

FRITZ SEEL*), KURT BALLREICH und REINHARD SCHMUTZLER

Über Fluorosphin-Komplexe des Nickels

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 17. Dezember 1960)

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. Hieber zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus den entsprechenden Chlorverbindungen konnten durch Umsetzung mit *Kaliumfluorsulfinat* Nickel-tetrakis-trifluorosphin, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, Nickel-tetrakis-methyldifluorosphin, $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{CH}_3)_4$, als Flüssigkeiten und das feste Nickel-tetrakis-phenyldifluorosphin, $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$, erhalten werden. Es handelt sich hierbei — abgesehen von der Methylverbindung — um recht beständige Stoffe, die weiteren Umsetzungen zugänglich sind. So entsteht aus $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ und flüssigem Ammoniak offensichtlich zunächst Nickel-tetrakis-triamidophosphin, $\text{Ni}[\text{P}(\text{NH}_2)_3]_4$, das rasch zu Nickel-tetrakis-nitridophosphin, $[\text{Ni}(\text{PN})_4]_n$, polykondensiert. Die IR-Spektren der Komplexverbindungen sind innerhalb des NaCl- und CsBr-Bereiches nahezu identisch mit den Spektren der freien Phosphin-Liganden. — Erfahrungen hinsichtlich des Nickel-tetrakis-trichlorosphins werden mitgeteilt.

In früheren Veröffentlichungen¹⁾ ist wiederholt darüber berichtet worden, daß Chlorverbindungen der Elementfolgen Bor, Kohlenstoff sowie Silicium, Phosphor, Schwefel — insbesondere die Chloride von Säuren dieser Elemente — mittels *Kaliumfluorsulfinats* bequem in die entsprechenden Fluorverbindungen übergeführt werden können. Ein weiteres Beispiel für dieses unter milden Bedingungen anwendbare Fluorierungsverfahren ist die Darstellung von *Fluorosphin-Komplexen* des Nickels aus den entsprechenden Chlorosphin-Komplexen.

Im Versuchsteil wird die Gewinnung der Verbindungen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{CH}_3)_4$ und $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ eingehend beschrieben. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ist bereits vor uns durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mit Phosphortrifluorid unter Druck hergestellt worden²⁾; die anderen beiden Verbindungen sind noch nicht beschrieben worden. Über bisher ermittelte physikalische Eigenschaften unterrichtet Tab. 1.

Sämtliche Verbindungen sind farblos. Die IR-Spektren der Fluor- und Chlorosphin-Komplexe zeigen im NaCl- und CsBr-Bereich die charakteristischen Absorptionsstellen der Phosphin-Liganden und ihrer Substituenten, d. h. der Methyl- und Phenylgruppe. (Auf Ni—P-Schwingungen zurückzuführende Banden sind in diesem Gebiet nicht zu erwarten³⁾). Bemerkenswert ist die geringe Lageänderung der

*) Jetzige Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken.

¹⁾ F. SEEL und L. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 [1955]; F. SEEL und J. LANGER, ebenda **295**, 316 [1958]; Chem. Ber. **91**, 2553 [1958]; F. SEEL und K. BALLREICH, ebenda **92**, 434 [1959].

²⁾ G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5501 [1951].

³⁾ Die Lage der Ni—P-Schwingungsbande wurde von M. BIGORNE und Y. DEMODE raman-spektroskopisch an der Verbindung $\text{Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4$ bei 187/cm gefunden (Mitteilung gelegentlich des IUPAC-Kongresses München 1959).

Tab. 1. Umwandlungspunkte, Dampfdrucke und Brechungsindex von Nickelphosphin-komplexen
(In Klammern: Nach einer von G. WILKINSON²⁾ angegebenen Gleichung berechnete Dampfdrucke)

	Schmp. °C	Sdp., Dampfdruck °C/Torr	n_D^{20}
Ni(PF ₃) ₄	-55.0	0/ 33.8 (33.6) 14/ 69.3 (70.0) 25/120.5 (121.0) 70.5/760	
Ni(PF ₂ CH ₃) ₄		66-68/3-4	1.4565
Ni(PF ₂ C ₆ H ₅) ₄	63.5		

Phosphor-Halogen-Banden beim Übergang vom freien Phosphin zum Komplex (vgl. Tab. 2). Sehr geringe Verschiebungen bezüglich der Absorptionsstellen der Ligandsubstituenten sind durch die Anwendung verschiedener Aufnahmetechniken zu deuten. Charakteristisch für Ni(PF₃)₄ ist eine sehr schmale Bande bei 2080/cm. Die naheliegende Vermutung, es könne sich hier um das Merkmal eines gewissen Kohlenoxydgehaltes der Verbindung handeln — die ja aus Nickelcarbonyl hergestellt worden ist —, ist auszuschließen, weil das Zwischenprodukt Ni(PCI₃)₄ in diesem Gebiet keine Absorption aufwies.

Tab. 2. IR-Absorptions-Frequenzen von Nickelphosphin-Komplexen und ihrer Liganden
(a) Gasaufnahmen 10-50 Torr/10 cm, b) kapillar zwischen NaCl-, bzw. CsJ-Scheiben, c) Feststoffe in KBr)

PF ₃ ⁴⁾	Ni(PF ₃) ₄ ^{a)}	PCI ₃ ⁵⁾	Ni(PCI ₃) ₄ ^{c)}	Zuordnung
487 (sst)	386 (sst)			} δ-P-F
532 (sst)	503 (sst)			
		488 (sst)	477 (sst)	} ν-P-Cl
		511 (sst)	503 (sst)	
848 (sst)	859 (sst)			} ν-P-F
892 (sst)	898 (sst)			
	Ni(PF ₂ CH ₃) ₄ ^{b)}	PCI ₂ CH ₃ ^{a)}	Ni(PCI ₂ CH ₃) ₄ ^{c)}	
	275 (s)			
	320 (s)			
	372/376 (st)		nicht bestimmt	
	442 (sst)			} δ-P-F
	485 (st)			
		490 (sst)		ν-P-Cl
	639 (st)	685/694 (st)	715 (st)	ν-P-C
	723 (sst)			} ν-P-F
	781 (sst)			
	870 (sst)	865 (st)	880 (sst)	
	933 (st)			
	965 (st)			
	1295 (st)	1283 (st)	1282 (st)	} δ-C-H
	1411 (st)	1413 (st)	1405 (st)	
	2925 (m)	2890 (m)		} ν-C-H
	2995 (m)	2960 (m)		

⁴⁾ H. S. GUTOWSKY und A. D. LIEHR, J. chem. Physics 20, 1652 [1952].

