Metallkomplexe der Phosphinsäuren, XI[1]
Metallvinylaryldithiophosphinate und polymere Komplexe polyfunktioneller Dithiophosphinsäuren[2]

Metal Complexes of Phosphinic Acids, XI[1]
Metal Vinylaryldithiophosphinates and Polymer Complexes of Polyfunctional Dithiophosphinic Acids

WILHELM KUCHEN und HELMUT KECK
Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

Herrn Prof. Dr. L. BIRKOFER *zum 65. Geburtstag gewidmet*

(Z. Naturforsch. **31 b**, 442–447 [1976]; eingegangen am 12. November/22. Dezember 1975)

Metal Vinylaryldithiophosphinates, Polymers, Metal Complex Polymers

Preparation and properties of several metal vinylaryldithiophosphinates $(CH_2{=}CH)RPS_2M/n$ (R: *p*-methoxyphenyl; *p*-ethoxyphenyl) are reported. Copolymerisation of the ammonium salt $(CH_2{=}CH)RP(S)SNH_4$ (R = *p*-ethoxyphenyl) with methacrylic methylester gave polymers (M ~ 10,000) which acted as polyfunctional ligands thus giving soluble polymeric metal complexes (M ~ 17,000) with Ni(II) and Co(II).

Vor einiger Zeit beschrieben wir koordinationspolymere Dithiophosphinatokomplexe[1], die durch Umsetzung einer bifunktionellen Dithiophosphinsäure mit Metallionen erhalten und zur Trennung von Lewis-Basen in der „Chemisorptionschromatographie" verwendet worden waren[3–6].

Polymere Metallkomplexe, den Chromophor MS_4 (M = Co(II), Ni(II)) enthaltend, versuchten wir nunmehr für diesen Zweck auch durch Copolymerisation von Ammoniumvinylaryldithiophosphinaten $[Vinyl(R)PS_2]NH_4$ mit einem dazu geeigneten Monomeren zu erhalten. Hierbei sollte zunächst ein polymerer Ligand mit zahlreichen zur Komplexbildung befähigten Dithiophosphinatogruppen $> PS_2^{\ominus}$ resultieren, der bei der anschließenden Umsetzung mit Metallionen die gesuchten Komplexe ergab.

Über diesbezügliche Versuche, sowie über eine Reihe von Komplexen $Vinyl(R)PS_2M/n$, deren Polymerisation bzw. Copolymerisation unter den gleichen Aspekten von uns demnächst versucht werden soll, wird im folgenden berichtet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. KUCHEN, Institut für Anorganische Chemie, *D-4000 Düsseldorf*, Universitätsstraße 1.

1. Vinylaryldithiophosphinatokomplexe

Durch Umsetzung der Ammoniumsalze $[CH_2{=}CH(R)PS_2]NH_4$[7] (**1**: R = *p*-Methoxyphenyl, **2**: R = *p*-Äthoxyphenyl) mit Metallionen erhielten wir die Vinylaryldithiophosphinatokomplexe **1a–f** bzw. **2a–c**:

1a	**1b**	**1c**	**1d**	**1e**	**1f**
2a	**2b**	**2c**			
M: Ni(II)	Co(II)	Cr(III)	Zn(II)	Pd(II)	Rh(III)

Hierbei handelt es sich um kristalline Substanzen von z.T. intensiver Färbung, die sich leicht in Chlorkohlenwasserstoffen, Benzol, Toluol, jedoch in Alkoholen und Aceton erst beim Erwärmen lösen, während ihre Löslichkeit in Äther und Ligroin nur gering ist.

Ihre Koordinationsgeometrie konnte durch magnetische und elektronenspektroskopische Messungen erhärtet werden. So sind z.B. die blauvioletten Ni(II)-Komplexe **1a** u. **2a** diamagnetisch und damit planar, ein Befund der durch ihre Elektronenspektren bestätigt wird. Diese stimmen nämlich im Bereich der d–d-Übergänge nach Lage und Intensität der Absorptionen mit den Spektren anderer

Bis(dithiophosphinato)nickel(II)-Komplexe überein[8–11], für die das Vorliegen des planaren Chromophors NiS_4 in einigen Fällen durch Röntgenstrukturanalyse[12–14] bestätigt wurde:

Tab. I. Bandenmaxima [cm^{-1}] und Extinktionskoeffizienten ε [$l \cdot Mol^{-1} \cdot cm^{-1}$] der Nickelkomplexe **1a** und **2a**.

