

Reaktionen fluorierter Alkyldithiophosphonsäuren mit metallorganischen Verbindungen

Reactions of Fluorinated Alkyldithiophosphonic Acids with Metal Organic Compounds

HERBERT W. ROESKY, MICHAEL DIETL

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.

und

A. H. NORBURY

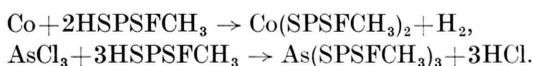
University of Technology, Loughborough, Leicestershire, Great Britain

(Z. Naturforsch. **28b**, 707–710 [1973]; eingegangen am 27. April 1973)

Fluorinated compounds, metal organic derivatives, phosphorus organic compounds, magnetic measurements, reflectance spectra

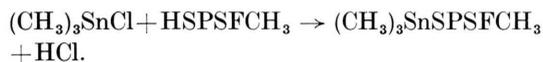
The preparation of $(\text{CH}_3)_3\text{SnSPSFC}_2\text{H}_5$, $\text{Pb}(\text{SPSFCH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{SPSFC}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{CH}_3\text{HgSPSFCH}_3$ is described. On the basis of NMR the structure was formulated as $(\text{CH}_3)_3\text{Sn} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{S} \end{matrix} \begin{matrix} \text{F} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. All the complexes are colourless and monomeric in solution. The magnetic and reflectance spectra of $\text{Cr}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Mn}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Co}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ni}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{Ni}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_2$ are reported and interpreted.

Metallkomplexe mit Dithiophosphonsäuren werden seit vielen Jahren untersucht. Zusammenfassend berichteten hierüber KUCHEN und HERTEL¹. Die Untersuchungen an fluorhaltigen Komplexen setzten ein, nachdem Darstellungen für die Säuren bekannt waren²⁻⁶. Die Säuren können dabei sowohl mit Metallen als auch mit Metallhalogeniden reagieren^{7,8}:



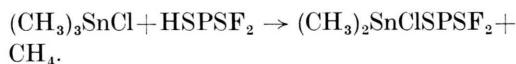
Die Reaktionsprodukte sind teilweise intensiv gefärbt und verhältnismäßig flüchtig⁹⁻¹¹.

In dieser Abhandlung interessieren uns Reaktionen der Säuren mit metallorganischen Derivaten. Wir hatten kürzlich beobachtet, daß Trimethylzinnchlorid mit CH_3PSFSH unter Chlorwasserstoffabspaltung reagiert¹²:

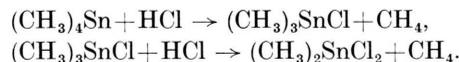


MCKENNON und LUSTIG¹³ stellten fest, daß die

Reaktion mit HSPSF_2 im geschlossenen System unter Methanabspaltung verläuft.



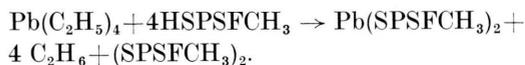
Diese Umsetzung ist vergleichbar mit der Spaltung der Zinn-Kohlenstoff-Bindung von Zinntetraalkylen mit Halogenwasserstoffen¹⁴:



In diesem Zusammenhang war es von Interesse, ob Tetraalkyle der 4. Hauptgruppe oder Quecksilberdimethyl mit den Säuren unter Abspaltung des entsprechenden Kohlenwasserstoffs reagieren. Bei der Umsetzung mit den Tetraalkylen der 4. Hauptgruppe konnten wir hinsichtlich der Reaktivität feststellen, daß Silicium- und Germaniumtetramethyl bis 80 °C nicht reagieren. Dies ist auf die Stärke der Metall-Kohlenstoff-Bindung und ihre noch nicht sehr stark ausgeprägte Polarität zurückzuführen. Erst Tetramethylzinn spaltet ein Mol Methan ab. Es war zu erwarten, daß die entsprechenden Bleiverbindungen thermisch und chemisch am wenigsten stabil sind. Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbSPSFCH}_3$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Anorganisch-Chem. Institut I der Universität, D-6000 Frankfurt, Niederurseler Hang.

