

Tabelle. Eigenschaften einiger Übergangsmetall-alkanfluorodithiophosphonate.

	Farbe	Ausb. (%)	Fp [Kp] (°C/Torr)	Subl.-Temp. (°C) [b]	ν (M-S) (cm ⁻¹)	UV [e] (cm ⁻¹)
Ni(CH ₃ PS ₂ F) ₂	braun-schwarz	40	133 Zers.	90–100	320 [d]	980 28020 874 26000 71 18870 63 14280
Ni(C ₂ H ₅ PS ₂ F) ₂	braun-schwarz	65	78	100–110	280 298	1453 28300 1016 25900 76 18870 70 14280
Co(C ₂ H ₅ PS ₂ F) ₂	grün [a]	7	[105/0,05] Zers.	—	318	2640 28950 119 23420 Sch 48 17850 Sch 53 16670
Mn(C ₂ H ₅ PS ₂ F) ₂	bläulosa	3	91	110–120	312	— —
Cr(C ₂ H ₅ PS ₂ F) ₃	violett	28	[195/0,2]	—	276	3922 28700 195 18860 286 14500 1444 28250 Sch 145 19040 174 14500 } [f]
Zn(C ₂ H ₅ PS ₂ F) ₂	weiß	23	78–80,5	90–100	290 [c]	— —
Cd(C ₂ H ₅ PS ₂ F) ₂	weiß	15	148–148,5	150–160	320	— —

[a] Die Verbindung nimmt auch in geschlossenen Gefäßen bald nach dem Destillieren eine braune Farbe an. — [b] Im Ölpumpenvakuum bei 0,05–0,1 Torr. — [c] Sch bei 306 cm⁻¹. — [d] Sch bei 292 cm⁻¹. — [e] In Aceton. — [f] In Methanol.

Die dabei entstehenden Alkanfluorodithiophosphonate (vgl. Tabelle) zeichnen sich durch beträchtliche Flüchtigkeit im Vakuum aus und sind in Aceton ohne Zersetzung löslich.

Die IR-Spektren der Metallverbindungen (in Nujol oder kapillar) zeigen im NaCl- und KBr-Bereich im wesentlichen die Absorptionsbanden der Alkanfluorodithiophosphonsäuren mit Ausnahme der ν (SH)-Schwingungen. Die Absorptionen um 300 cm⁻¹ werden versuchsweise den Metall-Schwefel-Valenzschwingungen zugeordnet.

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum der Zinkverbindung (Schmelze) ergibt ein doppeltes Triplett mit $\delta_F = 49,7$ ppm (gegen CCl₃F; extern), $J_{F-P} = 1111,7$ Hz, $J_{CH_2-F} = 6,5$ Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein doppeltes Triplett für die Methylgruppe: $\delta_{CH_3} = -200$ ppm (gegen (CH₃)₄Si; extern), $J_{CH_3-P} = 25,5$ Hz, $J_{H-H} = 7$ Hz und ein Multiplett für die Methylengruppe: $\delta_{CH_2} = -3,11$ ppm.

Arbeitsvorschrift:

Unter gereinigtem und getrocknetem Stickstoff läßt man unter Rühren Säure zu überschüssigem Metallpulver tropfen. Einige Reaktionen (Mn, Ni, Zn) sind bei Raumtemperatur exotherm, anderenfalls wird nach dem Zutropfen der Säure einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Umsetzungen mit Mn, Ni, Zn und Cd werden vorzugsweise direkt in einem Sublimationsapparat durchgeführt, die Produkte durch zweimalige Vakuumsublimation gereinigt.

Eingegangen am 15. Juli 1968 [Z 853]

[*] Dr. H. W. Roesky

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] XXIII. Mitteilung über Phosphorverbindungen. — XXII. Mitteilung: F. N. Tebbe, H. W. Roesky, W. C. Rode u. E. L. Muettteries, J. Amer. chem. Soc. 90, 3578 (1968).

[2] H. W. Roesky, Chem. Ber., im Druck.

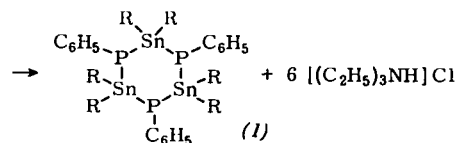
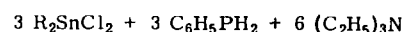
Cyclische Organostannylphosphine [**]

Von H. Schumann und H. Benda [**]

Im Rahmen früherer Arbeiten [1,2] fanden wir, daß sich bei der Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Phosphor (P₄) ringförmige Organostannylphosphine des Typs (R₂Sn–PR)₃ bilden. Gleichartige Produkte entstehen auch bei Reaktionen

zwischen Triphenylstannyllithium und Phenylphosphorhalogeniden oder Phosphortrichlorid. Der genaue Ablauf dieser teilweise nur schlecht reproduzierbaren Umsetzungen konnte bis jetzt nicht aufgeklärt werden.

