

Klaus Diemert und Wilhelm Kuchen

## Metallkomplexe der Phosphinsäuren, VIII<sup>1)</sup>

### Koordinationspolymere und pentakoordinierte Komplexe durch Adduktbildung von Bis(diäthyldithiophosphinato)-nickel(II) und -kobalt(II)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 17. Mai 1971)



Planares Bis(diäthyldithiophosphinato)-nickel(II) bzw. tetraedrisches -kobalt(II) geben mit Pyrazin und [4.4']Bipyridyl 1:1-Addukte. Diese sind als Koordinationspolymere mit pseudo-octaedrischer Koordination des Metalls aufzufassen. Mit 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan entstehen 2:1-Addukte, mit Hexamethylentetramin hingegen 1:1-Addukte, in denen die Metalle höchstwahrscheinlich pentakoordiniert vorliegen.

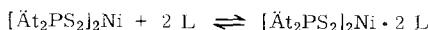
### Metal Complexes of Phosphinic Acids, VIII<sup>1)</sup>

#### Coordinationpolymers and Pentacoordinated Complexes by Adduct Formation of Dithiophosphinates of Ni<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup>

1:1-Adducts were obtained from planar bis(diethyldithiophosphinato)-nickel(II) and tetrahedral -cobalt(II) with pyrazin and 4,4'-bipyridyl. These compounds are regarded as polymers with pseudo-octahedral coordination of the metals. With 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan 2:1-adducts, with Hexamethylentetramine 1:1-adducts are formed, in which the metals most probably are pentacoordinated.



Vor einiger Zeit berichteten wir, daß das planare Bis(diäthyldithiophosphinato)-nickel(II) (**1**) Lewis-Basen wie Pyridin oder Thiophen reversibel unter Bildung oktaedrischer Addukte nach



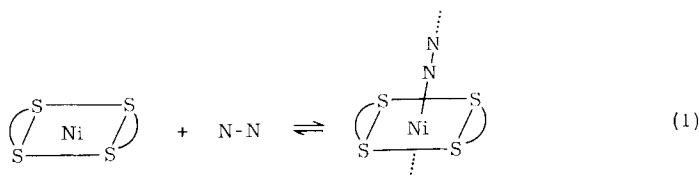
**1**

L = Pyridin, Thiophen

anlagert<sup>2)</sup>. Wir untersuchten nunmehr die Adduktbildung von **1** mit mehrzähligen N-Donatormolekülen wie Pyrazin, [4.4']Bipyridyl, 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan und Hexamethylentetramin (abgekürzt: N-N). In diesen Fällen war wegen der räumlichen Anordnung der Donatoratome in den Basen eine Ausbildung koordinationspolymärer Komplexe nach dem Schema

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: H. Hertel und W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 1740 (1971).

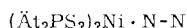
<sup>2)</sup> W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. 100, 991 (1967).



zu erwarten. Hierüber wird im folgenden berichtet.

### I. Koordinationspolymere aus Bis(diäthyldithiophosphinato)-nickel(II) und Pyrazin bzw. [4.4']Bipyridyl

Setzt man äquimolare Mengen des blauvioletten **1** mit Pyrazin oder [4.4']Bipyridyl um, so erhält man die gelbgrünen **1**:**1**-Addukte **2** und **3**.



**2:** N-N = Pyrazin

**3:** N-N = [4.4']Bipyridyl

Die magnetischen Momente von **2** und **3** betragen 2.98 bzw. 3.16 B. M. bei 295°K und entsprechen somit den bei oktaedrischen Ni<sup>II</sup>-Komplexen zumeist gefundenen Werten von 2.9—3.2 B. M.<sup>3)</sup>. Darüber hinaus zeigen die in Remission aufgenommenen Elektronenspektren von **2** und **3** Bandenlagen, wie sie bei Ni<sup>II</sup>-Ionen im pseudo-  
oktaedrischen Ligandenfeld der Donatoratomgruppierung S<sub>4</sub>N<sub>2</sub> beobachtet wurden<sup>2,4)</sup> (Tab. 1).