Pb(PSFCH₃)₂ konnten wir nicht isolieren. Es entstehen Bleiverbindungen mit der formalen Oxidationsstufe +2 und die Reaktionen verlaufen nach folgender Gleichung:

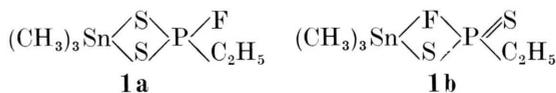


Mit Quecksilberdimethyl entsteht die monosubstituierte Verbindung CH₃Hg(PSFCH₃). Die Verbindungen 1–4 sind löslich in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und bilden farblose Kristalle. (CH₃)₃SnSPSFCH₂H₅ ist bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit.

Tab. I. Fluorhaltige Metallkomplexe von Dithiophosphonsäuren.

Verbindung	Sdp./Torr (Schmp.)	Ausbeute [%]
1 (CH ₃) ₃ SnSPSFCH ₂ H ₅	68 °C/0,01	100
2 Pb(PSFCH ₃) ₂	(134 °C)	100
3 Pb(PSFCH ₂ H ₅) ₂	(126 °C)	100
4 CH ₃ HgSPSFCH ₃	(59 °C)	100

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergeben einen monomeren Aufbau im flüssigen Zustand. Anhand der ¹H- und ¹⁹F-KMR-Spektren können wir zwischen den zwei möglichen Strukturen unterscheiden



Im ¹⁹F-KMR-Spektrum finden wir keine Kopplung der Zinnisotope mit dem Fluoratom und auch keine Wechselwirkung mit den Methylprotonen am Zinn. Im ¹H-KMR-Spektrum werden die Protonen der Methylgruppen am Metall durch den Liganden in nichtbeobachtbarer Weise beeinflusst, so daß wir **1a** als mögliche Struktur vorschlagen.

Die IR-Spektren im NaCl- und KBr-Bereich ergeben keine merklichen Unterschiede zu den Ausgangsverbindungen mit Ausnahme der SH-Valenzschwingung, die in den Reaktionsprodukten nicht mehr auftritt.

Die von uns früher dargestellten Übergangsmetallkomplexe der gleichen Säuren haben wir durch magnetische Messungen und Reflektionsspektren näher charakterisiert⁷. Für Cr(S₂PFCH₃)₃ erhält man ein magnetisches Moment von 3,86 B.M. Dieser Wert ist nahe demjenigen, den man für einen okta-

edrischen d³-Komplex erwarten sollte¹⁵. Das Reflektionsspektrum kann ähnlich interpretiert werden

$$\begin{array}{ll} {}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) & (=10 Dq) \quad 14080 \text{ cm}^{-1}, \\ {}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) & \quad \quad \quad 18860 \text{ cm}^{-1}. \end{array}$$

Unter Verwendung von TANABE-SUGANO Diagrammen erhält man für $Dq=1408 \text{ cm}^{-1}$ und $B=476 \text{ cm}^{-1}$. Für das freie Cr³⁺ beträgt $B=1030 \text{ cm}^{-1}$. Man berechnet daraus einen β -Wert von 0,46. Dieser Wert ist niedrig, aber ähnlich im Vergleich mit anderen CrS₆-Komplexen^{10,16}. Das läßt auf eine starke kovalente Cr-S-Bindung schließen.

Mn(S₂PFC₂H₅)₂

Das magnetische Moment beträgt 5,44 B.M. und ist nur wenig kleiner als der reine Spinwert von 5,92 B.M., aber im Erwartungsbereich für einen oktaedrischen Komplex^{10,11,16}. Im Reflektionsspektrum wird nur ein d-d-Übergang beobachtet, bevor eine starke charge-transfer Bande erscheint. Dieser d-d Übergang bei 17860 cm⁻¹ ist geringfügig niedriger, als er sonst für Mn²⁺ beobachtet wird. Jedoch die Stärke ist von vergleichbarer Größenordnung, so daß wir diese Bande einem ⁴T_{1g}(G) ← ⁶A_{1g} Übergang in einem oktaedrischen Feld zuordnen.