1a	$= \tilde{\nu}_1$	13590 (103)	$\tilde{\nu}_2$	17800 (110)
2a	$= \tilde{\nu}_1$	13565 (106)	$\tilde{\nu}_2$	17835 (115)

Die smaragdgrünen Co(II)-Komplexe **1b** und **2b** hingegen besitzen eine tetraedrische Mikrosymmetrie. Wie Tab. II zeigt, liegen ihre magnetischen Momente nämlich in dem Bereich, der bei einer Reihe von tetraedrischen Dithiophosphinato-Komplexen des Co(II) gefunden wurde, mit deren Elektronenspektren sie darüber hinaus auch noch nach Lage und Intensität der Absorptionsbanden weitgehend übereinstimmen[15].

Tab. II. Bandenmaxima, Extinktionskoeffizienten und magnetische Momente μ_{eff} [B.M.] für die Co(II)-Komplexe **1b** und **2b**.

	1b		**2b**		Zuordnung
$\tilde{\nu}_2$	7920	(90)	7800	(90)	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F)
$\tilde{\nu}_3$	14910	(247)	14800	(235)	$\rightarrow {}^4T_1$ (P)
μ_{eff}	4,49 (292 K)		4,64 (296 K)		

Elektronenspektrum und magnetische Momente der violetten Verbindungen **1c** und **2c** (Tab. III) zeigen, daß diese, wie zahlreiche andere Chrom(III)-Dithiophosphinato-Komplexe, den oktaedrischen Chromophor CrS_6 enthalten[15, 16]. Ihre aus den Elektronenspektren ermittelten Δ- und β-Werte bestätigen einmal mehr den Befund, daß die Art der Substituenten R in Dithiophosphinatoliganden $R_2PS_2^{\ominus}$ in den bisher untersuchten Fällen keinen nennenswerten Einfluß auf die Ligandenfeldparameter erkennen läßt[16].

Während für den diamagnetischen korallroten Pd(II)-Komplex **1e** eine planare Struktur zu postulieren ist, steht das Elektronenspektrum der ebenfalls diamagnetischen rotbraunen Rh(III)-Verbindung **1f** mit einer oktaedrischen Struktur im Einklang. Elektronenspektren oktaedrischer Rh(III)-Komplexe wurden bereits eingehend untersucht[17, 18]. Für ein d^6-Ion im oktaedrischen Ligandenfeld sind zwei spinerlaubte Übergänge ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ bzw. $\rightarrow {}^1T_{2g}$) zu erwarten. In vielen Fällen wird jedoch nur die dem ersteren entsprechende Absorptionsbande beobachtet, da die aus dem zweiten resultierende durch eine starke charge-transfer-Bande überlagert wird[19]. Dies trifft auch für **1f** zu, dessen Elektronenspektrum eine starke Absorption bei 20000 cm^{-1} ($\varepsilon = 1130 \cdot l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) zeigt, die dem ersten spinerlaubten Übergang zugeordnet werden kann. Beim Tris(diäthyldithiophosphato)-rhodium(III) findet sich dieser Übergang bei 21300 cm^{-1} ($\varepsilon = 1090\ l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) [18], beim Tris(diäthyldithiophosphinato)-rhodium(III) bei 19500 cm^{-1} [20] und beim Tris(diphenyldithiophosphinato)-rhodium(III) bei 20000 cm^{-1} ($\varepsilon = 1000\ l \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) [21].

Tab. III. Bandenmaxima, Extinktionskoeffizient, Ligandenfeldparameter (B [cm^{-1}], β mit $B_0 = 918\ cm^{-1}$) und μ_{eff}-Werte [B.M.] für die Chrom(III)-Komplexe.

	1c	**2c**	Zuordnung
$\tilde{\nu}_1$ ($= \Delta$)	13680 (325)	13623 (360)	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
ν_2	18200 (305)	18130 (340)	$\rightarrow {}^4T_{1g}$ (F)
B	430	428	
β	0,47	0,47	
μ_{eff}	3,88 (296 K)	3,91 (297 K)	

Der vermutlich tetraedrische Zn(II)-Komplex **1d** ist im Gegensatz zu einigen anderen Dithiophosphinatokomplexen des Zink[22] offensichtlich nicht assoziiert.