Tab. 1. Absorptionsbanden von **2** und **3** (aufgenommen in Remission, BaSO<sub>4</sub> als Standard) sowie der Vergleichssubstanz Bis(diäthyldithiophosphinato)-dipyridin-nickel(II)<sup>2)</sup> (gelöst in Pyridin). Schultern in Klammern

|   | $\lambda$<br>(nm)    | $\tilde{\nu}$<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Zuordnung   |
|---|----------------------|--------------------------------------|---|
| $(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$    | —                    | —                                    | $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$   |
| <b>2</b>  | 667<br>(444)         | 14950<br>(22 500)                    | $\rightarrow ^3\text{T}_{1g(F)}$<br>$\rightarrow ^3\text{T}_{1g(P)}$  |
| $(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ | —                    | —                                    | $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$   |
| <b>3</b>  | 675<br>(420)         | 14800<br>(23 810)                    | $\rightarrow ^3\text{T}_{1g(F)}$<br>$\rightarrow ^3\text{T}_{1g(P)}$  |
| $(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$     | 1150<br>685<br>(417) | 8700<br>14600<br>(24 000)            | $^3\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$<br>$\rightarrow ^3\text{T}_{1g(F)}$<br>$\rightarrow ^3\text{T}_{1g(P)}$ |

Aufgrund der Elektronenspektren und der magnetischen Momente einerseits, sowie ihrer Stöchiometrie andererseits betrachten wir **2** und **3** als Koordinationspolymere des in Gl. (1) angegebenen Typs, in denen demnach N-N als Brückenligand fungiert.

<sup>3)</sup> Vgl. *L. Sacconi* in *Transitionmetal Chemistry*, edited by *R. L. Carlin*, Bd. 4, Marcel Dekker, Inc., New York 1968.

<sup>4)</sup> *C. K. Jørgensen*, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 1571 (1962).

Für diese Annahme spricht im Falle von **2** auch noch das IR-Spektrum; denn nach Untersuchungen von Lever<sup>5)</sup> an Pyrazinaddukten zahlreicher Übergangsmetallkomplexe ist eine Absorptionsbande bei 983/cm charakteristisch für das Vorliegen von einzähnig fungierendem Pyrazin. Eine solche Absorption fehlt jedoch im Spektrum von **2**.

Die 1:1-Addukte **2** und **3** lösen sich leicht in Benzol oder Chloroform mit blau-grüner Farbe, die beim Erwärmen der Lösungen nach Blauviolett, der Farbe des Ausgangskomplexes **1**, umschlägt. Setzt man andererseits diesen Lösungen steigende Mengen von N-N zu, so beobachtet man wiederum eine Farbänderung, und zwar über Blaugrün nach Gelbgrün.

Aus diesem Verhalten der Lösungen schließen wir auf eine Dissoziation der Addukte **2** und **3**, die durch Zusatz von überschüssigem Liganden N-N beeinflußt wird. Wir untersuchten diesen Vorgang näher am Beispiel des Systems **1**/Pyrazin. Hierbei zeigte sich folgendes:

Zusatz steigender Mengen von Pyrazin zu Lösungen von **1** in Chloroform verändert die Intensitäten der für **1** charakteristischen Absorption bei 562 und 731 nm. Erstere Bande verschwindet allmählich, während sich die Intensität der Bande bei 731 nm zunächst erhöht, um dann unter Verlagerung des Bandenschwerpunktes nach 737 nm abzunehmen, zusätzlich taucht nunmehr eine weitere Bande bei 450 nm auf (Abbildung. 1).

