

KURT ISSLEIB, HANS-OTTO FRÖHLICH und EBERHARD WENSCHUH

Alkali-Phosphorverbindungen und ihr reaktives Verhalten, XVI¹⁾

P.P.-Disubstituierte Phosphide von Kobalt(II) und Nickel(II)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Halle

(Eingegangen am 17. Mai 1962)

$KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan und $LiP(C_6H_{11})_2$ reagieren mit $CoBr_2$ unter Bildung der entsprechenden Schwermetallphosphide $[Co^{II}(PR_2)_2]_2$. Während sich $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan mit $[(C_2H_5)_3PO]_2NiBr_2$ zu dem dimeren Nickel(II)-bis-diphenylphosphid umsetzt, erfolgt bei analoger Reaktion mit $NiBr_2$ eine teilweise Reduktion zu elementarem Nickel bei gleichzeitiger Oxydation zu Tetraphenyldiphosphin. Aus $NiBr_2$ und $LiP(C_6H_{11})_2$ bildet sich bevorzugt $LiNi[P(C_6H_{11})_2]_3$, aus dem mit Methanol der diamagnetische und plankonfigurierte Zweikernkomplex



entsteht.

P.P.-Disubstituierte Schwermetallphosphide bilden sich in der Regel aus wasserfreien Metallsalzen und $MePR_2$. Neben einer Substitution des Halogens der Metallsalze kann aber auch eine teilweise Redoxreaktion stattfinden, wobei die dem Wertigkeitswechsel des Metallsalzes entsprechende Menge an Diphosphin R_2P-PR_2 entsteht²⁾.

Im folgenden soll über die Umsetzungen von $CoBr_2$ bzw. $NiBr_2$ mit Kaliumdiphenyl- und Lithium-dicyclohexyl-phosphid berichtet werden.

Umsetzung von $CoBr_2$ mit $KP(C_6H_5)_2$ bzw. $LiP(C_6H_{11})_2$

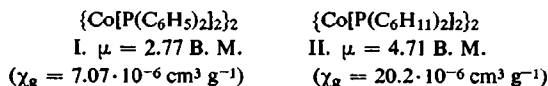
Aus äquimolaren Mengen von wasserfreiem $CoBr_2$ und $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan bzw. $LiP(C_6H_{11})_2$ entstanden in Tetrahydrofuran (THF) schwarzbraune Lösungen, aus denen nach Abtrennen von KBr bzw. $LiBr$ das Kobalt(II)-bis-diphenylphosphid (I) und das Kobalt(II)-bis-dicyclohexylphosphid (II) isoliert wurden. I und II unterscheiden sich von $Cu^I P(C_6H_5)_2$ durch die überraschend gute Löslichkeit in indifferenten organischen Lösungsmitteln, die Luftempfindlichkeit und die schwarzbraune Farbe. Gegenüber Alkaliphosphid $MePR_2$, wie es das Entstehen von $KCu[P(C_6H_5)_2]_2$ ²⁾ bzw. $LiCu[P(C_6H_{11})_2]_2$ ³⁾ veranschaulicht, verhalten sich I und II indifferent. Während an Hand kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bzw. Dioxan

¹⁾ XV. Mittel.: K. ISSLEIB und H. J. DEYLLIG, Z. Naturforsch. 17b, 198 [1962].

²⁾ K. ISSLEIB und H.-O. FRÖHLICH, Chem. Ber. 95, 375 [1962].

³⁾ K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, unveröffentlicht.

für I und II die gleiche Molekülgröße — es resultierte etwa der doppelte Wert der monomeren Verbindung — ermittelt wurde, ist das magnetische Verhalten bei 291° K⁴⁾ gemäß



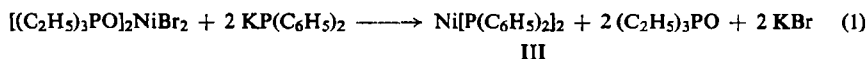
unterschiedlich. Orientierende Versuche zeigten, daß sich komplexaktive N- bzw. P-haltige Liganden nicht zusätzlich an I und II anlagern, ohne die Zweikernstruktur zu sprengen. Dieses Verhalten wie auch der Nichtelektrolytcharakter und die Löslichkeitseigenschaften von I und II lassen vermuten, daß es sich um komplexanalogue Verbindungen mit Phosphidoresten „R₂P—“ als Brückenliganden handelt. Der auf Grund des gegenüber II wesentlich kleineren magnetischen Moments von I zu diskutierende Kobalt(I)-phosphid-phosphinkomplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PHCo}^{\text{I}}\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ kann durch das bei der Reaktion nicht gebildete Tetraphenyldiphosphin und durch das bei der Zersetzung von I mit Natronlauge neben $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ entstandene Kobalt(II)-hydroxyd ausgeschlossen werden.