Die diamagnetischen blauvioletten Ni(II)-Komplexe **1a** und **2a** gaben mit Pyridin die paramagnetischen hellgrünen Diaddukte $[Vinyl(R)PS_2]_2Ni \cdot 2\,Py$ (**3**) (**3a**: *p*-Methoxyphenyl; **3b**: *p*-Äthoxyphenyl) in denen das Metallion nach magnetischen und elektronenspektroskopischen Messungen entsprechend dem Chromophor NiS_4N_2 pseudooktaedrisch koordiniert ist.

Tab. IV. Magnetische Momente, Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten (in Klammern) der Dipyridinaddukte.

	μ_{eff} [B.M.]	Bandenmaxima	Zuordnung
3a	3,44 (296 K)	8800 (17)	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
		14800 (16)	$\rightarrow {}^3T_{1g}$ (F)
3b	3,63 (296 K)	8800 (25)	wie **3a**
		14790 (25)	

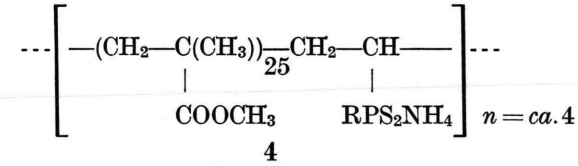
2. Polymere Metalldithiophosphinate mit Kohlenstoffhauptkette[23]

a) Herstellung eines polyfunktionellen Dithiophosphinatoliganden

Zur Darstellung eines polymeren Liganden mit zahlreichen $>PS_2^{\ominus}$-Resten als funktionellen Grup-

pen, copolymerisierten wir **2** radikalisch mit Methacrylsäuremethylester. Hierzu wurde das Ammoniumsalz im Ester gelöst (Molverhältnis 1 : 9, **2** ist sehr viel leichter löslich als **1**) und die Lösung nach Zusatz eines Initiators auf 85 °C erwärmt. Das hierbei entstandene feste klare Polymerisat wurde zur Reinigung in THF gelöst und mit Isopropylalkohol wieder ausgefällt. Hierdurch sollten etwa noch vorhandene nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien aus dem Polymerisat entfernt werden, denn sowohl **2** als auch der monomere Methacrylsäuremethylester sind in diesem Alkohol sehr leicht löslich.

Gut reproduzierbar wurde so ein farbloses Produkt erhalten, das ab *ca.* 150 °C zu sintern beginnt, oberhalb 230 °C eine klare Schmelze gibt und mit vielen organischen Lösungsmitteln nach vorheriger Quellung viskose Lösungen bildet. Seine Zahlenmittelmolmasse wurde osmometrisch zu *ca.* 10000 ermittelt. Es enthält P und S im Verhältnis 1 : *ca.* 1,92, so daß also auch im Copolymerisat das in der Ausgangskomponente **2** ursprünglich vorhandene Verhältnis dieser beiden Elemente nahezu gewahrt geblieben ist. Ihr prozentualer Anteil im Copolymerisat (*ca.* 1,2% P und *ca.* 2,4% S) läßt weiterhin den Schluß zu, daß dieses die Zusammensetzung



R = *p*-Äthoxyphenyl

mit wahrscheinlich statistischer Verteilung der funktionellen Gruppen besitzt, falls sämtlicher Schwefel und Phosphor weiterhin Bestandteil intakter $>PS_2^{\ominus}$-Gruppen sind, die bei der Copolymerisation mithin nicht verändert wurden. Dies darf mit einiger Berechtigung angenommen werden, da das Ammoniumsalz **2** aus Methacrylsäuremethylester bei Abwesenheit eines Initiators unverändert umkristallisiert werden konnte und das erhaltene Copolymerisat zur Bildung von Metalldithiophosphinatogruppen befähigt war (vgl. Abschn. 3b).

Das IR-Spektrum von **4** ist besonders zwischen 500–900 cm^{-1} sehr bandenreich. Gerade in diesem Bereich sind jedoch die Absorptionsbanden zu erwarten, die in erster Linie durch die symmetrische bzw. asymmetrische PS-Valenzschwingung hervorgerufen werden[21, 22]. Ihre Identifikation ist daher sehr schwierig, so daß das IR-Spektrum von **4** nur bedingt zur Stützung der postulierten Struktur herangezogen werden kann.