⁵⁾ L. W. DAASCH und D. C. SMITH, Analytic. Chem. 23, 853 [1951].

Ni(PF ₂ C ₆ H ₅) ₄ ^{c)}	PCl ₂ C ₆ H ₅ ^{b)}	Ni(PCl ₂ C ₆ H ₅) ₄ ^{c)}	
418 (s)	417 (m)	417 (m)	
435 (s)	450 (m)	353 (m)	
482 (m)			} δ-P-F
514 (st)			
	490 (st)	497 (st)	} ν-P-Cl
		556 (s)	
708 (st)	685/697 (st)	686/698 (st)	} δ'-C-H
744 (st)	739 (st)	743 (st)	
795 (sst)			} ν-P-F
827 (sst)			
926 (m)	917 (m)	925 (m)	
970 (m)	987 (m)	975 (m)	
999 (st)	998 (st)	997 (st)	} P-C ₆ H ₅
1027 (m)	1025 (m)	1025 (m)	
1068 (m)	1065 (m)	1067 (m)	
1090 (st)	1089 (st)	1087 (st)	
1108 (st)	1117 (m)		
1162 (m)	1162 (m)	1159 (m)	
1185 (s)	1183 (m)	1190 (s)	
1207 (s)			
1283 (m)	1275 (m)	1306 (m)	
1310 (m)	1305/1330 (m)	1325 (m)	
1386 (s)	1383 (s)	1383 (s)	} P-C ₆ H ₅
1440 (st)	1439 (st)	1436 (st)	
1488 (s)	1482 (m)	1479 (m)	
1573 (m)	1575 (s)	1583 (s)	
1589 (s)	1588 (s)	1625 (s)	
1664 (s)	1662 (s)		
	1757 (s)		
1894 (s)	1890 (s)	1885 (s)	
1917 (s)	1937 (s)	1906 (s)	
1968 (s)	1969 (s)	1964 (s)	
1993 (s)	1988 (s)		
2900 (m)	3015 (m)	2918 (m)	
3035 (m)	3063 (m)	3043 (m)	
3380 (st)		3380 (st)	

Hinsichtlich der Eigenschaften von Ni(PF₃)₄ können wir die Angaben von WILKINSON im wesentlichen bestätigen. Die Verbindung ist eine bei Normaldruck unter Stickstoff unzersetzt destillierbare, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch (nach WILKINSON soll sie geruchlos sein). Im Gegensatz zum Nickelcarbonyl ist Ni(PF₃)₄ gegen Lichteinwirkung völlig unempfindlich und in zugeschmolzenen Ampullen über Jahre unverändert haltbar. Im Hochvakuum ist Ni(PF₃)₄ sehr leicht und ohne Zersetzung zu handhaben, während Ni(CO)₄ unter diesen Verhältnissen stets mehr oder minder rasch unter Bildung von Nickelspiegeln zersetzt wird.

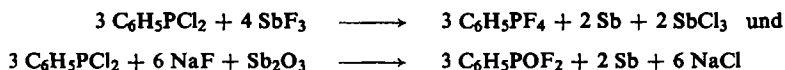
Ni(PF₂CH₃)₄ ist wesentlich unbeständiger. Bei der Vakuumdestillation geht die Verbindung zunächst farblos über, nimmt aber auch bei Luftabschluß rasch eine hellgelbe Färbung an. Beim Aufbewahren in geschlossenen Gefäßen bildet sich auch im Kühlschrank ein braungelber, gelatinöser Stoff. An der Luft trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und wandelt sich allmählich in eine feste, braungelbe Masse um.

Eine sehr beständige Substanz ist dagegen Ni(PF₂C₆H₅)₄. Ihre farb- und geruchlosen Kristalle bleiben an der Luft mehrere Tage unverändert; erst nach etwa 10 Tagen

färben sie sich schwach gelb und nehmen hierbei einen stechenden Geruch an. Die ausgesprochen hydrophobe Phenylverbindung schmilzt unter Wasser und erstarrt unverändert beim Abkühlen. $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ist in konzentrierter Salz- und Schwefelsäure bei Raumtemperatur tagelang beständig. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure verhält sich die Substanz ebenso wie in Wasser. In konz. Salpetersäure löst sich die Komplexverbindung unter heftiger Reaktion; gleichzeitig ist der Geruch des Phenylphosphonsäuredifluorides, $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$, zu bemerken. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, insbesondere Äther, Benzol und Äthylenbromid, ist $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ gut bis sehr gut löslich. Etwas geringer ist die Löslichkeit in Petroläther und Äthanol. Aus heißem Äthanol kann die Verbindung an der Luft umkristallisiert werden. Auch die Lösungen von $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ sind im Gegensatz zu den Lösungen der Chlorphosphin-Komplexe verhältnismäßig beständig; nur bei längerem Aufbewahren an der Luft scheiden sich hellbraune, voluminöse Niederschläge ab. Im Hochvakuum ist die Phenylverbindung im Bereich von $120-150^\circ$ (Badtemperatur) unzersetzt sublimierbar. Ab 150° färbt sich die Schmelze durch Bildung kolloiden Nickels braun, oberhalb von 180° tiefschwarz.

Unser Versuch, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ durch Erhitzen von $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mit Kaliumtrihydrogenfluorid, $\text{KF} \cdot 3 \text{HF}$ (Schmp. 66°), bis unmittelbar unter den Zersetzungspunkt des Phosphortrichlorid-Komplexes herzustellen, blieb völlig ergebnislos. Jedoch ergaben orientierende Versuche, daß man $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ auch nach der Benzoylfluoridmethode⁶⁾ in $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ und teilfluorierte Zwischenprodukte überführen kann⁷⁾.