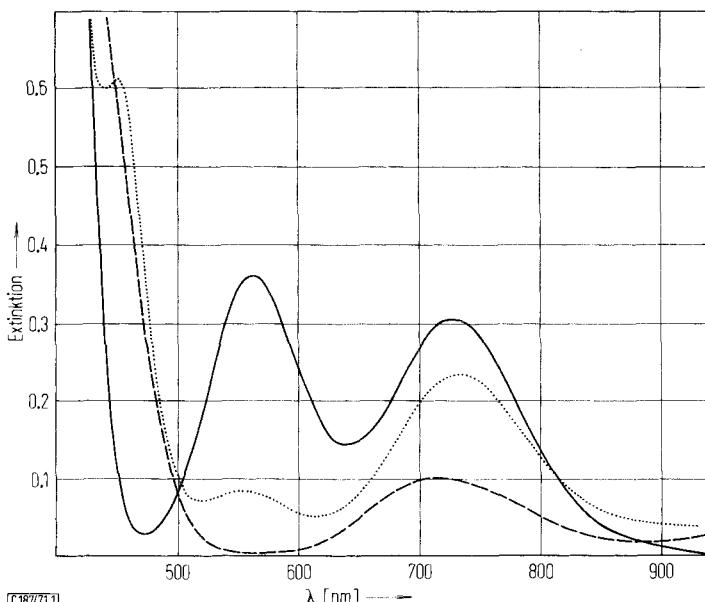


Abbildung. 1. Absorptionsspektrum a) einer  $0.378 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  Lösung von **1** in Chloroform, Schichtdicke 1.0 cm (—); b) der gleichen Lösung nach Zusatz von 0.268 Mol/l Pyrazin (···) und c) einer Schmelze von 0.016 g **1** in 0.650 g Pyrazin bei 80°, Schichtdicke 0.1 cm (---)

<sup>5)</sup> A. B. P. Lever, J. chem. Soc. [London] 1962, 1235.

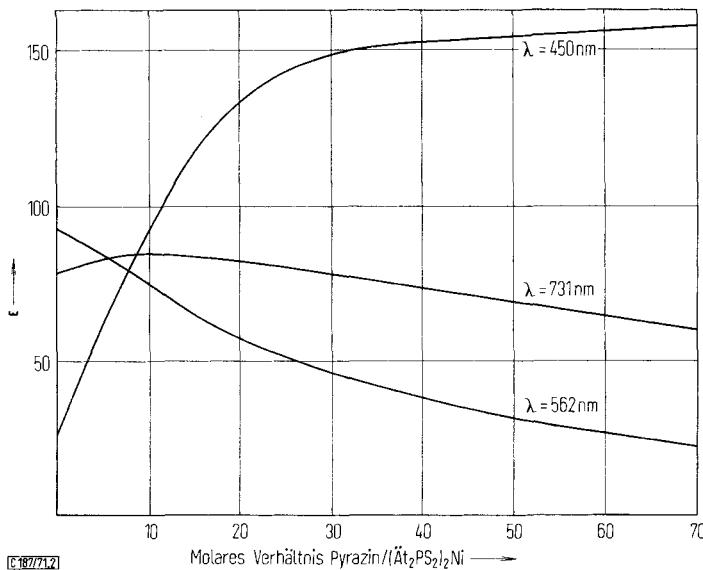


Abbildung 2. Änderung der Extinktionskoeffizienten der Lösungen von Pyrazin und **1** in Chloroform in Abhängigkeit von  $\lambda$  und dem molaren Verhältnis der gelösten Stoffe

Ähnliche Veränderungen des Elektronenspektrums wurden im System  $(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni}$  · Pyridin festgestellt und mit der intermediären Bildung eines Adduktes  $(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot \text{Pyridin}$  in Zusammenhang gebracht<sup>6)</sup>. Das im vorliegenden Fall beobachtete Auftreten der Absorption bei 450 nm kann demnach ebenfalls auf ein pentakoordiniertes Zwischenprodukt  $(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  zurückgeführt werden, zumal in der Pyrazinschmelze von **1** (Abbild. 1), also bei sehr großem Ligandenüberschuß diese Absorption nicht mehr vorhanden ist. Vielmehr stehen die im Falle der Schmelze beobachteten Banden mit einer pseudooktaedrischen Koordination von  $\text{Ni}^{II}$  im Einklang. Sie sind allerdings gegenüber denen der Verbindung **2** geringfügig verschoben.

Nimmt man an, daß in der Schmelze ein Addukt  $(\text{Et}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  vorliegt, in dem das Pyrazin nunmehr lediglich einzähnig fungiert, so findet diese Verschiebung der Absorptionsbanden in der veränderten Ligandenfeldstärke des monofunktionellen Pyrazins seine Erklärung.