Co(S₂PFCH₃)₂

Das magnetische Moment mit 4,32 B.M. liegt näher zu dem erwarteten A als zu dem T Grundterm¹⁵. Es kann daher vermutet werden, daß Co²⁺ eine tetraedrische und keine oktaedrische Umgebung hat. Im Reflektionsspektrum beobachtet man bei 5714 cm⁻¹ einen relativ starken Peak. Schwächere Banden findet man in diesem Bereich für sämtliche Komplexe. Sie entstehen durch Oberschwingungen. Den relativ starken Peak bei 5714 cm⁻¹ ordnen wir einem ⁴T_{1g}(F) ← ⁴A_{2g} Übergang und bei 14710 cm⁻¹ einem ⁴T_{1g}(P) ← ⁴A_{2g} Übergang zu. Verwenden wir diese Zuordnung und benutzen das Verfahren von BILLING und UNDERHILL¹⁷, so erhalten wir für $Dq=3290 \text{ cm}^{-1}$ und $B=704 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte stimmen recht gut überein mit anderen Ergebnissen für Co²⁺ mit tetraedrischer Umgebung. Nimmt man jedoch oktaedrische Anordnung an, so erhält man $10 Dq=3100 \text{ cm}^{-1}$ und $B=839 \text{ cm}^{-1}$. Der erste Wert ist für einen oktaedrischen Komplex viel zu klein, während B richtig sein könnte. Führt man die Messungen in Aceton aus, so erhält man Banden, die für oktaedrische Umgebung sprechen. Wahrscheinlich

koordiniert sich das Aceton um das Co^{2+} und erhöht die Koordinationszahl von vier auf sechs.



Die sehr kleinen paramagnetischen Suszeptibilitäten lassen auf eine low-spin quadratisch planare Anordnung schließen^{10,19}. Nach GRAY und BALLHAUSEN¹⁸ kann man die Banden bei 14180 und 14080 cm^{-1} d-d Übergängen der Art $xy \leftarrow x^2-y^2$ zuordnen, von denen Δ 16980 und 16880 cm^{-1} ist. Dabei wird angenommen, daß $10F = 800 \text{ cm}^{-1}$ ist.

Diese Werte gestatten es, die Liganden zwischen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2^-$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$ einzuordnen^{11,20}. Dies stimmt mit der Vorhersage von JØRGENSEN²¹ überein, daß der Charakter der einsamen Elektronenpaare des Liganden abhängig ist von der Möglichkeit, π -Bindungen innerhalb des Liganden auszubilden. Die Kristallfeldaufspaltung wird dabei entsprechend modifiziert.

Tab. II. Magnetische Suszeptibilitäten.

Verbindung	X_M	X_{Ion}	μ
$\text{Cr}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_3$	$5,499 \cdot 10^{-3}$	$0,5745 \cdot 10^{-2}$	3,86
$\text{Mn}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_2$	$12,35 \cdot 10^{-3}$	$1,254 \cdot 10^{-2}$	5,44
$\text{Co}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_2$	$7,736 \cdot 10^{-3}$	$0,7904 \cdot 10^{-2}$	4,32
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_2$	$-29,9 \cdot 10^{-6}$	$138,1 \cdot 10^{-6}$	—
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_2$	$18,1 \cdot 10^{-6}$	$209 \cdot 10^{-6}$	—

Tab. III. Reflektionsspektren.

Verbindung	λ [m μ]	ν [cm^{-1}]
$\text{Cr}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_3$	2285	4376
	1950	5128
	1730	5780
	710	14080
	530	18870
$\text{Mn}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_2$	2285	4376
	1955	5115
	1735	5764
	1445	6920
	1165	8584
560 sh	17860	
$\text{Co}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_2$	1750 s	5714
	680	14710
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{PFCH}_3)_2$	2305	4337
	1700	5882
	705	14180
	320	31250
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{PFC}_2\text{H}_5)_2$	2345	4280
	1730	5780
	710	14080

Experimentelles

Alle Versuche werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft durchgeführt. Lösungsmittel, Geräte und verwendete Substanzen wurden vorher sorgfältig getrocknet. Die IR-Spektren haben wir in kapillarer Schichtdicke oder als KBr-Pastillen mit dem Gerät 457 von Perkin Elmer aufgenommen. Die KMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56/60 von Varian vermessen. Für ^{19}F -KMR-Untersuchungen diente CFCl_3 und für die ^1H -KMR-Spektren $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als äußerer Standard. CH_2Cl_2 wurde als Lösungsmittel für die Festkörper verwendet. Mit dem Beckman DK2A Spektrophotometer wurden die Reflektionsspektren aufgenommen und die magnetischen Messungen nach der GOUY-Methode²² an Festkörpern ausgeführt.