Natürlich dachten wir fernerhin daran, die beiden substituierten Fluorphosphin-Komplexe durch Umsetzung von Nickelcarbonyl — oder metallischem Nickel — mit *Methyl-* bzw. *Phenyldifluorophosphin* herzustellen. Dieses Vorhaben scheiterte aber bisher daran, daß wir bis jetzt keine brauchbaren Verfahren zur Umwandlung der substituierten Chlorphosphine in Fluorphosphine gefunden haben⁸⁾. So setzte sich Phenylphosphordichlorid mit KSO_2F nicht zum erwünschten Difluorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$, sondern zu einem Gemisch von Phenylphosphonsäuredifluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$, und Phenylthiophosphonsäuredifluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$, um. Die Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ mit Antimonfluorid ergab anstelle des Difluorides Phenylphosphortetrafluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_4$ ⁹⁾, und schwarzes, kolloides Antimon (neben Antimontrichlorid). Feinstpulverisiertes Natriumfluorid reagierte mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ in Abwesenheit eines Katalysators nicht; in Gegenwart von Antimonoxyd bildete sich in Acetonitril und auch bei einem Versuch im Einschlußrohr Phenylphosphonsäuredifluorid und wiederum metallisches Antimon. Die Umsetzungen



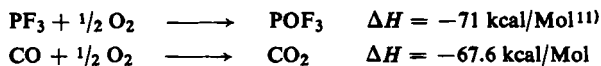
⁶⁾ Vgl. F. SEEL, K. BALLREICH und W. PETERS, Chem. Ber. 92, 2117 [1959].

⁷⁾ Unveröffentlichte Versuche von W. PETERS (1958), die fortgeführt werden.

⁸⁾ Die einzigen, bisher bekanntgewordenen Fluorphosphine mit PF-Bindung sind (abgesehen von PF_3) *Monofluorphosphine*: Brenzcatechylphosphormonofluorid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PF}$, dargestellt aus dem Chlorid (L. ANSCHÜTZ, W. BROEKER und A. OHNHEISER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 443 [1944]) nach der Fluorsulfinatmethode (F. SEEL und L. JANGER [1955], unveröffentlicht), und *Bis-trifluormethyl-phosphorfluorid*, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}$, erhalten aus dem P-Jodid und SbF_3 (A. B. BURG und G. BRENDL, J. Amer. chem. Soc. 80, 3198 [1958]).

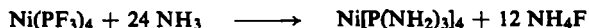
⁹⁾ Phenylphosphortetrafluorid ist auch aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ und Antimonpentafluorid (Wm. C. SMITH, Amer. Pat. 2.904.588, C. A. 54, 2254 [1960]) sowie Phenylphosphonsäure und Schwefeltetrafluorid (Wm. C. SMITH, persönl. Mitteilung an R. S.) dargestellt worden.

deuten ganz offensichtlich darauf hin, daß $C_6H_5PF_2$ eine leicht oxydierbare Substanz ist: Dies gilt übrigens auch für Phosphortrifluorid – das „anorganische Kohlenoxyd“ –, welches mit Sauerstoff explodieren kann und bei Gegenwart von Stickoxyd als Katalysator brennt¹⁰⁾:

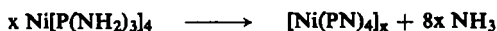


Schließlich wurde noch versucht, $C_6H_5PSF_2$ mit Kupfer- bzw. Eisenpulver sowie Triphenylphosphit zu entschwefeln. Auch diese Versuche mißlangen.

Die Möglichkeit, den bisher nur schwer zugänglichen Element-Molekel-Komplex $Ni(PF_3)_4$ in recht guter Ausbeute herzustellen, gab uns den Anreiz zur Beschäftigung mit der *Chemie* dieser interessanten Verbindung. Ebenso wie $Ni(PCI_3)_4$ ist auch der Phosphortrifluorid-Komplex hydrophob. Die leicht flüchtige Fluorverbindung läßt sich sogar bei nur geringfügiger Zersetzung mit Wasserdampf destillieren. Dagegen reagiert $Ni(PF_3)_4$ bereits mit schmelzendem Ammoniak unter Bildung von Ammoniumfluorid (das in flüssigem Ammoniak unlöslich ist). Wenn Ammoniak in größerem Überschuß eingesetzt wird, läßt sich eine Lösung abfiltrieren, die frei von Fluor ist. Hieraus ist zu schließen, daß bei der Umsetzung primär der Nickel(O)-Komplex des Phosphortriamids gebildet wird:



Beim Abdampfen des Ammoniaks färbt sich die Lösung schon bei niedrigen Temperaturen mehr und mehr gelb, und es entsteht eine hochviskose (wahrscheinlich infolge ihres Gehaltes an kolloidem Nickel braungelbe) Masse, die Nickel, Phosphor und Stickstoff etwa im Atomverhältnis 1:4:4 enthält. Offensichtlich tritt – über oligokondensierte Zwischenstufen – durch Abspaltung von Ammoniak eine Kondensation der monomeren Aminoverbindung zum hochpolymeren Nitrid ein:



Kondensationsprodukte des unbeständigen Phosphortriamids sind auch bei der Umsetzung von *Phosphortrifluorid*¹²⁾ und *Phosphortrichlorid*¹³⁾ mit Ammoniak erhalten worden. Phosphortriamid konnte bisher nur als Borin-Additionsprodukt $H_3B \cdot P(NH_2)_3$ stabilisiert werden¹⁴⁾.

Ebenso wie Ammoniak setzt sich auch *Isopropylamin* mit $Ni(PF_3)_4$ unter quantitativer Eliminierung des Fluors als Isopropylammoniumfluorid um. Während des Abziehens des nicht umgesetzten Amins im Hochvakuum tritt auch in diesem Falle eine Polykondensation ein: es entsteht eine schwer zu handhabende hochviskose Flüssigkeit. Es ist zu erwarten, daß solche Kondensationsvorgänge bei der Umsetzung von sekundären und tertiären Aminen nicht eintreten. Derartige und weitere Untersuchungen sind geplant.

Unsere besondere Aufmerksamkeit erregte eine Beobachtung, die sich bei der Einwirkung von *Dimethylsulfoxyd* auf sämtliche Chlorphosphin-Komplexe des

10) Beobachtung von F. SEEL und H. MASSAT [1955].

11) F. EBEL und E. BRETSCHER, *Helv. chim. Acta* **12**, 450 [1929].

12) G. KODAMA, persönl. Mitteilung an R. S.

13) M. BECKE-GOEHRING und J. SCHULZE, *Chem. Ber.* **91**, 1188 [1958].

14) G. KODAMA und W. PARRY, *Abstr. 135th Meeting Amer. chem. Soc.*, April 1959, 33 M/34 M, Nr. 86, 87; vgl. auch *Angew. Chem.* **71**, 437 [1959].