## II. Pentakoordinierte Komplexe durch Adduktbildung von Bis(diäthyldithiophosphinato)-nickel(II) mit 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan bzw. Hexamethylentetramin

Wir fanden, daß **1** mit 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]-octan das 2 : 1-Addukt **4**, mit Hexamethylentetramin hingegen das 1 : 1-Addukt **5** gibt.

**4** und **5** sind gut kristallisierende Verbindungen von intensiv rotbrauner Farbe, ihre magnetischen Momente betragen 3.42 bzw. 3.27 B. M. (293° K.).

<sup>6)</sup> A. Sgamellotti, C. Furlani und F. Magrini, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 2655 (1968).



Nimmt man an, daß in ihnen der Dithiophosphinato-Ligand wie im Ausgangskomplex **1** und in den Addukten **2** und **3** zweizähnig fungiert, so ist für **4** seiner Stöchiometrie zufolge eine Pentakoordination des Metalls zu fordern, während die Zusammensetzung von **5** eine solche Aussage nicht zuläßt. Die magnetischen Momente beider Verbindungen liegen jedoch in dem Bereich, der für pentakoordinierte Ni<sup>II</sup>-Komplexe angegeben wird<sup>3)</sup>. Außerdem sind ihre Elektronenspektren dem des Adduktes  $(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot \text{At}_2\text{NH}$  für das ebenfalls Pentakoordination postuliert wurde<sup>6)</sup>, weitgehend ähnlich (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Absorptionsbanden von **4** und **5** (aufgenommen in Remission,  $\text{BaSO}_4$  als Standard), sowie von Bis(diphenyldithiophosphinato)-nickel(II) ·  $\text{At}_2\text{NH}$ <sup>6)</sup>

|   | $\lambda$<br>(nm)                 | $\tilde{\nu}$<br>(cm <sup>-1</sup> )    |
|---|-----------------------------------|---|
| $(\text{At}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ | —                                 | —                                       |
| <b>4</b>  | 1076<br>840<br>585<br>488         | 9200<br>11900<br>17100<br>20500         |
| $(\text{At}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$     | —                                 | —                                       |
| <b>5</b>  | 1052<br>800<br>565<br>472         | 9500<br>12500<br>17700<br>21200         |
| $(\text{Ph}_2\text{PS}_2)_2\text{Ni} \cdot \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$       | 1540<br>1052<br>788<br>575<br>465 | 6500<br>9500<br>12700<br>17400<br>21500 |

Für pentakoordinierte Ni<sup>II</sup>-Komplexe, sowohl mit pyramidal-quadratischer als auch trigonal-bipyramidaler Mikrosymmetrie, wurden unter Annahme von  $\Delta = 8000/\text{cm}$  und  $\beta = 0.7$  Termübergänge berechnet<sup>6)</sup>. Bei beiden Konfigurationen ist unter diesen Bedingungen ein Triplett-Term der energetische Grundzustand, dem auch das magnetische Moment von **4** und **5** unter Berücksichtigung eventueller Spin-Bahnkopplungseffekte entspricht. Darüber hinaus entsprechen ihre Elektronenspektren nach Zahl und Lage der Absorptionsbanden weitgehend den für die pentakoordinierten Komplexe berechneten Werten. Eine Entscheidung, ob bei ihnen  $\text{C}_{2v}$ - oder  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie vorliegt, ist allerdings aufgrund der derzeitig verfügbaren Daten nicht möglich.

Wir nehmen daher an, daß in beiden Verbindungen pentakoordiniertes Ni<sup>II</sup> vorliegt und daß im 1 : 2-Addukt **4** jeweils 2 Moleküle **1** durch eine 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]-octan-Brücke verbunden sind, während bei **5** sich lediglich eine Hexamethylen-tetramin-Molekel an **1** angelagert hat.

In beiden Fällen wäre das Ni<sup>II</sup> demnach tetragonal-pyramidal oder trigonal-bipyramidal von der Donatoratom-Gruppierung S<sub>4</sub>N umgeben.