Der Versuch, derartige cyclische Organostannylphosphine auf übersichtlichem Wege aus Diorganozinnchloriden und Phenylphosphin unter thermischer HCl-Abspaltung zu gewinnen, schlug fehl. Nur wenn stöchiometrische Mengen Triäthylamin als Komplexbildner und HCl-Acceptor in benzolischer Lösung vorgelegt werden, reagieren Dimethylzinnchlorid, Dibutylzinnchlorid oder Diphenylzinnchlorid unter Bedingungen, die dem Verdünnungsprinzip entsprechen, beim gleichzeitigen Eintropfen in diese Lösung mit Phenylphosphin (unter Stickstoff bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Std.) unter Bildung polymerer und trimerer Diorganostannylphenylphosphine (1).

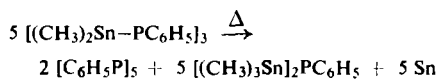


	R	Ausbeute (%)	Fp (°C)	ν_{SnP} (Nujolsuspension)
(1a)	CH ₃	73	134	388, 365, 318, 310, 284
(1b)	C ₄ H ₉	61	Öl	388, 347, 307, 298, 289
(1c)	C ₆ H ₅	53	155–160	372, 361, 335, 308, 297

Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Triäthylammoniumchlorid und unlöslichen Polymeren werden die Lösungen im Vakuum eingedunstet und die Produkte (1) durch Zusatz von Pentan gefällt. Ihre einheitliche Zusammensetzung wird nach Umkristallisieren aus heißem Methylcyclohexan dünnschichtchromatographisch [3] unter Argon nachgewiesen.

Die Strukturen konnten durch vollständige Elementaranalyse, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, IR- und ¹H-NMR-Spektren gesichert werden. In den IR-Spektren findet man neben den Schwingungen der an Zinn und Phosphor gebundenen Alkyl- und Phenylgruppen jeweils

fünf Banden, die Sn–P-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Das spricht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an trimerem Dialkylsiliciumsulfid^[4] für eine Wannenform des cyclohexananalogen Ringgerüsts mit der Symmetrie C_3 . (1a) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum^[5] neben dem Multiplett der Phenylprotonen das erwartete Triplett für die Protonen der beiden am Zinn gebundenen Methylgruppen bei $\delta = 398,5$ Hz ($J_{\text{H-C-Sn-}^3\text{P}} = 4,4$ Hz, $J_{\text{H-C-}^{117}\text{Sn}} = 46,5$ Hz, $J_{\text{H-C-}^{119}\text{Sn}} = 51,5$ Hz). (1a) ist thermisch nicht sehr beständig: es zerfällt im Vakuum oberhalb 175 °C in stöchiometrische Mengen Pentaphenylcyclopentaphosphan, Bis(trimethylstannyl)phenylphosphin und Zinn.



Ätherische HCl-Lösung spaltet (1a), (1b) und (1c) unter Freisetzung von Phenylphosphin und Bildung von Dimethyldichlorstannan, Dibutyldichlorstannan bzw. Diphenyldichlorstannan, was ebenfalls als Konstitutionsbeweis dient.

Eingegangen am 27. Juni 1968 [Z 844a]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. Schumann, H. Köpf u. Max Schmidt, Chem. Ber. 97, 1458 (1964).

[2] H. Schumann, H. Köpf u. Max Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).

[3] MN-Polygram Cel 300/UV 254, Macherey-Nagel u. Co.; Methylcyclohexan/Benzol als Laufmittel.

[4] H. Kriegsmann u. H. Claus, Z. anorg. allg. Chem. 300, 210 (1959).

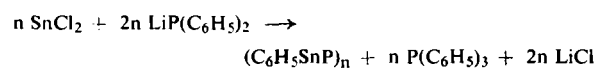
[5] 5-proz. in Benzol gegen Benzol als internen Standard.

closa-Tetrakis(phenylstannylphosphin), ein Organostannylphosphin mit Cuban-Struktur []**

Von H. Schumann und H. Benda [*]

Unter den Oxidationsprodukten der bei der Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Phosphor (P_4) im Einschlußrohr bei 300 °C gebildeten Organostannylphosphine fanden wir ein polymeres Organozinnphosphat, das offensichtlich aus unter den damals angewandten Bedingungen nicht isolierbarem polymerem Phenylstannylphosphin $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SnP})_n$ entstanden war^[1].

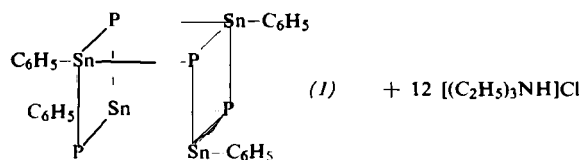
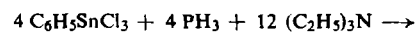
Die zuletzt genannte Verbindung bildete sich ebenfalls in einer unübersichtlichen und schlecht reproduzierbaren Reaktion^[2] aus wasserfreiem Zinn(II)-chlorid mit Diphenylphosphinolithium:



Durch gezielte Synthese konnten wir nun die Struktur dieses Organostannylphosphins ermitteln.