Nickels machen läßt. Hierbei bilden sich nämlich unter mehr oder minder heftiger Reaktion grüne, in der Wärme tief blaue Lösungen. (Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mit Dimethylsulfoxyd verläuft unter Aufzischen so heftig, daß sofort eine prächtig tiefblaue Lösung entsteht.) Der gleichzeitig auftretende Geruch von Dimethylsulfid deutet auf Oxydationsleistungen des Dimethylsulfoxyds. Diese auffallende Reaktion fand schließlich ihre Erklärung durch die Feststellung, daß die gleichen Thermochromieerscheinungen auch Lösungen von Nickel(II)-chlorid in Dimethylsulfoxyd zeigen, aus welchen sich leicht die Verbindung $\text{NiCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ gewinnen läßt.

Inzwischen haben H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT¹⁵⁾ sowie F. A. COTTON und R. FRANCIS¹⁶⁾ über zahlreiche Metallkomplexverbindungen des Dimethylsulfoxyds berichtet. Zum Zeitpunkt unserer Untersuchungen lagen diese Veröffentlichungen noch nicht vor. Merkwürdigerweise ist die auffallende Thermochromieerscheinung, die allein beim Dimethylsulfoxyd-Komplex des Nickels — nicht aber bei den Komplexen weiterer Metalle oder Nickelkomplexen anderer Sulfoxyde, wie Diphenyl- oder Dibenzylsulfoxyd, — zu beobachten ist, bisher nicht erwähnt worden.

Für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE. Einer von uns (R. S.) erhielt von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT ein zweijähriges Stipendium. Fernerhin danken wir der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK für die kostenlose Lieferung von Nickelcarbonyl sowie Herrn Dr. F. W. HOFFMANN, Chem. Research Division, Army Chemical Center, Maryland, U. S. A., für die Lieferung von Methylchlorphosphin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nickel-tetrakis-trichlorphosphin: $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ wurde nach Angaben von J. W. IRVINE JR. und G. WILKINSON¹⁷⁾ aus Nickelcarbonyl und Phosphortrichlorid dargestellt. Im Verlaufe unserer Untersuchungen gelang es, das Verfahren methodisch wesentlich zu verbessern und die Ausbeute bis auf 80% zu steigern.

Die Umsetzung wurde in einem 1-/Dreihalskolben mit Tropftrichter, Thermometer und Rückflußkühler mit Kühlfalle (Bad: Trockeneis/Äthanol) ausgeführt. In dem Kolben befanden sich 350 ccm = 550 g (4 Mol) frisch destilliertes Phosphortrichlorid, in dem Tropftrichter 104 ccm = 136.5 g (0.8 Mol) Nickelcarbonyl. Schließlich wurde die Kühlfalle mittels eines Polyäthylenschlauches über ein Trockenrohr mit einer mit Paraffinöl gefüllten Waschflasche verbunden, deren Ableitung in den Abzugskamin führte.

Das Carbonyl ließ man zunächst innerhalb 1 Stde. dem magnetisch gerührten Phosphortrichlorid zutropfen. Hierbei setzte schon bei Raumtemperatur (zunächst unter geringer Abkühlung) eine stürmische Gasentwicklung ein. Nach Beendigung des Mischvorganges wurde weitere 10 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Am zweiten Tag wurde bei 60–70° Ölbadtemperatur und 50° Innentemperatur weitere 10 Stdn. gerührt. Die Bildung eines schwarzen Niederschlages (insbesondere an den Kolbenwandungen) zeigte dabei eine geringe Zersetzung des Nickelkomplexes an. Nach neuerlichem Stehenlassen über Nacht wurde nochmals einige Stdn. bei 70° Badtemperatur gerührt. In der Kühlfalle kondensierte, leicht flüchtige Produkte (offensichtlich vorwiegend Carbonyl) wurden von Zeit zu Zeit wieder in den Kolben zurückgegeben.

¹⁵⁾ Angew. Chem. 72, 618 [1960].

¹⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 2986 [1960].

¹⁷⁾ Science [Washington] 113, 742 [1951].

Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fielen bereits reichlich hell grüngelbe, derbe Kristalle aus, deren Menge sich bei der Kühlung mit Eis vermehrte. Das Reaktionsgemisch roch nicht mehr nach Carbonyl. Die Kristalle wurden an der Luft rasch abgesaugt und mehrmals mit gekühltem Hexan gewaschen, um anhaftendes Phosphortrichlorid zu entfernen. Im Durchschnitt wurden hierbei 160 g eines ziemlich reinen Produktes gewonnen, das über Ätznatron und Paraffinschnitzeln i. Vak. getrocknet wurde (zuweilen wurde auch auf einem Tonteller abgepreßt).

Die Mutterlauge wurde in einem Kolben mit angeschlossenem Kondensationsgefäß (Trockeneis/Äthanol-Kühlung) im Wasserstrahlvakuum vorsichtig eingeengt. (Das hierbei kondensierte Phosphortrichlorid konnte nach Destillation für weitere Umsetzungen verwendet werden.) Beim Abkühlen des nach einigen Stunden verbliebenen flüssigen Rückstandes auf etwa -60° kristallisierten nochmals durchschnittlich 60 g eines weniger reinen Produktes aus, das wie beschrieben abgetrennt und getrocknet wurde.

Die Gesamtausbeute an Erstprodukt betrug somit etwa 45%, bezogen auf das eingesetzte Nickelcarbonyl. Eine Ausbeutesteigerung auf über 80% ergab sich in einem Fall, als die von Phosphortrichlorid größtenteils befreite Mutterlauge mehrere Tage in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur sich selbst überlassen wurde. Dabei schieden sich weitere 250 g $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ aus, während gleichzeitig ein intensiver Carbonylgeruch auftrat. Ganz offensichtlich verläuft die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit PCl_3 als Stufenreaktion über teilsubstituierte Produkte, welche disproportionieren, sofern die Weitersubstitution nicht mehr möglich ist¹⁸⁾.