Daß es sich bei **4** tatsächlich um ein Copolymerisat und nicht etwa um die feste Lösung des Ammoniumsalzes **2** in Polymethacrylsäuremethylester handelt, kann bereits aufgrund des Reinigungsverfahrens ausgeschlossen werden.

Für das Vorliegen eines Copolymerisats spricht darüber hinaus, daß sich **4** aus Alkoholen umlösen läßt, ohne daß sich sein prozentualer Gehalt an P und S ändert. **4** löst sich nämlich leicht und klar in heißen Alkoholen, um aus diesen beim Abkühlen wieder nahezu quantitativ auszufallen. In Alkoholen ist das Ammoniumsalz **2** jedoch, wie erwähnt, bereits in der Kälte sehr leicht löslich. Schließlich wurde in diesem Zusammenhang noch untersucht, wie sich das Salz einer nicht polymerisierbaren Dithiophosphinsäure, nämlich $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2\,H_2O$ in Gegenwart von Methacrylsäuremethylester unter gleichen Polymerisations- und Fällungsbedingungen verhält.

Es zeigte sich, daß hierbei zwar ebenfalls ein farbloses, flockiges Produkt entstand, das jedoch im Gegensatz zu **4** *keine* Farbreaktion mit Metallionen zeigte und demnach auch keine funktionellen $>PS_2^{\ominus}$-Gruppen enthalten konnte.

b) Metallkomplexbildung

Bei der Reaktion des polyfunktionellen Liganden **4** mit Metallionen erhält man polymere Metallkomplexe.

So gibt **4** mit Ni^{2+}-Ionen ein in organischen Lösungsmitteln noch lösliches, diamagnetisches, blaugrünes Produkt, dessen Zahlenmittelmolmasse osmometrisch zu *ca.* 17000 ermittelt wurde. Sie ist damit wesentlich größer als die des polymeren Liganden **4**, der ja durch die Metallkomplexbildung erwartungsgemäß mit seinesgleichen zu einem höhermolekularen Produkt vernetzt wird. Die Analyse dieses polymeren Ni(II)-Komplexes ergab das Atomverhältnis Ni : P : S = 0,6 : 2 : 3,8. Diamagnetismus und Elektronenspektrum ($\tilde{\nu}_1 = 13986\ cm^{-1}$; $\tilde{\nu}_2 = 18083\ cm^{-1}$) des polymeren Ni(II)-Komplexes zeigen, daß in ihm, wie bei den vorhin erwähnten Bis(vinyl-aryldithiophosphinato)-Komplexen **1a** und **2a**, planare Chromophore NiS_4 vorliegen. Löst man die Substanz in Chloroform und gibt zu der blau-violetten Lösung etwas Pyridin, so verfärbt sie sich nach lindgrün. Mit Ligroin läßt sich aus dieser Lösung ein hellgrünes Produkt ausfällen, dessen Paramagnetismus und Elektronenspektrum ($\tilde{\nu} = 8850\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu} = 14035\ cm^{-1}$) auf die Entstehung eines Diadduktes, die pseudooktaedrischen Chromophore NiS_4N_2 enthaltend, schließen läßt.

Entsprechende Daten für den grün gefärbten, auf analoge Weise erhaltenen polymeren Co(II)-Komplex sind:

Zahlenmittelmolmasse *ca.* 18000, analytisch ermitteltes Atomverhältnis Co:P:S = 0,2:2:3,8. Für das Vorliegen des tetraedrischen Chromophors CoS_4 in der paramagnetischen Substanz spricht das Elektronenspektrum ($\tilde{\nu}_2 = 8000\ cm^{-1}$, $\tilde{\nu}_3 = 15432\ cm^{-1}$).

Die magnetischen Eigenschaften und die charakteristischen Absorptionsbanden der polymeren Komplexe lassen somit erkennen, daß die Komplexbildung über $>PS_2^{\ominus}$-Gruppen erfolgt ist, von denen jedoch offenbar nicht alle zur Verbindungsbildung befähigt sind. Sonst hätte man nämlich für die Komplexe analytisch ein Atomverhältnis M:P:S = 1:2:4 beobachten müssen.