Tropft man gleichzeitig benzolische Lösungen von Phenylzinntrichlorid und Triäthylamin unter Argon zu vorgelegtem Benzol, in das auch Phosphin eingeleitet wird, so erhält man neben einer roten Lösung einen schmierigen, braunen Niederschlag von Triäthylammoniumchlorid und polymeren Produkten. Aus dem Filtrat fällt nach Einengen und Abtrennen von erneut ausgeschiedenen Polymeren auf Zusatz von Methylcyclohexan ein gelber Niederschlag aus, aus dem durch fraktionierende Fällung mit Pentan mit ca. 10% Ausbeute dottergelbes tetrameres Phenylstannylphosphin (1) gewonnen wird.

(1) zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 160 °C unter Schwarzfärbung und kann auch in inerter Atmosphäre nicht



über längere Zeit aufbewahrt werden; schon nach zwei Tagen ist es größtenteils zu unlöslichen Produkten polymerisiert. Die einheitliche Zusammensetzung im frisch dargestellten Zustand konnte dünnenschichtchromatographisch nachgewiesen werden^[3]. Vollständige Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen und das linienarme IR-Spektrum sprechen eindeutig für eine Cuban-Struktur. Im IR-Spektrum findet man neben den Schwingungen der am Zinn gebundenen Phenylreste lediglich eine für die Symmetrie T_d geforderte Sn–P-Valenzschwingung bei 328 cm^{-1} (Nujol). Die beiden infrarotaktiven Deformationsbanden liegen im längerwelligen, nicht mehr erfaßten Meßbereich.

Die Reaktion von Methylzinntrichlorid oder Butylzinntrichlorid mit Phosphin führt dagegen ebenso wie die Umsetzung von Methyl-, Butyl- oder Phenylzinntrichlorid mit Natriumphosphid in Benzol nur zu unlöslichen polymeren Verbindungen.

Eingegangen am 27. Juni 1968 [Z 844b]

[*] Doz. Dr. H. Schumann und Dipl.-Chem. H. Benda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. Schumann, H. Köpf u. Max Schmidt, Chem. Ber. 97, 2395 (1964).

[2] H. Köpf, Dissertation, Universität Marburg, 1963.

[3] MN-Polygram Cel 300/UV 254, Macherey-Nagel u. Co.; Methylcyclohexan/Dioxan als Laufmittel.

Über Trithiomolybdate

Von A. Müller, E. Diemann, B. Krebs und M. J. F. Leroy [*]

Während die Darstellung von Dithiomolybdaten und Tetra-thiomolybdaten durch Einleiten von H_2S in Molybdatlösungen keine Schwierigkeiten bereitet, ist es bisher nicht gelungen, auf entsprechende Weise kristalline Trithiomolybdate zu erhalten^[1]. Wir konnten nun auf einfachem Wege kristallines Cs_2MoOS_3 und Ti_2MoOS_3 darstellen.

In ein Gemisch von 15 ml Wasser und 15 ml NH_3 -Lösung ($d = 0,94$), das 5 g Ammoniummolybdat enthält, wird nach Zugabe einer wäßrigen CsCl -Lösung (im Überschuß) und Eisessig (bis $\text{pH} \approx 10$) H_2S eingeleitet. Nach kurzer Zeit fallen orange bis rote Kristalle von Cs_2MoOS_3 (1) aus. Aus einer Lösung von (1) läßt sich das schwerer lösliche Ti_2MoOS_3 (2) durch Zusatz von TiNO_3 darstellen.

(1) und (2) wurden durch Analyse, durch Elektronen- und Schwingungsspektren und röntgenographisch charakterisiert.

(1) kristallisiert in Säulen oder Tafeln mit (100), (010) und (001) als Begrenzungsflächen. Raumgruppe: D_{2h}^{16} (Pnma); Gitterkonstanten: $a = 9,72 \pm 0,02$, $b = 7,21 \pm 0,02$, $c = 12,20 \pm 0,03$ Å, $V = 855,0$ Å³. Aus der gemessenen Dichte $d_{\text{py}} = 3,66$ g/cm³ folgt $Z = 4$ Formeleinheiten ($d_{\text{r0}} = 3,681$ g/cm³). Die Ähnlichkeit der Zelldimensionen und der Verteilung der Reflexintensitäten im Vergleich zu Cs_2MoS_4 ^[2] und zu anderen im β - K_2SO_4 -Typ kristallisierenden Substanzen läßt mit Sicherheit erwarten, daß auch (1) diesem Strukturtyp angehört.

Das Festkörper-IR-Spektrum von (1) in Nujol zeigt folgende starke Banden, die eindeutig auf das Vorliegen von MoOS_3^{2-} mit annähernd C_{3v} -Symmetrie hindeuten: 859 ($\nu_1(\text{A}_1) \wedge \nu_s(\text{MoO})$), 465 ($\nu_2(\text{A}_1) \triangleq \nu_s(\text{MoS})$), 200 ($\nu_3(\text{A}_1) \wedge \delta_s(\text{MoS}_3)$)