Das erste Kristallinat erwies sich zumeist für weitere Umsetzungen als genügend rein; zuweilen wurde es umkristallisiert. Zunächst wurde versucht, in *Benzol* umzukristallisieren. Dieses Lösungsmittel erwies sich jedoch wegen seines hohen Schmelzpunktes, des geringen Lösevermögens für $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ und der beschleunigten Zersetzung der Substanz beim Erwärmen in *Benzol* als wenig geeignet. Weniger verlustreich verlief die Umkristallisation bei Einsatz von *Pentan* als Lösungsmittel. Auch Petroläther (Sdp. $60-80^{\circ}$) konnte mit gutem Erfolg verwendet werden. Jeweils etwa 20 g feingepulvertes Erstprodukt wurden in einem Schliffkolben mit 100 ccm Petroläther einige Minuten geschüttelt. Nach dem Filtrieren durch ein Faltenfilter wurde rasch durch Eintauchen in ein Trockeneiskältebad abgekühlt. Dadurch wurde ein feinkristallines, nahezu farbloses Produkt ausgefällt, das sich bei Raumtemperatur allmählich hellgelb färbte. Es wurde rasch abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Der bei der ersten Filtration verbliebene Rückstand wurde mit derselben Menge Petroläther noch einige Male in der gleichen Weise behandelt. Dieses Reinigungsverfahren ist verhältnismäßig zeitraubend und umständlich, jedoch können die Substanz- und Lösungsmittelmengen nicht wesentlich vermehrt werden, da sonst $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ in größerem Umfange mit dem Lösungsmittel reagiert.

Nach diesem Verfahren wurde $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mehrmals in etwa gleicher Ausbeute von ungefähr 50% (ohne Aufarbeitung der Mutterlaugen) hergestellt. Wesentlich niedriger war die Ausbeute in einem Fall, bei welchem im Freien bei starkem Sonnenlicht gearbeitet wurde. Hierbei färbte sich das Reaktionsgemisch rasch tiefschwarz. Es ist daher ratsam, das Licht bei der Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Phosphortrichlorid auszuschließen.

$\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ (608.1)	Ber. Cl 70.00	P 20.35	Ni 9.65
	Gef. Cl 69.47, 69.79	P 20.14, 19.97	Ni 9.55, 9.52
	(AgCl)	($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)	(ÄDTA-Titration)

$\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ wurde von IRVINE JR. und WILKINSON als kristalliner, thermochromer Stoff beschrieben, der an der Atmosphäre und gegenüber Wasser tagelang stabil ist. (Die Substanz

¹⁸⁾ Im Falle der Umsetzung von Nickelcarbonyl mit Trialkylphosphiten konnten auch teilsubstituierte Verbindungen isoliert werden (M. BIGORNE und Y. DEMODE, XVII. Internat. Kongr. für reine u. angew. Chem. München 1959, Kurzreferate Bd. I, S. 26).

ist ausgesprochen hydrophob.) Wir fanden, daß sich $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur auch bei Licht- und Luftausschluß zuweilen verändert; das unmittelbar nach dem Umkristallisieren hellgelbe Produkt wurde, besonders wenn es aus Kohlenwasserstoffen umkristallisiert worden war, allmählich mißfarbig bräunlich und nahm hierbei einen charakteristischen Geruch an, der nicht allein von der Abspaltung von Phosphortrichlorid herzurühren scheint. Am haltbarsten war das unmittelbar aus dem Reaktionsgemisch auskristallisierte Produkt, das nur kurz mit Petroläther gewaschen wurde. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht oder nur wenig auf die Substanz ein, dagegen zersetzen sie alkalische wäßrige Lösungen (wie z. B. NaOH- oder NH_3 -Lösungen) schon in der Kälte, noch rascher beim Erwärmen.

In den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, besonders Kohlenwasserstoffen, gechlorten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffchloriden, wie Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen, ist $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ bereits bei Raumtemperatur gut löslich. Jedoch sind die Lösungen (selbst wenn absolut reine, wasserfreie und mit Stickstoff gesättigte Lösungsmittel verwendet werden) nur kurze Zeit haltbar und trüben sich bald. Auf Grund des Analyseergebnisses und der Schwarzfärbung ist zu schließen, daß hierbei im wesentlichen Nickelchlorid und Nickel abgeschieden werden. In Tetrachlorkohlenstoff bildet sich außerdem Hexachloräthan¹⁹⁾, in Kohlenwasserstoffen entstehen Chlorphosphine. Durch sauerstoffhaltige Lösungsmittel, wie Diäthyläther, Äthanol, Tetrahydrofuran und Aceton wird $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ unter Bildung schwarzgrüner, voluminöser Produkte fast augenblicklich zersetzt. (Diese Tatsache schränkt die Untersuchung der Chemie dieser Verbindung, soweit sie an die Verwendung dieser Lösungsmittel gebunden ist, erheblich ein.) Das weitaus beste Lösungsmittel für $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ ist Phosphortrichlorid: selbst wenn Feuchtigkeit und Luft-sauerstoff nicht sorgfältig ausgeschlossen werden, bleiben die Lösungen klar.

*Nickel-tetrakis-trifluorosphin*²⁰⁾: Die Glasapparatur, welche für die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mit KSO_2F verwendet wurde, bestand aus einem 1-l-Rundkolben mit KPG-Rührer und seitlichem Schlißansatz, 4 U-Kondensationsgefäßen (40, 25, 25, 40 ccm Inhalt) und einem Trockenrohr mit Stickstoffzuleitung (sämtliche Teile waren in der angegebenen Reihenfolge durch Schlitze miteinander verbunden). Durch Abfächeln und langsames Durchleiten von Stickstoff wurde die Apparatur zunächst sorgfältig getrocknet und hierauf durch einen angeschmolzenen Einfüllstutzen das 1. U-Rohr mit etwa 5 g KSO_2F beschickt. Inzwischen wurden in einer Reibschale 70 g (~ 0.12 Mol) $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ mit 240 g 80-Mol-proz. KSO_2F rasch vermischt und fein gepulvert im Stickstoffgegenstrom in den Reaktionskolben gefüllt. Dazu wurden schließlich noch 400 ccm über P_2O_5 destilliertes *m*-Dichlorbenzol (Sdp. $65^\circ/15$ Torr) als Lösungs- bzw. Suspendierungsmittel gegeben. (In einem gesonderten Versuch war festgestellt worden, daß *m*-Dichlorbenzol nicht mit KSO_2F reagiert.)

Die Umsetzung setzte entweder bereits bei Raumtemperatur oder gelindem Erwärmen unter Aufschäumen und Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes heftig ein und konnte durch Eiskühlung unter Kontrolle gehalten werden. Nach dem Abklingen der Startreaktion wurde 30 Min. bei Raumtemperatur, dann 2 Std. bei 90° Badtemperatur gerührt. Hierbei färbte sich das Reaktionsgemisch allmählich über Dunkelbraun tief schwarz. 3 Std. nach Beginn der Umsetzung wurde der Kolben abgetrennt (und das 1. U-Rohr auf der Kolbenseite verschlossen). Die Hauptmenge der entstandenen flüchtigen Stoffe hatte sich im 1., ein kleiner Teil auch im 2. U-Rohr kondensiert. Beim Entfernen des Kältebades des 1. U-Rohres destillierte zunächst deutlich erkennbar Schwefeldioxyd ab. Zur sorgfältigen Fraktionierung wurde nun das 3. U-Rohr mit Eis/NaCl-Mischung auf -5° gehalten und zunächst das

¹⁹⁾ Untersuchung von D. WERNER.