$(\text{CH}_3)_3\text{SnSPSFC}_2\text{H}_5$ (1)

Zu 8,95 g (0,05 Mol) in 200 ml CCl_4 gelöstem $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ gibt man in einem 500-ccm-Einhalskolben 7,2 g (0,05 Mol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{PSFSH}$. Man kocht ca. 5 Std. am Rückfluß, bis die Methanabspaltung vollständig ist. Das Lösungsmittel zieht man in eine Kondensationsfalle im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand wird bei 0,01 Torr destilliert. Ausbeute 14 g.



Ber. C 19,56 H 4,60 F 6,19,

Gef. C 19,6 H 4,51 F 6,1.

IR: 2980st, 2940st, 2910st, 1460st, 1400st,
1078st, 1009st, 810sst, 795sst, 764sst,
740sst, 666sst, 640sst, 544sst, 500sst
 cm^{-1} .

^1H -NMR: $\delta_{(\text{CH}_3)_3\text{Sn}} = -1,13$ ppm „Quintett“,
 $\delta_{\text{CH}_3} = -1,6$ ppm zwei Triplets,
 $\delta_{\text{CH}_2} = -2,62$ ppm Multiplett.

$J_{\text{H-117Sn}} = 56,5$ Hz; $J_{\text{H-119Sn}} = 59,5$ Hz,

$J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $J_{\text{CH}_3-\text{P}} = 25$ Hz,

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = 43,9$ ppm zwei Triplets,

$J_{\text{F-P}} = 1070$ Hz, $J_{\text{F-H}} = 4,6$ Hz.

$\text{Pb}(\text{SPSFCH}_3)_2$ (2)

8,1 g (0,025 Mol) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ werden in einem 500 ml Einhalskolben in CH_2Cl_2 gelöst. Dazu werden 13 g (0,1 Mol) CH_3PSFSH getropft. Zur Vervollständigung der Äthanabspaltung wird noch mehrere Stunden am Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel und flüchtige Produkte werden abgezogen. Der Rückstand wird im Vakuum getrocknet und aus CCl_4 umkristallisiert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ und beträgt 10 g.



Molgewicht osmometrisch in CHCl_3 464

Ber. C 5,16 H 1,30 F 8,16,

Gef. C 5,28 H 1,3 F 8,4.

IR: 2990s, 2910s, 1398st, 1298st, 904sst,
886sst, 815sst, 767sst, 622sst, 520sst,
344sst, 319st, 288st. cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{H}} = -2,0$ ppm zwei Dubletts,
 $J_{\text{H-F}} = 7,1$ Hz, $J_{\text{H-P}} = 4,1$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{F}} = 34,4$ ppm zwei Quartetts,
 $J_{\text{F-P}} = 1080$ Hz.

Pb(SPSFC₂H₅)₂ (3)

Die Darstellung ist analog 2. Man läßt 8,1 g (0,025 Mol) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ mit 14,4 g (0,1 Mol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-PSFSH}$ reagieren. Die Ausbeute beträgt 11 g.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_2\text{P}_2\text{PbS}_4$ (493,51)

Ber. C 9,74 H 2,04 F 7,70,

Gef. C 9,9 H 2,1 F 7,6.

IR: 2980s, 2940s, 1456st, 1398st, 1380s,
 1032st, 1010st, 804sst, 759st, 748sst,
 716st, 643sst, 627st, 528st, 510st,
 392s, 332st, 319st, 290st cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3} = -1,35$ ppm zwei Triplets,
 $\delta_{\text{CH}_2} = -2,35$ ppm Multiplett,

$J_{\text{H-H}} = 6,5$ Hz, $J_{\text{CH}_3\text{-P}} = 25$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{F}} = 43,8$ ppm zwei Triplets,
 $J_{\text{F-P}} = 1085$ Hz, $J_{\text{F-H}} = 5,6$ Hz.