Daß bei der Umsetzung von **1** mit 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan und Hexamethylenetetramin im Gegensatz zur Reaktion mit Pyrazin oder [4.4']Bipyridyl keine Koordinationspolymeren resultieren, führen wir auf die relativ große Raumerfüllung der käfigartigen Moleküle der beiden zuerst genannten Basen und auf ihre dadurch bedingte Wechselwirkung mit den Äthylgruppen des Dithiophosphinato-Liganden zurück.

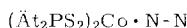
Modellbetrachtungen zufolge könnte sich nämlich nach der Bildung eines penta-koordinierten Adduks von z. B. quadratisch-pyramidaler Struktur eine derartige Konformation der Äthylgruppen einstellen, daß die Anlagerung einer weiteren Donatormoleköl aus räumlichen Gründen nicht mehr möglich ist.

### III. Addukte von Bis(diäthyldithiophosphinato)-kobalt(II) mit Pyrazin, [4.4']Bipyridyl und Hexamethylentetramin

Auch der tetraedrische Co<sup>II</sup>-Komplex **6** kann seine Koordinationsphäre erweitern. Mit Pyridin reagiert er nämlich zum oktaedrischen Bis(diäthyldithiophosphinato)-dipyridin-kobalt(II)<sup>2)</sup>. Mit Pyrazin und [4.4']Bipyridyl gibt **6** die dunkelgrünen kristallinen 1:1-Addukte **7** und **8**.



**6**



**7:** N-N = Pyrazin

**8:** N-N = [4.4']Bipyridyl

**9:** N-N = Hexamethylentetramin

Aufgrund ihrer Stöchiometrie und magnetischen Momente (**7**: 4.79 B. M. (292°K); **8** = 4.95 B. M. (301°K)) nehmen wir für **7** und **8** wie bei den analogen Ni<sup>II</sup>-Verbindungen eine Polymerenstruktur mit pseudooktaedrischem Co<sup>II</sup> an. Darüber hinaus stimmen ihre Elektronenspektren weitgehend mit dem des oktaedrischen Dipyridinadduks überein (vgl. Tab. 3).

Die Umsetzung von **6** mit einer äquimolaren Menge Hexamethylentetramin ergibt das blaue kristalline 1:1-Addukt **9**, dessen magnetisches Moment 4.68 B. M. (301°K) beträgt. Es liegt somit an der oberen Grenze der bei tetraedrischer und an der unteren Grenze der bei oktaedrischer Koordination von Co<sup>II</sup> zumeist gefundenen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte. Wir vermuten jedoch, daß in Analogie zur entsprechenden Ni<sup>II</sup>-Verbindung **5** auch in diesem Addukt das Metallion pentakoordiniert ist; denn auch im Falle der Komplexe CoL(NH<sub>3</sub>)X<sub>3</sub> (L = N-Methyl-1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]-octanium-Ion; X = Cl, Br) für die eine Pentakoordination angenommen wird, wurden  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte von 4.61 bzw. 4.73 B. M. gefunden<sup>7)</sup>. Das Remissionsspektrum von **9** zeigt eine breite strukturierte Bande relativ starker Absorption zwischen 670 und 560 nm.

<sup>7)</sup> V. L. Goedken, J. V. Quagliano und L. M. Vallarino, Inorg. Chem. **8**, 2331 (1969).

Tab. 3. Absorptionsbanden von **7** und **8** (aufgenommen in Remission, BaSO<sub>4</sub> als Standard und von Bis(diäthyldithiophosphinato)-dipyridin-kobalt(II)<sup>2)</sup>. (Schultern in Klammern)

|   | $\lambda$<br>(nm)                               | $\tilde{\nu}$<br>(cm <sup>-1</sup> )                                 |
|---|---|--|
| $(\text{At}_2\text{PS}_2)_2\text{Co} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$<br><b>7</b>    | 730—530<br>(620)<br>(578)<br>530—(400)          | 13 690—18 860<br>(16 150)<br>(17 300)<br>18 860—(25 000)             |
| $(\text{At}_2\text{PS}_2)_2\text{Co} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$<br><b>8</b> | 700—500<br>(628)<br>(585)<br>(545)<br>500—(430) | 14 280—20 000<br>(15 920)<br>(17 090)<br>(18 340)<br>20 000—(25 640) |
| $(\text{At}_2\text{PS}_2)_2\text{Co} \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$                | 1250<br>825<br>(570)—(620)                      | 8 000<br>12 110<br>(16 130)—(17 540)                                 |