²⁰⁾ Bearbeitet von R. BALLREICH und R. SCHMUTZLER.

Schwefeldioxyd vom 2. U-Rohr im Verlaufe einiger Stunden in das 4. destilliert. Hierbei verblieb im 2. nur ein Tropfen, im 3. U-Rohr überhaupt keine Flüssigkeit. Schließlich wurde der Inhalt des 1. U-Rohres durch Erwärmen mittels eines Ölbad, dessen Temperatur bis auf 90° gesteigert wurde, in das 2. U-Rohr (Eiskühlung) destilliert. (Hierbei konnten sich primär entstandene, teilfluorierte Produkte mit dem im 1. U-Rohr befindlichen KSO_2F nochmals umsetzen.) Das schwerflüchtige Reaktionsprodukt ging unter Stickstoff bei 760 Torr in einer Mikrodestillationskolonne bei geringer Zersetzung des Kolbeninhaltes farblos und völlig klar mit konstantem Siedepunkt 70,5° über. Es wurde zuletzt i. Hochvak. in kleine Glasampullen abgefüllt. Dampfdruckmessung (s. Tab. I) und Analyse (Ni ber. 14,35%, gef. 14,3, 14,2%) zeigten, daß reines $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ entstanden war. Die Ausbeute schwankte zwischen 20 und 35% d. Th. Sie wurde stets etwas besser, wenn unmittelbar vor der Umsetzung frisch umkristallisiertes $\text{Ni}(\text{P}(\text{Cl}_2)_3)_4$ verwendet wurde. Auch der Zustand des sehr hygroskopischen Kaliumfluorsulfates beeinflußt die Ausbeute in starkem Maße. Die starken Substanzverluste sind offenbar auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen, die von Anfang an verlaufen.

Die Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte der Umsetzung von $\text{Ni}(\text{P}(\text{Cl}_2)_3)_4$ mit KSO_2F zeigte bereits, daß $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ von Schwefeldioxyd kaum angegriffen wird. (Die Flüssigkeiten bilden zwei Schichten.) Im Einschlußrohr setzte sich $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ — ebenso wie $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — mit Schwefeldioxyd langsam zu gelben bis braunen bzw. grauen bis schwarzen Feststoffen um. Die Hoffnung, hierdurch in einfacher Weise zu definierten Nickel/Schwefeldioxyd-Komplexen zu gelangen, erfüllte sich nicht.

Nickel-tetrakis-methyldichlorphosphin: $\text{Ni}(\text{P}(\text{Cl}_2\text{CH}_3)_4)$ konnte in 80-proz. Ausbeute nach der Vorschrift L. D. QUIN²¹⁾ durch Umsetzung von Nickelspänen mit Methyldichlorphosphin gewonnen werden. Die Verbindung ist an der Luft ebenso wie $\text{Ni}(\text{P}(\text{Cl}_2)_3)_4$ sehr beständig, wird von Wasser, ja sogar konz. Salz- und Schwefelsäure nur langsam, von Laugen (insbesondere beim Kochen) jedoch rasch angegriffen. In organ. Lösungsmitteln, wie Benzol und Petroläther, ist der Komplex leicht löslich. Die Lösungen zeigen schon nach 1 Stde. eine deutliche Trübung, die sich ständig verstärkt und schließlich in eine Fällung übergeht.

*Nickel-tetrakis-methyldifluorphosphin*²²⁾: Die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{P}(\text{Cl}_2\text{CH}_3)_4)$ mit KSO_2F wurde in einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler unter Stickstoff ausgeführt. Als Lösungs- und Suspendierungsmittel diente 150 ccm getrocknetes Benzol. Zunächst wurde unter kräftigem Rühren mittels eines Ölbad langsam erwärmt. Bei 80° Badtemperatur setzte die Reaktion unter heftigem Aufschäumen ein. Nach dem Abklingen wurde noch 3 Stdn. bis zum schwachen Rückfluß des Benzols (100° Badtemperatur) erwärmt. Dann wurde das Reaktionsgemisch durch eine Glasfritte, die im Stickstoffgegenstrom auf den Kolben aufgesetzt werden konnte, in einen mit Eis gekühlten Destillationskolben filtriert und der Rückstand von KCl und nicht umgesetztem KSO_2F wiederholt mit heißem Benzol ausgewaschen. Aus der Benzollösung ließ sich das Lösungsmittel i. Vak. leicht abtrennen, und es hinterblieben etwa 10 ccm eines flüssigen, braungelben Öles, das auch im Tiefkühlschrank bei -40° nicht kristallisierte. Schließlich wurde das Produkt mittels Äthers als Verdünnungsmittel in eine Mikrodestillationsapparatur übergeführt und bei etwa 3—4 Torr destilliert. Zwischen 68 und 95° gingen 7,4 g eines noch schwach chlorhaltigen Präparates (Ni:Cl = 1:0,35) über, das 35% des eingesetzten Nickels enthielt. Hieraus konnten bei 66—68°/3—4 Torr 2,2 g einer völlig chlorfreien Nickelverbindung erhalten werden, die auf Grund des Analyseergebnisses als $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{CH}_3)_4$ anzusprechen war:

$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{CH}_3)_4$ (394,8)	Ber. C 12,19	F 38,5	Ni 14,88
	Gef. C 14,60	F 37,6, 37,6	Ni 14,42, 14,53, 14,53

²¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 3681 [1957]. ²²⁾ Bearbeitet von R. SCHMUTZLER.

Die Verbindung läßt sich wegen ihrer Schwerflüchtigkeit und Zersetzlichkeit auch i. Hochvak. nur schwierig destillieren. Zur Aufbewahrung im Tiefkühlschrank wird sie zweckmäßig in Ampullen eingesaugt. Das Analysenergebnis der etwas schwerer flüchtigen Fraktion vom Siedepunkt $72-80^{\circ}/3-4$ Torr, Ni:Cl:F = 1:1.57:6.52, zeigte, daß hier bereits ein Gemisch uneinheitlich substituierter Halogenmethylphosphin-Komplexe vorlag.

