

Wilhelm Kuchen und Arnhard Rohrbeck

Metallkomplexe der Phosphinsäuren, IX¹⁾

Ligandenfeldparameter von Chrom(III)-dithiophosphinato-Komplexen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 6. September 1971)

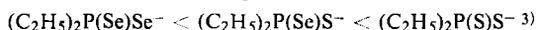
Die Ligandenfeldparameter und μ_{eff} -Werte von Chrom(III)-dithiophosphinato-Komplexen $[\text{RR}'\text{P}(\text{S})_3]\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = t\text{-C}_4\text{H}_9$) wurden ermittelt. Die Ergebnisse lassen keinen merklichen Einfluß der Substituenten R auf die Δ - und β -Werte innerhalb dieser Reihe erkennen.

Metal Complexes of Phosphinic Acids, IX¹⁾

Ligand Field Parameters of Chromium(III) Dithiophosphinates

The ligand field parameters and μ_{eff} -values of chromium(III)dithiophosphinates $[\text{RR}'\text{P}(\text{S})_3]\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}' = t\text{-C}_4\text{H}_9$) were determined. The results show that within these series Δ - and β -values are not markedly influenced by the substituents R.

Kürzlich berichteten wir über elektronenspektroskopische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen von Thio- und Selenophosphinsäuren des Typs $[\text{R}_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_3\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$). Hierbei hatte sich ein deutlicher Einfluß der Chalkogenatome auf die Ligandenfeldparameter Δ und β gezeigt, so daß folgende spektroskopische bzw. nephelauxetische Reihenfolge resultierte:



Um festzustellen, ob und in welchem Sinne auch die Substituenten R die Ligandenfeldparameter in diesen Komplexen zu beeinflussen vermögen, synthetisierten wir eine Serie von Komplexen $[\text{RR}'\text{P}(\text{S})_3]\text{Cr}$, deren Elektronenspektren wir sodann untersuchten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgte durch Umsetzung von $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit den freien Dithiophosphinsäuren $\text{RR}'\text{P}(\text{S})\text{SH}$ oder deren Natriumsalzen in organischen Lösungsmitteln. Zur Gewinnung des Pentyl- und tert.-Butylkomplexes mußten zuvor die Komplexbildner $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SNa}$ synthetisiert werden.

¹⁾ VIII. Mittel.: K. Diemert und W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 2592 (1971).

²⁾ Teil der Dissertation A. Rohrbeck, Univ. Düsseldorf 1970.

³⁾ H. Hertel und W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 1735 (1971).

Elektronenspektroskopische Untersuchungen

Die Analyse des Elektronenspektrums von $[(C_2H_5)_2P(S)S]_3Cr$ wurde bereits ausführlich von uns beschrieben³⁾. Die Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Chrom(III)-Komplexe erwiesen sich nach Lage und Struktur der Absorptionsbanden als weitgehend identisch mit dem Spektrum des Diäthylthiophosphinato-Komplexes. Die Ermittlung der Ligandenfeldparameter erfolgte analog.

In allen Spektren, ausgenommen das der Di-tert.-butylverbindung, tritt die Interkombinationsbande J_1 ($4A_{2g} \rightarrow 2E_g$) als schwache Schulter der ersten spinerlaubten Bande ν_1 ($4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$) auf. Aus ihrer Energie ergibt sich nach

$$E_{J_1} = 9 B_{55} + 3 C - \frac{50 B^2}{\Delta} 55$$

mit $C = 4 B_{55}$ der Elektronenabstoßungsparameter B_{55} und damit $\beta_{55} = B_{55}/B_0$ ⁴⁾.

Da J_1 in den Spektren der hier untersuchten Komplexe praktisch konstant bei 13000–13100/cm liegt, erhält man für sie $B_{55} = 710/cm$ und $\beta_{55} = 0.77$. Die Δ -, B_{35} - und β_{35} -Werte sind zusammen mit den magnetischen Momenten μ_{eff} , die erwartungsgemäß dem reinen Spinwert von 3.87 B. M. entsprechen, in der Tabelle aufgeführt.