Die tatsächlich beobachteten Atomverhältnisse (0,6:2:3,8 beim Ni(II)-Komplex, 0,2:2:3,8 bei der Co(II)-Verbindung) lassen den Schluß zu, daß sich im ersteren Falle nur *ca.* 60%, im letzteren jedoch nur *ca.* 20% der vorhandenen funktionellen Gruppen koordinativ betätigt haben. Eine vollständige Koordination sämtlicher Dithiophosphinatogruppen des polyfunktionellen Liganden ist jedoch allein aus sterischen Gründen nur schwer vorstellbar.

Ein IR-spektroskopischer Nachweis von komplexierten und nicht komplexierten $>PS_2^{\ominus}$-Gruppen in den polymeren Komplexen ist allerdings aus den im Abschnitt 3a genannten Gründen nicht möglich.

Sowohl der polymere Ni(II)- als auch der entsprechende Co(II)-Komplex werden von organischen Lösungsmitteln in der Kälte nur wenig gelöst. Sie sind jedoch klar löslich beim Erwärmen mit Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, THF oder Dioxan.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsbedingungen

Molmassen: Dampfdruckosmometer der Firma H. Knauer, Berlin (in $CHCl_3$); NMR-Spektren: Multikernspektrometer HX 60 der Firma Bruker-Physik AG (Lösungsmittel $CDCl_3$, innerer Standard TMS); Elektronenspektren: DK 2 A der Firma Beckman (in $CHCl_3$ „Uvasol"); Suszeptibilitätsmessungen: Teils nach der Methode Gouy[24], teils nach der Methode Faraday[25]. Zur diamagnetischen Korrektur wurden die in l. c.[26] aufgeführten Pascalschen Konstanten benutzt. Verwendet wurde ein Magnet B-E 10 der Firma Bruker-Physik AG in Kombination mit einer elektronischen Mikrowaage 4107 der Firma Sartorius.

1. Darstellung der Vinyl-aryl-dithiophosphinatokomplexe

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Wäßrige oder alkoholische Lösungen von stöchiometrischen Mengen der Komplexbildner **1** bzw. **2** und des Metallsalzes werden unter Rühren langsam zusammengegeben. In einigen Fällen wird sodann noch kurze Zeit zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Die spätestens beim Abkühlen des Lösungsmittels sich abscheidenden Metallkomplexe werden zur Reinigung umkristallisiert.

Bis(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-nickel(II) **1a**

Aus 10 mMol **1** in 20 ml Äthanol und 20 ml H_2O sowie 5 mMol $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 50 ml H_2O nach 30 min gelindem Erwärmen. Ausb. 77%, blauviolette Nadeln aus Isopropylalkohol, Schmp. 123,5 °C.

$NiC_{18}H_{20}O_2P_2S_4$ (517,3)

Ber. Ni 11,35 P 11,98 S 24,79,
Gef. Ni 11,26 P 11,84 S 24,80.

Mol.-Masse: 517.

^1H–NMR($CDCl_3$): $\delta_{^{31}P} = 75{,}48$ ppm, $\delta_H = 7{,}73$ ppm (m c, H_{ortho}), 6,81 (m c, H_{meta}), 6,03 (m c, $CH_2{=}CH$), 3,86 (s, CH_3O); Molsusceptibilität: $\chi_M' = -198{,}8 \cdot 10^{-6} \cdot cm^{-3} \cdot Mol^{-1}$.

Bis(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-kobalt(II) **1b**

Aus 10 mMol **1** und 5 mMol $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in jeweils 20 ml H_2O. Ausb. 56%, smaragdgrüne Kristalle aus Ligroin (100–125 °C), Schmp. 129 °C (Zers.).

$CoC_{18}H_{20}O_2P_2S_4$ (517,5)

Ber. Co 11,39 P 11,97 S 24,78,
Gef. Co 11,18 P 11,83 S 24,81.

Mol.-Masse 523.

Tris(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-chrom(III) **1c**

Durch langsame Zugabe von 5 mMol $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 50 ml Isopropylalkohol zu einer siedenden Lösung von 15 mMol **1** in 200 ml Isopropylalkohol. Anschließend wird während 30 min zum Rückfluß erwärmt und heiß filtriert. Ausb. 49%, blauviolette Nadeln aus Isopropylalkohol, Schmp. 73–75 °C.