#### IV. IR-Spektren

In Tab. 4 sind lediglich diejenigen Absorptionsbanden der Verbindungen **1**—**9** aufgeführt, die wir in erster Linie mit der antisymmetrischen ( $\nu_1$ ) und der symmetrischen ( $\nu_2$ ) P—S-Valenzschwingung in Zusammenhang bringen<sup>8)</sup>.

Tab. 4. Charakteristische IR-Banden der Komplexe **1**—**9**

|          | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_1 - \nu_2$ |
|----------|---------|---------|-----------------|
| <b>1</b> | 580     | 498     | 82              |
| <b>2</b> | 608     | 507     | 101             |
| <b>3</b> | 600     | 495     | 105             |
| <b>4</b> | 613     | 518     | 95              |
| <b>5</b> | 601     | 498     | 103             |
| <b>6</b> | 588     | 482     | 106             |
| <b>7</b> | 610     | 508     | 102             |
| <b>8</b> | 603     | 493     | 110             |
| <b>9</b> | 598     | 491     | 107             |

Ein Vergleich zeigt, daß in der Regel in den Addukten  $\Delta\nu$  ( $= \nu_1 - \nu_2$ ) größer ist, als in den Ausgangskomplexen **1** und **6** und daß  $\nu_1$  nach höheren Wellenzahlen hin verschoben ist. Dieser Befund ist möglicherweise auf eine Zunahme der P—S-Bindungsstärke und eine damit verbundene schwächere Metall-Schwefel-Bindung in den Addukten zurückzuführen<sup>8,9)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit sowie für die Gewährung eines Examensstipendiums an K. Diemert.

<sup>8)</sup> W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. **81**, 127 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 89 (1969).

<sup>9)</sup> M. Nanjo und T. Yamasaki, J. inorg. nuclear Chem. **32**, 2411 (1970).

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Schmelz- und Zersetzungspunkte sind nicht korrigiert und wurden in geschlossenen Röhrchen mittels eines Schmelzpunkt-Bestimmungsapparates der Firma Büchi bestimmt.

Die Absorptionsspektren<sup>\*)</sup> wurden mit Spektrometern des Typs Beckman DG-B und Zeiss PQM 2 aufgenommen. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der Gouy-Methode ermittelt, dem nach Pascal berechneten Diamagnetismus der Substanzen liegen die in l. c.<sup>10)</sup> aufgeführten Atomsuszeptibilitäten zugrunde.

*Bis(diäthylthiophosphinato)-pyrazin-nickel(II) (2):* 1.82 g (0.50 mMol) **1** und 0.42 g (0.52 mMol) Pyrazin werden unter gelindem Erwärmen in 60 ccm Chloroform gelöst. Zu der warmen Lösung wird sodann bis zur beginnenden Trübung Ligroin (30–50°) getropft. Beim Abkühlen scheiden sich gelbgrüne Kristalle ab, die abgesaugt, mit Ligroin (30–50°) gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.60 g (71%). Zers.-P. 180°.

$\text{NiC}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (445.3) Ber. Ni 13.05 P 13.91 S 28.80  
Gef. Ni 13.10 P 14.05 S 28.78

*Bis(diäthylthiophosphinato)-[4,4'-bipyridyl-nickel(II) (3):* 1.82 g (0.50 mMol) **1** und 0.97 g (0.50 mMol) [4,4'-Bipyridyl]-2-Wasser werden in einem Gemisch aus 150 ccm Ligroin (30–50°) und 200 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Komplex in gelbgrünen Würfeln ab, die abgesaugt, mit Ligroin (30–50°) gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 2.32 g (89%). Schmp. 221–226° (Zers.).