Nickel-tetrakis-phenyldichlorphosphin: $\text{Ni}(\text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ und sein Ausgangsprodukt Phenylphosphordichlorid wurden nach Angaben von L. MALATESTA und A. SACCO²³⁾ bzw. L. D. QUINT²⁴⁾ sowie B. BUCHNER und L. B. LOCKHART²⁵⁾ hergestellt.

*Nickel-tetrakis-phenyldifluorphosphin*²²⁾: In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und Hahnaufsatz (der zeitweilig durch einen Rückflußkühler mit Hahnaufsatz und Trockenrohr ersetzt werden konnte) wurden im Stickstoffgegenstrom 15 g (0.0194 Mol) aus Äther frisch umkristallisiertes $\text{Ni}(\text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$, 25 g Kaliumfluorsulfat (30% Überschuß) sowie 150 ccm Benzol eingefüllt. Zunächst wurde bei Raumtemperatur 30 Min. gerührt; dann wurde im Ölbad langsam erwärmt. Bei $60-65^{\circ}$ setzte die Reaktion unter heftigem Aufschäumen plötzlich ein. Diese Temperatur wurde weitere 30 Min. eingehalten; hierauf wurde unter ständigem Rühren auf etwa 90° Badtemperatur (schwacher Rückfluß des Benzols) erwärmt. Dabei verfärbte sich das Reaktionsgemisch über Gelborange nach Braun. Nun wurde die Suspension unter Luftabschluß durch eine Glasfritte heiß filtriert, wobei der Rückstand mehrfach mit heißem Benzol ausgewaschen wurde. Schließlich wurde die erhaltene Lösung im Wasserstrahlvakuum bei bis zu 50° steigender Temperatur eingeeengt. Hierbei verblieb eine rotbraune Flüssigkeit, die im Eisschrank fast vollkommen erstarrte, jedoch bei Raumtemperatur wieder flüssig wurde. Nach abermaligem Einengen bei $60^{\circ}/12$ Torr wurde die inzwischen noch dunkler gewordene Flüssigkeit nach dem Ausfrieren bei Raumtemperatur nicht mehr flüssig. Das feste Produkt erwies sich als sehr gut löslich in Äther, als weniger gut löslich in Petroläther. Auf Grund dieser Erfahrung wurde es schließlich in einem „Zweischenkelgefäß“²⁶⁾ unter Verwendung von Äther/Petroläther (1:1) umkristallisiert (Kühlmittel: Äthanol/Trockeneis). Die erhaltenen farblosen Kristalle wurden i. Hochvak. getrocknet. Analyse und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in 1,2-Dibrom-äthan zeigten, daß reines $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ vorlag.

$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (643.0)	Ber. C 44.80	H 3.16	F 23.60	P 19.27	Ni 9.13
	Gef. C 42.67, 42.67	H 2.98, 3.01	F 22.50, 22.60	P 19.02	Ni 9.07, 8.94

(Zur P-Bestimmung wurde in der WURTZSCHMITT-Bombe aufgeschlossen, zur F-Bestimmung mit Natriumäthylat zersetzt.)

*Nickel-tetrakis-nitridophosphin*²²⁾: In einem Zweischenkelgefäß²⁶⁾ wurden auf 4.1 g (0.01 Mol) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ etwa 30 ccm flüssiges Ammoniak kondensiert (Kühlung mit flüssiger Luft). Nach dem Auftauen des festen Ammoniaks setzte eine lebhaftere Reaktion ein, und es schieden sich in zunehmender Menge farblose Kristalle ab. Diese wurden durch die Fritte des Zweischenkelgefäßes abfiltriert und nach Rückkondensieren von Ammoniak mehrfach ausgewaschen. Nun wurde die klare, farblose Lösung langsam eingeeengt. Allmählich wurde diese gelborangefarben und es begann sich ein festes, zunächst völlig farbloses Produkt auszuscheiden. Jedoch ging diese offensichtlich reine Substanz bereits bei sehr tiefer Temperatur in eine braungelbe, zähe Masse über, als versucht wurde, das Ammoniak völlig abzudampfen.

²³⁾ Ann. Chimie 44, 134 [1954]. ²⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 79, 3681 [1957].

²⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 755 [1951].

²⁶⁾ Vgl. F. SEEL und N. HADJI WALASSIS, Z. anorg. allg. Chem. 261, 85 [1950].

Das hochviskose Produkt war in Wasser sehr leicht löslich. Beim Auflösen trat ein ekel-erregender Geruch auf. Die Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten über Orange nach tief Rot und schließlich Schwarz, und nach einigem Stehenlassen begannen sich schwarze Flocken auszuscheiden. (Dieses Verhalten sprach für das Vorliegen eines Elementkomplexes des Nickels, das bei der Umsetzung mit Ammoniak seine Oxydationsstufe offensichtlich nicht ändert.) Die überstehende, klare Lösung wurde allmählich leicht grünlich, wohl infolge Autoxydation des Nickels.

Zur Analyse wurden bei einem zweiten Versuch 50 ccm 10-proz. Salzsäure eingesaugt. Das Hydrolysat wurde unter Zusatz von Perhydrol mehrmals eingedampft und schließlich auf 250 ccm aufgefüllt. 10 ccm Lösung enthielten 0.164 mg-Atom Nickel, 0.590 mg-Atom Phosphor und 0.645 mg-Atom Stickstoff, entspr. einem Verhältnis Ni:P:N = 1:3.6:3.9. Der etwas zu hohe Nickelwert ist wohl auf einen Gehalt an elementarem Nickel zurückzuführen (das durch Zersetzung der Verbindung entstanden ist), der Umstand, daß das Verhältnis P:N nicht genau 1:1 ist, auf Vorliegen von NH-Gruppen, d. h. noch nicht völlig abgeschlossene Kondensation der Amido- zur Nitridoverbindung.

Umsetzung von Phenylphosphordichlorid mit Kaliumfluorsulfinat: Zu einer Suspension von 100 g KSO_2F in 150 ccm Benzol in einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler wurden innerhalb einer Stde. 53.6 g = 40.6 ccm (0.3 Mol) Phenylphosphordichlorid in 30 ccm Benzol zugegeben. Die exotherme Umsetzung setzte sofort ein, und die Temperatur steigerte sich bis zum schwachen Rückfluß des Benzols. Es wurde noch weitere 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das Reaktionsgemisch stark schäumte. Nach Stehenlassen über Nacht wurde vom festen Rückstand abfiltriert und mit Benzol mehrfach ausgewaschen. Dann wurde das Lösungsmittel über eine Widmer-Spirale abdestilliert, bis der Siedepunkt über 80° stieg. Die Fortsetzung der Destillation im Wasserstrahlvakuum über eine kleine Raschig-Kolonnen ergab 13 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₄ 73° und Brechungsindex n_D^{20} 1.4881, die in allen Eigenschaften (einschließlich des IR-Spektrums) mit dem Produkt eines Vorversuches identisch war, bei dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ mit KSO_2F ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels umgesetzt worden war.