$CrC_{27}H_{30}O_3P_3S_6$ (739,8)

Ber. Cr 7,03 P 12,56 S 26,00,
Gef. Cr 6,97 P 12,31 S 25,85.

Mol.-Masse 737.

Bis(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-zink(II) **1d**

Aus 5 mMol $ZnSO_4$ und 10 mMol **1** in jeweils 25 ml H_2O. Ausb. 76%, farblose Kristalle aus *n*-Butanol/Isopropylalkohol (1:1 Vol.-Teile), Schmp. 148–151 °C.

$ZnC_{18}H_{20}O_2P_2S_4$ (523,9)

Ber. Zn 12,48 P 11,82 S 24,48,
Gef. Zn 12,33 P 11,92 S 24,59.

Mol.-Masse 527.

^{1}H–NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 7{,}65$ ppm (m c, H_{ortho}), 6,80 ppm (m c, H_{meta}), 6,03 ppm (m c, $CH_2{=}CH$), 3,72 ppm (s, CH_3O).

Bis(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-palladium(II) **1e**

10 mMol $PdCl_2$ und 20 mMol **1** werden in 230 ml Isopropylalkohol 2 h zum Rückfluß erwärmt. Es wird heiß filtriert, der Filterrückstand erneut mit heißem Isopropylalkohol ausgezogen. Ausb. 29%, korallenrote Kristalle aus Ligroin (100–125 °C), Schmp. 135 °C.

$PdC_{18}H_{20}O_2P_2S_4$ (565,0)

Ber. Pd 18,83 P 10,97 S 22,70,
Gef. Pd 18,52 P 11,28 S 22,63.

Mol.-Masse 545.

^{1}H–NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 7{,}62$ ppm (m c, H_{ortho}), 6,80 ppm (m c, H_{meta}), 6,05 ppm (m c, $CH_2{=}CH$), 3,72 ppm (s, CH_3O); Molsusceptibilität: $\chi_M' = -190{,}08 \cdot 10^{-6}$ cm^3 · Mol^{-1}.

Tris(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-rhodium(III) **1f**

Aus 5 mMol $RhCl_3$ und 15 mMol **1** in jeweils 50 ml H_2O. Beim gelinden Erwärmen fällt während 1 h allmählich der Komplex aus. Man beläßt sodann das Reaktionsgemisch noch während *ca.* 15 h bei Zimmertemperatur und filtriert. Ausb. 32% rotbraune Kristalle aus *n*-Butanol/Isopropylalkohol (9:1 Vol.-Teile), Sintern ab *ca.* 80 °C.

$RhC_{27}H_{30}O_3P_3S_6$ (790,8)

Ber. P 11,75 S 24,33,
Gef. P 11,89 S 23,93.

Mol.-Masse 779.

Molsusceptibilität: $\chi_M' = -490{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm^3 · Mol^{-1}.

Bis(vinyl-p-äthoxyphenyldithiophosphinato)-nickel(II) **2a**

Analog **1a**, Ausb. 52%, blauviolette Nadeln aus Isopropylalkohol, Schmp. 110 °C.

$NiC_{20}H_{24}O_2P_2S_4$ (545,3)

Ber. Ni 10,77 P 11,36 S 23,52,
Gef. Ni 10,78 P 11,45 S 23,60.

Mol.-Masse 538.

^{1}H–NMR ($CDCl_3$): $\delta_H = 7{,}69$ (m c, H_{ortho}), 6,97 ppm (m c, H_{meta}), 6,18 ppm (m c, $CH_2{=}CH$), 4,05 ppm (q, CH_2O), 1,45 ppm (t, CH_3). Molsusceptibilität: $\chi_M' = -277{,}8 \cdot 10^{-6}$ cm^3 · Mol^{-1}.

Bis(vinyl-p-äthoxyphenyldithiophosphinato)-kobalt(II) **2b**

Analog **1b**, Ausb. 55%, smaragdgrüne Kristalle aus Ligroin (100–125 °C), Schmp. 120 °C.

$CoC_{20}H_{24}O_2P_2S_4$ (545,5)

Ber. Co 10,80 P 11,36 S 23,51,
Gef. Co 10,73 P 11,29 S 23,42.

Mol.-Masse 545.