$\text{NiC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (521.3) Ber. Ni 11.26 P 11.88 S 24.60  
Gef. Ni 11.18 P 11.96 S 24.51

*Bis-[bis(diäthylthiophosphinato)-1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octan-nickel(II) (4):* Darstellung analog aus 1.82 g (0.50 mMol) **1** und 0.56 g (0.50 mMol) 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan. Die rotbraunen Kristalle werden aus Ligroin (50–70°) umkristallisiert. Ausb. 1.55 g (74%). Schmp. 168–170°.

$\text{Ni}_2\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{P}_4\text{S}_8$  (842.5) Ber. Ni 13.94 P 14.70 S 30.44  
Gef. Ni 13.92 P 14.36 S 30.33

*Bis(diäthylthiophosphinato)-hexamethylentetramin-nickel(II) (5):* Darstellung analog aus 1.82 g (0.50 mMol) **1** und 0.72 g (0.50 mMol) Hexamethylentetramin. Ausb. 2.28 g (91%) rotbraune Kristalle. Schmp. 134.5–135°.

$\text{NiC}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_4$  (505.4) Ber. Ni 11.61 P 12.26 S 25.40  
Gef. Ni 11.60 P 12.03 S 25.47

*Bis(diäthylthiophosphinato)-pyrazin-kobalt(II) (7):* 1.51 g (0.41 mMol) **6** und 0.41 g (0.51 mMol) Pyrazin werden in einem Gemisch aus 50 ccm Benzol und 30 ccm Ligroin (60–70°) in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Komplex in olivgrünen Kristallen ab, die abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.75 g (95%). Schmp. 158–162°.

$\text{CoC}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (445.4) Ber. Co 13.23 P 13.91 S 28.79  
Gef. Co 13.15 P 13.80 S 28.68

<sup>\*)</sup> Herrn Prof. Dr. H. Specker und Mitarbeitern danken wir herzlich für die Aufnahme einiger Remissionsspektren.

<sup>10)</sup> J. Lewis und R. G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publishers, New York 1960.

*Bis(diäthyldithiophosphinato)-[4,4'-bipyridyl-kobalt(II)] (8):* 1.50 g (0.41 mMol) **6** und 0.74 g (0.41 mMol) [4,4'-Bipyridyl-2 Wasser werden in 50 ccm Benzol gelöst. Der warmen Lösung wird bis zur beginnenden Trübung Ligroin (30–50°) zugesetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Komplex in grünen Kristallen ab, die abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.82 g (85%). Schmp. 162–164° (Zers.).

$\text{CoC}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_4$  (521.5) Ber. Co 11.30 P 11.88 S 24.59  
Gef. Co 11.23 P 11.75 S 24.56

*Bis(diäthyldithiophosphinato)-hexamethylentetramin-cobalt(II) (9):* 1.5 g (0.41 mMol) **6** und 0.58 g (0.41 mMol) Hexamethylentetramin werden in einem Gemisch aus Ligroin (100–125°) und Toluol (5:1) in der Wärme gelöst. Beim Abkühlen werden blaue Nadeln erhalten, die abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.63 g (78%). Schmp. 118–119°.

$\text{CoC}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_4$  (505.6) Ber. Co 11.65 P 12.25 S 25.37  
Gef. Co 11.61 P 12.14 S 25.42

Die Ni<sup>II</sup>- und Co<sup>II</sup>-Komplexe **2** und **3** bzw. **7** und **8** sind im Vergleich zu den Pyridinaddukten von **1** und **6**<sup>2)</sup> relativ beständig; denn an der Luft oder i. Vak. verändern sie sich innerhalb einiger Tage nicht merklich. Auch liegen ihre Schmelz- oder Zersetzungspunkte wesentlich höher. Von Wasser werden sie kaum benetzt, ihre Löslichkeit in Alkoholen und Ligroin ist gering, in Chlorkohlenwasserstoffen oder Aromaten lösen sie sich leicht unter weitgehender Dissoziation.

Die Komplexe **4**, **5** und **9** sind ebenfalls gut haltbar und weisen die gleichen Löslichkeiteigenschaften auf.

[187/71]