Δ -, B_{35} -, β_{35} - und μ_{eff} -Werte von Tris(dithiophosphinato)-chrom(III)-Komplexen (ν_1 , ν_2 und B_{35} in cm^{-1})

$[RR'P(S)S]_3Cr$ R = R' =	ν_1 (= Δ)	ν_2	B_{35}	β_{35}	μ_{eff} [B. M.]	(°K)
CH ₃	13650	18210	435	0.47	3.90	(294)
C ₂ H ₅	13450	18080	444	0.48	3.88	(294)
C ₃ H ₇	13450	18110	448	0.49	3.90	(293)
i-C ₃ H ₇	13320	17920	442	0.48	3.88	(294)
C ₄ H ₉	13455	18110	447	0.49	3.94	(293)
t-C ₄ H ₉	12840	17460	448	0.49	3.89	(291)
C ₅ H ₁₁	13460	18100	445	0.49	3.93	(293.5)
C ₆ H ₅	13500	17930	420	0.46	3.96	(293)
R = C ₆ H ₅ , R' = t-C ₄ H ₉	13500	18000	429	0.47	3.92	(294)

Ein Vergleich der Δ - und β_{35} -Werte zeigt, daß auch diese weitgehend konstant sind. Ein nennenswerter Einfluß der Substituenten R auf diese Parameter ist in der hier untersuchten Ligandenreihe somit nicht feststellbar, sieht man von dem relativ niedrigen B_{35} -Wert der Phenylverbindung und den etwas kleineren Δ -Werten der Isopropyl- bzw. tert.-Butylverbindung mit ihren elektronenziehenden bzw. sperrigen Substituenten einmal ab. Aufgrund ihrer sehr niedrigen Ligandenfeldstärke, nach der sie am Anfang der spektrochemischen Serie einzuordnen sind, können die Anionen $R_2P(S)S^-$ als kräftige π -Elektronendonatoren aufgefaßt werden. Durch Kombination gefüllter Ligand- t_{2g} -Orbitale mit den Metall- t_{2g} -Orbitalen, die in oktaedrischen Komplexen π -Symmetrie haben, werden letztere teilweise antibindend. Als Folge dieses π -Bindungstyps resultieren niedrige Δ -Werte, entsprechend der Energiedifferenz zwischen den Molekülorbitalen $t_{2g}(\pi^*)$ und $e_g(\sigma^*)$.

⁴⁾ Vgl. hierzu: ^{4a)} A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publ. Comp., New York 1968; ^{4b)} L. S. Forster, Transition Metal Chemistry 5, 1 (1969), Marcel Dekker Inc., New York, und die dort zitierte Literatur.

Weiterhin sollte beim Vorliegen einer π -Bindung zwischen Metall und Ligand neben dem CFC-Mechanismus auch ein SRC-Effekt⁵⁾ zur Verminderung der Elektronenabstoßung in den t_{2g} -Orbitalen beitragen, so daß sich für die Komplexe β_{55} -Werte ergeben, die deutlich <1 sind. Dies ist bei den Chrom(III)-dithiophosphinato-Komplexen auch der Fall.

Die wesentlich niedrigeren β_{35} -Werte, die beim Vergleich mit denen anderer Chrom(III)-Komplexe ebenfalls einen ausgeprägten nephelauxetischen Effekt der Liganden $R_2P(S)S^-$ anzeigen, lassen auf eine erhebliche Delokalisation der $e_g(\sigma^*)$ -Elektronen und damit auch auf relativ starke σ -Bindungen zwischen Metall und Ligand schließen.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine kürzlich erschienene Arbeit verwiesen, in der ähnliche Untersuchungen an substituierten Tris(1.3-diketonato)-chrom(III)-Komplexen durchgeführt wurden. Auch dort waren die Δ -Werte im wesentlichen konstant, während eine beobachtete Variation der β -Werte mit induktiven und Resonanzeffekten des Chelatringes und seiner 1.3-Substituenten in Zusammenhang gebracht werden konnte⁶⁾.