Tris(vinyl-p-äthoxyphenyldithiophosphinato)-chrom(III) **2c**

Analog **1c**, Ausb. 34%, blauviolette Kristalle aus Isopropylalkohol, Sintern ab 68 °C.

$CrC_{30}H_{36}O_3P_3S_6$ (781,9)

Ber. Cr 6,65 P 11,88 S 24,60,
Gef. Cr 6,68 P 11,67 S 24,57.

Mol.-Masse 785.

2. Darstellung der Dipyridinaddukte

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Nickelkomplexe werden unter Rühren und Erwärmen in einem Lösungsmittelgemisch aus Pyridin und Ligroin erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich lindgrüne Kristalle ab.

Bis(vinyl-p-methoxyphenyldithiophosphinato)-dipyridin-nickel(II) **3a**

Aus 1,7 mMol **1a** in 60 ml Pyridin und 150 ml Ligroin (60–80 °C). Ausb. 93%, lindgrüne Kristalle, Schmp. 145,5 °C. Gewichtsverlust bei 70 °C/0,1 Torr nach 16 h (Gewichtskonstanz): 24,0%. Ber. Gewichtsverlust bei vollständiger Pyridinabgabe: 23,5%. Der Rückstand wurde durch IR-Spektrum und Schmp. als der pyridinfreie Ausgangskomplex **1a** identifiziert.

$NiC_{28}H_{30}N_2O_2P_2S_4$ (675,5)

Ber. Ni 8,69 P 9,17 S 18,99,
Gef. Ni 8,62 P 8,99 S 18,67.

Bis(vinyl-p-äthoxyphenyldithiophosphinato)-dipyridin-nickel(II) **3b**

Aus 0,9 mMol **2a** in 15 ml Pyridin und 45 ml Ligroin (100–125 °C). Ausb. 92%, lindgrüne Kristalle, Schmp. 132 °C.

Gewichtsverlust bei 70 °C/0,1 Torr nach 35 h (Gewichtskonstanz): 23,2%. Ber. Gewichtsverlust bei vollständiger Pyridinabgabe: 22,5%. Der Rückstand wurde durch IR-Spektrum und Schmp. als der pyridinfreie Ausgangskomplex **2a** identifiziert.

$NiC_{30}H_{34}N_2O_2P_2S_4$ (703,5)

Ber. Ni 8,35 P 8,81 S 18,23,
Gef. Ni 8,23 P 8,67 S 18,42.

3. Herstellung des polyfunktionellen Dithiophosphinatoliganden 4

2,3 mMol **2** werden unter Erwärmen in 20 mMol Methacrylsäuremethylester gelöst. Nach Zusatz von 20 mg α,α'-Azo-isobutyronitril wird die klare Lösung während 3 h unter Argon bei 85 °C belassen. Das klare feste Polymerisat wird in 5 ml abs. THF

gelöst und durch Zugabe der Lösung zu 40 ml Isopropylalkohol als farbloses flockiges Produkt wieder ausgefällt, das gründlich mit Isopropylalkohol gewaschen (Überprüfung durch Zugabe von wenig wäßriger $Bi(NO_3)_3$-Lösung zum Filtrat, Gelbfärbung zeigt noch vorhandenes **2** an!) und bei 50 °C/1 Torr getrocknet wird. Ausb. 69% (bezogen auf die eingesetzten Ausgangskomponenten); Sintern oberhalb 150 °C, ab *ca.* 230 °C bildet sich eine klare Schmelze.

Gef.	P 1,30	S 2,40,
	1,26	2,39,
	1,25	2,36.

Zahlenmittelmolmassen: 10000, 10700, 9950.

Analysenwerte und Zahlenmittelmolmasse wurden für 3 Präparate ermittelt, die jeweils analog hergestellt worden waren.

4. Darstellung der polymeren Metallkomplexe

Allgemeine Arbeitsvorschriften: Der polyfunktionelle Ligand **4** wird in der Wärme in Isopropanol gelöst und langsam mit wenigen Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Metallsalzlösung versetzt.

Beim Abkühlen fallen die polymeren Komplexe aus, die gut mit Wasser gewaschen und bei 50 °C/1 Torr getrocknet werden.

