w, 706 w, 650 m, 630 w, 610 m, 589 s, 561 m, 510 m, 333 cm^{-1} .

$[\text{NiC}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4]_n$ (538.5)_n Ber. Ni 10.90 P 11.48 S 23.77
Gef. Ni 11.19 P 11.81 S 24.51

Gefundenes Atomverhältnis: Ni:P:S – 1:2.00:4.01

*Poly[*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)cobalt(II)]* (**2b**): Darstellung analog **2a** aus 3.50 g (5.5 mmol) **4a** und 1.64 g (5.5 mmol) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ausb. 2.70 g (91%), grüne feinpulvrige Substanz.

IR: 1585 s, 1560 sh, 1492 s, 1452 w, 1432 w, 1400 w, 1375 w, 1300 sh, 1288 m, 1250 s, 1172 m, 1097 s, 1019 m, 1012 sh, 821 sh, 795 m, 648 m, 642 sh, 611 m, 580 s, 550 w, 515 w cm^{-1} .

$[\text{CoC}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4]_n$ (538.7)_n Ber. Co 10.93 P 11.47 S 23.76
Gef. Co 10.95 P 11.08 S 23.37

Gefundenes Atomverhältnis: Co:P:S – 1:1.93:3.93

*Poly[*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)zink(II)]* (**2c**): Darstellung analog **2a** aus 5.00 g (7.8 mmol) **4a** und 2.26 g (7.8 mmol) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ausb. 3.10 g (72%), farbloses feines Pulver.

IR: 2828 w, 1586 s, 1562 w, 1494 s, 1455 w, 1436 w, 1400 w, 1376 w, 1300 sh, 1289 m, 1250 s, 1173 s, 1127 sh, 1097 s, 1033 sh, 1020 m, 1001 w, 822 m, 796 m, 650 m, 615 m, 578 s, 550 m, 520 w, 450 w cm^{-1} .

$[\text{ZnC}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4]_n$ (545.9)_n Ber. Zn 11.97 P 11.35 S 23.55
Gef. Zn 12.16 P 11.43 S 23.30

Gefundenes Atomverhältnis: Zn:P:S – 1:1.98:3.91

*Poly[*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)cadmium(II)]* (**2d**): Analog **2a** aus 5.00 g (7.8 mmol) **4a** und 2.07 g (7.8 mmol) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$. Ausb. 3.60 g (78%), farbloses Pulver.

IR: 2828 w, 1588 s, 1562 w, 1492 s, 1452 w, 1432 w, 1400 w, 1376 w, 1300 sh, 1289 m, 1252 s, 1175 s, 1098 s, 1020 m, 822 m, 796 w, 649 m, 617 m, 575 s, 550 sh, 518 w cm^{-1} .

$[\text{CdC}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4]_n$ (593.0)_n Ber. Cd 18.96 P 10.45 S 21.63
Gef. Cd 18.98 P 10.37 S 21.42

Gefundenes Atomverhältnis: Cd:P:S = 1:1.98:3.96

*Poly[*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)palladium(II)] (2e)*: Darstellung analog **2a** aus 5.00 g (7.8 mmol) **4a** mit 2.08 g (7.8 mmol) Pd(NO₃)₂·2H₂O. Ausb. 4.30 g (94%), dunkelbraune feinpulvrige Substanz.

IR: 2828 w, 1586 s, 1558 sh, 1491 s, 1449 w, 1430 w, 1398 w, 1373 w, 1299 sh, 1288 m, 1254 s, 1171 s, 1100 s, 1015 m, 820 m, 795 m, 650 m, 627 w, 584 s, 559 sh, 515 w, 291 m cm⁻¹.

[PdC₂₀H₁₈O₂P₂S₄]_n (586.9)_n Ber. Pd 18.13 P 10.55 S 21.85

Gef. Pd 17.79 P 9.28 S 18.75

Gefundenes Atomverhältnis: Pd:P:S = 1:1.84:3.71

*Poly[*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)chrom(III)] (7)*: Unter gelindem Erwärmen und kräftigem Rühren gibt man zu 7.50 g (11.7 mmol) Dinatriumsalz **4a** in 20 ml Wasser und 80 ml Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise 2.08 g (7.8 mmol) CrCl₃·6H₂O in 20 ml Wasser. Sodann wird wie bei der Darstellung von **2a** verfahren. Ausb. 4.8 g (79%), graublau sehr feinpulvrige Substanz.

IR: 2955 w, 2830 w, 1588 s, 1565 w, 1494 s, 1452 w, 1437 w, 1432 sh, 1402 w, 1379 w, 1303 sh, 1292 m, 1258 sh, 1254 s, 1178 s, 1101 s, 1025 m, 1012 sh, 826 w, 799 w, 654 w, 641 w, 618 w, 588 s, 578 sh, 562 w, 518 w, 301 m cm⁻¹.