Das Reaktionsprodukt setzte sich heftig mit Natronlauge um. Im Hydrolysat konnte Fluor nachgewiesen werden, während Chlor nicht mehr vorlag. Konz. Salpetersäure verursachte eine sofortige Schwefel-Abscheidung. Hieraus mußte geschlossen werden, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt jedenfalls nicht um reines Phenylphosphordifluorid handeln konnte. Außerdem mußte das Reaktionsprodukt Sauerstoff enthalten, da sich der C-, H-, P-, S- und F-Gehalt nicht zu 100% ergänzten (s. unten!). Das IR-Spektrum der erhaltenen Flüssigkeit war sehr ähnlich den Spektren des Phenylphosphonsäuredifluorids und des Phenylthiophosphonsäuredifluorids und zeigte nicht charakteristische Banden von $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$, die auch das Spektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ haben müßte (vgl. Tab. 3). Es mußte sich also um ein Gemisch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ handeln, das durch die Beteiligung von Schwefeldioxyd an der Reaktion entstanden war. (Ein gesonderter Versuch ergab, daß SO_2 auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ nicht einwirkt.) Durch lineare Extrapolation ließ sich aus dem Schwefel- und Sauerstoffgehalt des Reaktionsproduktes und aus seinem Brechungsindex ermitteln, daß es $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ (n_D^{20} 1.4675²⁷⁾ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ (n_D^{20} 1.5140²⁷⁾ im Verhältnis von 57:43 enthält. (An sich wäre zu erwarten, daß die Umsetzung die Schwefel- und die Sauerstoffverbindung in dem gleichen Verhältnis liefert, wie die Elemente in Schwefeldioxyd enthalten sind. Hierzu ist zu bemerken, daß lediglich eine Fraktion des entstandenen flüssigen Produktes analytisch untersucht wurde.)

²⁷⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen von R. SCHMUTZLER.

Tab. 3. Hauptbanden des NaCl-Teiles der IR-Spektren von $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ und des Gemisches der beiden letzteren

$\text{Ni}(\text{PF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$	Gemisch	
		668 (st)	663 (st)	} $\nu\text{-P-F}$
	687 (st)	692 (st)	688 (st)	
708 (st)	712 (s)	713 (s)	715 (s)	
744 (st)	746 (st)	745 (st)	748 (st)	
		762 (st)	764 (st)	
795 (sst)				
	870 (sst)	870 (sst)	867 (sst)	
	895 (sst)	895 (sst)	895 (sst)	
926 (m)				
1108 (st)	1137 (st)	1133 (st)	1140 (st)	
1283 (m)				
1310 (m)				
	1330 (st)	1333 (st)	1332 (st)	
1440 (st)	1445 (st)	1444 (st)	1446 (st)	
1488 (s)	1489 (s)	1489 (s)	1483 (s)	
1573 (m)				
1589 (m)	1598 (m)	1593 (m)	1597 (m)	

Nachfolgend sind die Analysenergebnisse für das beschriebene Reaktionsprodukt angegeben und mit berechneten Werten verglichen, die für $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ gelten:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ (146.1)	Ber. C 49.30 H 3.38 F 26.00	P 21.20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ (162.1)	Ber. C 44.47 H 3.11 F 23.44	P 19.11
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ (178.1)	Ber. C 40.45 H 2.83 F 21.32 S 18.00	P 17.41
	Gef. C 42.30 H 2.95 F 20.80 S 7.80	P 17.70

Daß das Gemisch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PSF}_2$ durch Destillation nicht getrennt werden konnte, erklärt sich aus den praktisch gleichen Siedepunkten der Komponenten: $70-71^\circ/12$ Torr bzw. $70^\circ/13$ Torr²⁷⁾. In zahlreichen anderen Fällen ist bekannt, daß die Siedepunkte analoger Verbindungen mit PO-Gruppen einerseits und PS-Gruppen andererseits sehr nahe beieinander liegen (vgl. Tab. 4).

Tab. 4²⁸⁾. Siedepunkte von Derivaten der Phosphorsäure und der Monothiophosphorsäure

	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PX}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PX}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PXCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPXF}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OPXCl}_2$
X = O	$79^\circ/12$ Torr	$99^\circ/13$ Torr	$93^\circ/10$ Torr	$85-86^\circ$	$130-134^\circ/21$ Torr
X = S	$78^\circ/12$ Torr	$95^\circ/12$ Torr	$85^\circ/10$ Torr	78.4°	$133^\circ/22$ Torr

Anm. b. d. Korr.: Inzwischen haben auch D. W. MEEK, D. K. STRAUB und R. S. DRAGO²⁹⁾ über die auffällige Thermochromie der Verbindung $\text{NiCl}_2 \cdot 3 \text{OS}(\text{CH}_3)_2$ in Dimethylsulfoxyd-Lösung berichtet. Ebenso wie F. A. COTTON und R. FRANCIS¹⁶⁾ betrachten sie den Komplex als Salz der beiden Ionen $\text{Ni}[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_6^{2\ominus}$ (hellgrün) und $\text{NiCl}_4^{2\ominus}$ (tief blau) und deuten die Thermochromie durch die Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichten der Art $\text{NiCl}_4^{2\ominus} + 6 \text{OS}(\text{CH}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ni}[\text{OS}(\text{CH}_3)_2]_6^{2\ominus} + 4 \text{Cl}^\ominus$, die sich in Dimethylsulfoxyd-Lösung einstellen. Tatsächlich zeigt Nickelnitrat in Dimethylsulfoxyd die beschriebene Erscheinung nur bei Gegenwart von Chlor- (und auch Brom-)Ionen, so daß die gegebene Erklärung überzeugt.

²⁸⁾ Zusammenge stellt nach Angaben von G. M. KOSOLAPOFF, „Organophosphorus Compounds“, New York und London, 1957, S. 241 ff.

²⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 6013 [1960].