CH₃Hg(SPSFC₂H₅) (4)

Die Darstellung ist analog 2. Man läßt 23,1 g (0,1 Mol) $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ mit 13 g (0,1 Mol) CH_3PSFSH reagieren. Das in CH_2Cl_2 sehr gut lösliche 4 fällt nach dem Abziehen des Lösungsmittels in glänzenden Kristallen an. Ausbeute 30 g.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{FHgPS}_2$ (344,76)

Molgewicht osmometrisch in CHCl_3 348

Ber. C 6,97 H 1,75 F 5,51 P 8,98 S 18,60,
 Gef. C 7,0 H 1,7 F 5,4 P 9,0 S 18,5.

IR: 3000s, 2920st, 1400sst, 1298sst, 1195st,
 904sst, 892sst, 809sst, 770sst, 632sst,
 542st, 509sst, 359st, 336st, 290st
 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3\text{-Hg}} = -1,33$ ppm,
 $\delta_{\text{CH}_3\text{-P}} = -4,13$ ppm zwei Dubletts,

$J_{\text{H-P}} = 14,2$ Hz, $J_{\text{H-F}} = 6,9$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{F}} = 33,9$ ppm zwei Quartetts,
 $J_{\text{F-P}} = 1085$ Hz.

- ¹ W. KUCHEN u. H. HERTEL, *Angew. Chem.* **81**, 127 [1969].
- ² H. W. ROESKY, U.S. Patent Nr. 3397967 [1968].
- ³ H. W. ROESKY, *Chem. Ber.* **101**, 3679 [1968].
- ⁴ T. L. CHARLTON u. R. G. CAVELL, *Inorg. Chem.* **8**, 281 [1969].
- ⁵ R. W. MITCHELL, M. LUSTIG, F. A. HARTMAN, J. K. RUFF u. J. A. MERRITT, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6329 [1968].
- ⁶ H. W. ROESKY, F. N. TEBBE u. E. L. MUETTERTIES, *Inorg. Chem.* **9**, 831 [1970].
- ⁷ H. W. ROESKY, *Angew. Chem.* **80**, 844 [1968].
- ⁸ H. W. ROESKY u. M. DIETL, *Z. anorg. allg. Chem.* **376**, 230 [1970].
- ⁹ F. N. TEBBE, H. W. ROESKY, W. C. RHODE u. E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 3578 [1968].
- ¹⁰ F. N. TEBBE u. E. L. MUETTERTIES, *Inorg. Chem.* **9**, 629 [1970].
- ¹¹ R. G. CAVELL, E. D. DAY, W. BYERS u. P. M. WATKINS, *Inorg. Chem.* **11**, 1759 [1972].
- ¹² H. W. ROESKY u. H. WIEZER, *Chem. Ber.* **104**, 2258 [1971].
- ¹³ D. W. MCKENNON u. M. LUSTIG, *Inorg. Chem.* **10**, 406 [1971].
- ¹⁴ I. RUIDISCH, H. SCHMIDBAUR u. H. SCHUMANN, *Halogen Chemistry*, Herausg. V. Gutmann, Academic Press, Vol. 2, S. 270, London, New York 1967.
- ¹⁵ B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, New York 1966.
- ¹⁶ A. P. B. LEVER, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1968.
- ¹⁷ D. E. BILLING u. A. E. UNDERHILL, *Nature [London]* **210**, 834 [1966].
- ¹⁸ H. B. CRAY u. C. J. BALLHAUSEN, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 260 [1963].
- ¹⁹ R. G. CAVELL, W. BYERS, E. D. DAY u. P. M. WATKINS, *Inorg. Chem.* **11**, 1598 [1972].
- ²⁰ C. K. JØRGENSEN, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **2**, 65 [1968].
- ²¹ C. K. JØRGENSEN, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 1571 [1962].
- ²² R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 331.