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

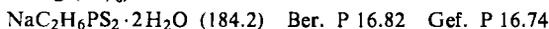
Beschreibung der Versuche

Hinsichtlich der Messungen gelten die gleichen Vorbemerkungen wie in I. c.³⁾.

1. Herstellung der Komplexbildner

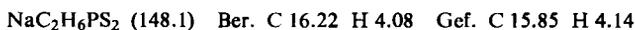
Natriumdithiophosphinat-dihydrat

a) *Aus Tetramethyldiphosphindisulfid, Natriumsulfid und Schwefel*⁷⁾: Eine Mischung aus 44 g (0.24 Mol) *Tetramethyldiphosphindisulfid*⁸⁾, 57.5 g (0.24 Mol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 7.7 g (0.24 g-Atom) *Schwefel* wird in einem Kolben mit absteigendem Kühler unter Rühren zunächst während 1 Stde. auf 120° erwärmt. Sodann steigert man während 0.5 Stdn. die Temp. auf ca. 220° und beläßt während 20 Min. bei dieser Temperatur. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit siedendem Isopropylalkohol extrahiert und der Extrakt mit Aktivkohle geklärt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Rohprodukt aus, das mit einer weiteren Fraktion, die beim Einengen des Filtrats anfällt, in wenig Wasser gelöst wird. Es wird filtriert, das klare Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Isopropylalkohol/Dioxan (5 : 1) nach Zusatz von 5 ccm Wasser mehrfach umkristallisiert. Farblose, leicht in Wasser lösliche Nadeln, Schmp. 167–169°. Ausb. 22.5 g (27%).



Säureäquivalentgewicht nach Kationenaustausch: Ber. 126.1 Gef. 125.7

Das *Dihydrat* läßt sich i. Vak. bei 100° während 2 Stdn. über P_4O_{10} zu einem hygroscopischen farblosen Pulver entwässern. Gewichtsverlust: Ber. 19.6%, Gef. 19.9%.



b) *Aus Dimethylphosphinsulfid*: Eine Mischung aus 9.8 g (0.1 Mol) *Dimethylphosphinsulfid*⁸⁾, 13.3 g (0.05 Mol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 3.2 g (0.1 g-Atom) *Schwefel* in 200 ccm Äther wird zunächst bei Raumtemp., nach Abklingen der exothermen Reaktion unter gelindem

⁵⁾ C. K. Jørgensen, *Progress in Inorganic Chemistry* **4**, 73 (1962).

⁶⁾ A. M. Fatta und R. L. Lintvedt, *Inorg. Chem.* **10**, 478 (1971).

⁷⁾ Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von W. Kuchen und H. Meier.

⁸⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), IV. Aufl., Bd. XII/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

Erwärmen während insgesamt 2 Stdn. kräftig gerührt. Nach Abdampfen des Äthers kristallisiert man den Rückstand aus Isopropylalkohol/Wasser (5:1) mehrfach um. Ausb. 13.5 g (69%).

Natriumdipentylthiophosphinat: Darstellung analog 1a) durch langsames Erwärmen von 41 g (0.1 Mol) *Tetrapentylthiophosphindisulfid*⁹⁾, 3.2 g (0.1 g-Atom) *Schwefel* und 24 g (0.1 Mol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ auf 160°, einstündiges Erhitzen der Schmelze auf 190°, Lösen in heißem Dioxan und Klären mit Aktivkohle. Nach Abdampfen des Lösungsmittels, Lösen des Rückstandes in Wasser, Abfiltrieren ungelöster Ausgangsprodukte, Eindampfen des Filtrats und Trocknen des Rückstandes i. Vak. über P_4O_{10} bis zur Gewichtskonstanz, Ausb. ca. 45% wachsartige Substanz, die ohne weitere Charakterisierung zur Darstellung des Chrom(III)-Komplexes verwendet wurde. Die Konstitution des Komplexbildners ergab sich aus der Zusammensetzung dieses und einiger Komplexe mit anderen Metallen.