Polymerer Ni(II)-Komplex:

Aus 1,0 g **4** in 15 ml Isopropylalkohol und wenigen Tropfen einer Lösung von 1 g $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 5 ml H_2O. Ausb. 95% (bezogen auf **4**), blaugrünes Produkt, das ab *ca.* 150 °C sintert und oberhalb 210 °C klar geschmolzen ist.

Gef.	Ni 0,68	P 1,12	S 2,25,
	0,67	1,09	2,20,
	0,66	1,06	2,13.

Zahlenmittelmolmassen: 16800, 17200, 16850.

Die Wertesätze wurden an 3 verschiedenen Präparaten ermittelt, die völlig analog hergestellt worden waren.

Polymerer Co(II)-Komplex:

Aus 0,5 g **4** in 10 ml Isopropylalkohol und Zusatz weniger Tropfen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von $CoSO_4$. Ausb. 95%, grüne feste Substanz, Sintern ab *ca.* 150 °C, Schmelzen ab *ca.* 195 °C.

Gef.	Co 0,20	P 1,03	S 2,19,
	0,19	1,01	1,99,
	0,19	1,00	1,96.

Zahlenmittelmolmassen: 17900, 18100, 18000.
(Wertesätze erhalten mit den Präparaten aus 3 Ansätzen.)

Dem Fonds der Chemie sei auch an dieser Stelle für die Gewährung einer Sachbeihilfe gedankt.

[1] X. Mitteil.: W. KUCHEN, J. DELVENTHAL u. H. KECK, Chem. Ber. **107,** 2938 [1974].
[2] Teil der Dissertation H. KECK, Universität Düsseldorf 1975.
[3] W. KUCHEN, J. DELVENTHAL u. H. KECK, Angew. Chem. **84,** 485 [1972]; Angew. Chem. Int. Ed. **11,** 435 [1972].
[4] J. DELVENTHAL, H. KECK u. W. KUCHEN, Angew. Chem. **84,** 832 [1972]; Angew. Chem. Int. Ed. **11,** 830 [1972].
[5] J. DELVENTHAL, H. KECK u. W. KUCHEN, J. Chromatogr. **77,** 422 [1973].
[6] J. DELVENTHAL, H. KECK u. W. KUCHEN, J. Chromatogr. **95,** 238 [1974].
[7] W. KUCHEN u. H. KECK, Z. Naturforsch., z. Zt. im Druck.
[8] W. KUCHEN u. A. JUDAT, Chem. Ber. **100,** 991 [1967].
[9] K. DIEMERT u. W. KUCHEN, Chem. Ber. **104,** 2592 [1971].
[10] K. DIEMERT, Dissertation, Universität Düsseldorf 1972.
[11] W. KUCHEN, K. DIEMERT u. R. PHILIPP, unveröffentlichte Ergebnisse.
[12] P. E. JONES, G. B. ANSELL u. L. KATZ, J. C. S. Chem. Commun. **1968,** 78.
[13] P. PORTA, A. SGAMELLOTTI u. N. VINCIGUERRA, Inorg. Chem. **7,** 12, 2625 [1968].
[14] P. S. SHETTY u. Q. FERNANDO, Acta Crystallogr. **25,** 1294 [1969].
[15] A. ROHRBECK, Dissertation, Universität Düsseldorf 1970.
[16] W. KUCHEN u. A. ROHRBECK, Chem. Ber. **105,** 132 [1972].
[17] H. H. SCHMIDTKE, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **40,** 96 [1964] und dort zitierte Literatur.
[18] C. K. JÖRGENSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **24,** 1571 [1962] und dort zitierte Literatur.
[19] A. B. P. LEVER, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Com., New York 1968.
[20] W. KUCHEN, H. KECK u. P. HAAS, unveröffentlichte Ergebnisse.
[21] A. MÜLLER, V. V. KRISHNA RAO u. G. KLINKSIEK, Chem. Ber. **104,** 1892 [1971].
[22] W. KUCHEN u. H. HERTEL, Angew. Chem. **81,** 127 [1969]; Angew. Chem. Int. Ed. **8,** 89 [1969].
[23] D. BRAUN, Angew. Chem. **73,** 197 [1961].
[24] E. MÜLLER, Magnetochemische Methoden in Houben-Weyl, **Bd. III/2,** Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
[25] A. EARNSHAW, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, London und New York 1968.
[26] J. LEWIS u. R. G. WILKINS, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publishers Inc., New York 1960.