[CrC₃₀H₂₇O₃P₃S₆]_n (771.7)_n Ber. Cr 6.73 P 12.01 S 24.88

Gef. Cr 6.21 P 11.45 S 22.80

Gefundenes Atomverhältnis: Cr:P:S = 1:3.09:5.96

3. Darstellung der Addukte

*Poly[bis(pyridin)-*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)nickel(II)] (3a)*: Eine Suspension von 1.00 g (1.86 mmol) **2a** in 20 ml Ligroin (30–50°C) und 20 ml (25 mmol) Pyridin schüttelt man kräftig 2 h, filtriert dann das entstandene gelbgrüne Addukt ab, wäscht mit Ligroin und trocknet an der Luft. Ausb. praktisch quantitativ. Das gelbgrüne feine Pulver zersetzt sich bei ca. 190°C unter Braunfärbung.

[NiC₃₀H₂₈N₂O₂P₂S₄]_n (697.5)_n Ber. Ni 8.43 N 4.02 P 8.87 S 18.38

Gef. Ni 8.17 N 3.86 P 8.78 S 18.07

Gefundenes Atomverhältnis: Ni:N:P:S = 1:1.98:2.03:4.05

Schüttelt man das Addukt **3a** einige h mit verdünnten nicht oxidierenden Säuren, so erhält man nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen das Ausgangsprodukt **2a** nahezu quantitativ zurück. Verhalten beim Erwärmen i. Vak.: Nach 88 h bei 75°C und 0.05 Torr über P₄O₁₀ blieb die Substanz praktisch gewichtskonstant, Gewichtsverlust 17.66% (ber. 22.68%).

IR: 3045 w, 2985 w, 2930 w, 2821 w, 1585 s, 1560 m, 1489 s, 1478 sh, 1453 sh, 1438 s, 1396 m, 1372 m, 1345 w, 1297 sh, 1283 s, 1245 s, 1208 m, 1170 s, 1115 sh, 1095 s, 1061 m, 1021 sh, 1019 m, 965 w, 822 s, 791 s, 746 m, 688 s, 649 s, 640 sh, 624 sh, 618 s, 579 s, 558 sh, 514 m, 455 m, 427 w, 342 w cm⁻¹.

*Poly[bis(pyridin)-*p*-phenylenbis(*p*-methoxyphenyldithiophosphinato)cobalt(II)] (3b)*: Darstellung analog **3a** aus 1.00 g (1.85 mmol) **2b**. Ausb. praktisch quantitativ. Das hellblaue Addukt zersetzt sich bei ca. 160°C unter Braunfärbung.

[CoC₃₀H₂₈N₂O₂P₂S₄]_n (697.7)_n Ber. Co 8.46 N 4.02 P 8.87 S 18.37

Gef. Co 8.57 N 3.92 P 8.65 S 18.29

Gefundenes Atomverhältnis: Co:N:P:S = 1:1.92:1.92:3.93

Verhalten beim Erwärmen i. Vak.: Gewichtsverlust nach 46 h bei 75°C und 0.01 Torr über P₄O₁₀ (praktisch gewichtskonstant): 11.17% (ber. 22.68%).

IR: 3045 w, 2985 w, 2918 w, 2820 w, 1589 w, 1574 s, 1559 sh, 1490 s, 1475 sh, 1451 sh, 1435 s, 1395 m, 1370 m, 1292 sh, 1281 s, 1246 s, 1205 m, 1168 s, 1137 w, 1094 s, 1055 m, 1034 sh, 1030 sh, 1015 m, 1007 sh, 819 m, 812 sh, 809 sh, 789 m, 743 m, 707 sh, 684 s, 649 s, 637 m, 617 s, 574 s, 552 sh, 541 sh, 509 s, 450 w, 421 w, 415 w, 349 w cm^{-1} .

Poly[bis(pyridin)-p-phenylenbis(p-methoxyphenyldithiophosphinato)cadmium(II)] (3d): Darstellung analog **3a** aus 1.00 g (1.68 mmol) **2d**. Ausb. quantitativ. Farblose Substanz, die sich bis 300°C nicht merklich verändert.

$[\text{CdC}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4]_n$ (751.2)_n Ber. Cd 14.97 N 3.73 P 8.25 S 17.08

Gef. Cd 15.41 N 3.91 P 8.13 S 17.71

Gefundenes Atomverhältnis: Cd:N:P:S - 1:2.02:1.93:4.02

Verhalten beim Erwärmen i. Vak.: Gewichtsverlust nach 4 h bei 75°C und 0.01 Torr über P_4O_{10} (praktisch gewichtskonstant): 17.20% (ber. 21.04%).

IR: 2824 w, 1588 s, 1562 sh, 1491 s, 1456 w, 1437 m, 1399 w, 1375 w, 1298 sh, 1285 m, 1248 s, 1210 w, 1172 m, 1097 s, 1062 w, 1020 m, 828 m, 794 m, 745 w, 692 m, 650 m, 618 m, 575 s, 550 sh, 412 w, 344 w cm^{-1} .

[160/74]