Natriumdi-tert.-butylthiophosphinat: Die Darstellung dieses Komplexbildners bereitet erhebliche Schwierigkeiten und gelang nur in kleiner Menge auf folgendem Wege: 10.5 g (72 mMol) $(t-C_4H_9)_2PH^{10)}$ werden mit 4.5 g (140 mg-Atom) *Schwefel* während 3 Stdn. in 200 ccm Benzol zum Sieden des Lösungsmittels erwärmt. Sodann gibt man ca. 50 ccm konz. *Natronlauge* hinzu und erhitzt unter kräftigem Rühren während weiterer 24 Stdn. Beim Abkühlen scheiden sich an der Phasengrenzfläche feine farblose Nadeln ab (ca. 1.5 g), die nach Trocknen über P_4O_{10} durch Überführung in Komplexe des Chroms(III) und anderer Metalle identifiziert wurden.

2. Darstellung der Chrom(III)-Komplexe

*Tris(dimethylthiophosphinato)-chrom(III)*¹¹⁾: 3.0 g (16 mMol) $(CH_3)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ und 1.45 g (5.5 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ werden in 100 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran während 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die dunkelblaue Lösung filtriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Dunkelblaue Nadeln, 1.85 g (80%). Sintern unter allmählicher Zersetzung ab 235–240°.

$CrC_6H_{18}P_3S_6$ (427.5) Ber. Cr 12.17 P 21.75 S 45.00
Gef. Cr 12.05 P 21.45 S 44.60
Mol.-Gew. 425 (osmometr. in Dioxan)

Analog dargestellt wurden:

Tris(dipropylthiophosphinato)-chrom(III) aus $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3H_2O$ ¹²⁾ in Isopropylalkohol. Ausb. 44%, blauviolette Nadeln aus Isopropylalkohol. Schmp. 200–201°.

$CrC_{18}H_{42}P_3S_6$ (595.8) Ber. Cr 8.73 P 15.59 S 32.29
Gef. Cr 8.72 P 15.53 S 32.29
Mol.-Gew. 593 (osmometr. in Chloroform)

Tris(dibutylthiophosphinato)-chrom(III) aus $(C_4H_9)_2P(S)SNa$ ¹³⁾ in Isopropylalkohol. Ausb. 55%, blauviolette schuppenförmige Kristalle aus Isopropylalkohol. Schmp. 96°.

$CrC_{24}H_{54}P_3S_6$ (680.0) Ber. Cr 7.65 P 13.66 S 28.29
Gef. Cr 7.54 P 13.46 S 28.27
Mol.-Gew. 676 (osmometr. in Chloroform)

9) *W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg und J. Metten*, Liebigs Ann. Chem. **652**, 28 (1962).

10) *H. Hoffmann und P. Schellenbeck*, Chem. Ber. **99**, 1134 (1966).

11) Nach bisher unveröffentlichten Versuchen von *W. Kuchen, H. Hertel und K. Diemert*.

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

13) *W. Kuchen und H. Mayatepek*, Chem. Ber. **101**, 3454 (1968).

Tris(dipentylidithiophosphinato)-chrom(III) aus $(C_5H_{11})_2P(S)SNa$ in Isopropylalkohol. Ausb. 33.4%, wachstartige violette Blättchen aus Isopropylalkohol/Wasser. Schmp. 46.5°.

$CrC_{30}H_{66}P_3S_6$ (764.1) Ber. Cr 6.81 P 12.16 S 25.18
Gef. Cr 6.78 P 12.17 S 25.10
Mol.-Gew. 762 (osmometr. in Dioxan)

Tris(diisopropylidithiophosphinato)-chrom(III): Eine Lösung von 11.05 g (60 mMol) *Diisopropylidithiophosphinsäure*¹⁴⁾ in 100 ccm Isopropylalkohol wird zum Sieden erwärmt und tropfenweise mit einer Lösung von 5.4 g (20 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in Isopropylalkohol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stde. erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert ein Teil des entstandenen Komplexes aus, ein weiterer wird durch Zugabe von Aceton/Wasser ausgefällt. Beide Fraktionen werden sodann aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 8.2 g (68%) violette Nadeln, Schmp. 152°.

$CrC_{18}H_{42}P_3S_6$ (595.8) Ber. Cr 8.73 P 15.59 S 32.29
Gef. Cr 8.68 P 15.52 S 32.24
Mol.-Gew. 604 (osmometr. in Chloroform)

Tris(diphenylidithiophosphinato)-chrom(III): 4.5 g (18 mMol) $(C_6H_5)_2P(S)SH$ ¹⁵⁾ in 100 ccm Isopropylalkohol werden in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 2.7 g (10.1 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ in 150 ccm Isopropylalkohol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. erwärmt. Hierbei scheiden sich dunkelblaue Kristalle ab, die zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsprodukts mehrere Stdn. mit heißem Isopropylalkohol extrahiert und dann aus Decalin umkristallisiert werden. Ausb. 2.5 g (52%), bezogen auf die eingesetzte Säure. Dunkelblaue Kristalle, Schmp. 281–284° (Zers.).

$CrC_{36}H_{30}P_3S_6$ (799.9) Ber. Cr 6.50 P 11.62 S 24.05
Gef. Cr 6.48 P 11.48 S 24.01
Mol.-Gew. 798 (osmometr. in Benzol)

Tris(tert.-butylphenylidithiophosphinato)-chrom(III): Die Lösung der aus 23.1 g (0.14 Mol) $t-C_4H_9(C_6H_5)PH$ und 9.0 g (0.28 g-Atom) Schwefel in 200 ccm Ligroin (30–50°) erhaltenen *tert.-Butylphenylidithiophosphinsäure*¹⁰⁾ wird mit ca. 4 g festem $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ und 10 ccm Isopropylalkohol versetzt und während 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Sodann wird die entstandene blauviolette Lösung zur Entfernung des überschüssigen Chrom(III)-chlorids mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand digeriert man zunächst während 0.5 Stdn. mit verd. warmer Natronlauge und kristallisiert die hierbei erhaltene violette zähflüssige Masse aus Isopropylalkohol. Ausb. 6.0 g (17%), bezogen auf das eingesetzte Phosphin. Violette Nadeln, Schmp. 236°.

$CrC_{30}H_{42}P_3S_6$ (739.9) Ber. Cr 7.03 P 12.56 S 26.00
Gef. Cr 7.01 P 12.49 S 25.98
Mol.-Gew. 739 (osmometr. in Chloroform)

Tris(di-tert.-butylidithiophosphinato)-chrom(III): Äquimolare Mengen von $(t-C_4H_9)_2P(S)SNa$ und $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ werden in Methanol während 5 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Isopropylalkohol/Wasser umkristallisiert. Ausb. ca. 70%, bezogen auf den Komplexbildner. Violette Blättchen, die ab 285° unter Zers. schmelzen.

$CrC_{24}H_{54}P_3S_6$ (680.0) Ber. P 13.66
Gef. P 13.54 Mol.-Gew. 680 (osmometr. in Chloroform)

¹⁴⁾ L. Malatesta und R. Pizotti, Gazz. chim. ital. **76**, 167 (1946).

¹⁵⁾ W. A. Higgins, P. W. Vogel und W. G. Craig, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1864 (1955).