I reagierte ferner in Toluol mit Jod (Umsetzungsverhältnis I : J₂ = 1 : 1) unter Bildung eines schwarzbraunen Reaktionsproduktes mit einem Atomverhältnis von Co : P : J = 1 : 2.02 : 1.04, was der Formel $\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{J}$ entspricht. Näheres hierüber wird im Zusammenhang mit dem Reaktionsverhalten der Schwermetall-phosphide beschrieben werden, wie auch Aussagen zur Molekelgestalt von I und II späteren Strukturuntersuchungen vorbehalten bleiben.

Umsetzung von NiBr_2 mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$

Die Reaktion von NiBr_2 mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in THF verlief uneinheitlich. Neben einer dunkelgrünen Lösung, aus der nach Aufarbeiten Nickel(II)-bis-diphenylphosphid (III) und Tetraphenyldiphosphin isoliert wurden, entstand auch ein schwarzgrüner Rückstand, der KBr, elementares Nickel und wenig $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ bzw. III enthielt. Somit wird ein Teil von NiBr_2 durch $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu Ni reduziert bei gleichzeitiger Oxydation zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Die Intermediärbildung eines Nickel(I)-phosphids, das zu den erwähnten Endprodukten disproportioniert, ist auszuschließen, da lösliche Nickelsalze eindeutig III lieferten. Offenbar ist die teilweise heterogene Reaktion der Ausgangssubstanzen für diesen Redox-Vorgang verantwortlich. Dies änderte sich auch nicht, als die Umsetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wurden.

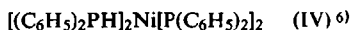
Als an Stelle von NiBr_2 der in THF lösliche Komplex $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{NiBr}_2$ ⁵⁾ eingesetzt wurde, waren Nebenreaktionen nicht zu beobachten und III bildete sich entsprechend Gl. (1).



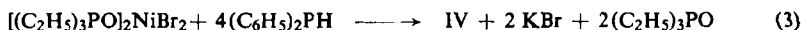
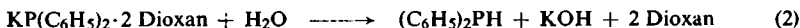
⁴⁾ Wir danken Dr. W. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena, für die Durchführung der Messungen.

⁵⁾ K. ISSLEIB und B. MITSCHERLING, Z. anorg. allg. Chem. 304, 73 [1960].

Für die Umsetzung war es erforderlich, absol. trockenes $(C_2H_5)_3PO$ zu verwenden, andernfalls durch Hydrolyse von $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan auch gelbes

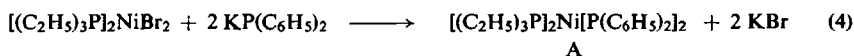


entstand. Die Komplexbildung entspricht Gl. (2) und (3):



Die gute Löslichkeit von III in organischen Lösungsmitteln hatte zur Folge, daß nur Ausb. von 25–30% zu erzielen waren. Versuche, III durch Sublimation i. Vak. aus dem Rückstand zu isolieren, scheiterten an der bei etwa 140° einsetzenden Zersetzung, wobei u. a. $(C_6H_5)_3P$ entstand, das mittels CH_3J als $[CH_3(C_6H_5)_3P]J$ nachgewiesen werden konnte.

Daß für die Darstellung von III nur „schwache“ Nickelkomplexe geeignet sind, war an der Umsetzung des stabilen $[(C_2H_5)_3P]_2NiBr_2^{7)}$ mit $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan ersichtlich. Nach Gl. (4)



enthielt der Rückstand die theoret. Menge KBr und die THF-Lösung den Komplex A. Er war nicht kristallin zu erhalten. Auch nach Abdestillieren von THF, Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln und längerem Aufbewahren im Kühlschrank blieb er ölig. Die Zusammensetzung des schwarzgrünen, selbst in Petroläther (Sdp. 40–50°) gut löslichen Komplexes A konnte durch oxydativen Abbau mit $NaOH/H_2O_2$ bewiesen werden. Es entstanden $(C_6H_5)_2POOH$, $(C_2H_5)_3PO$ und $Ni(OH)_2$.

III löst sich in Benzol dimolekular, jedoch ist bei höherer Konzentration eine Zunahme des Molekulargewichts festzustellen. Damit ist III analog I und II strukturiert. Das magnetische Verhalten⁴⁾ von

$$\{Ni[P(C_6H_5)_2]_2\}_2 \quad \mu = 1.13 \text{ B. M. } (\chi_g^{291^\circ K} = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})$$

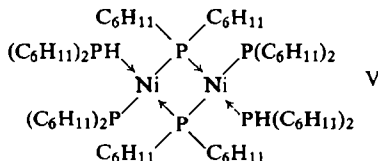
ist mit jenem von I vergleichbar. In I und III liegen also sehr stark reduzierte Momente von Co^{II} und Ni^{II} vor. Gleichmaßen wie I und II ist auch III komplexinaktiv. So verhält sich III zu $(C_6H_5)_2PH$ bei Raumtemperatur indifferent, und nach längerem Kochen entsteht dann IV, was die relative Beständigkeit der „Phosphidobrücken“ in III veranschaulicht.

Entgegen der Umsetzung von $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2$ Dioxan fand im Falle des $LiP(C_6H_{11})_2$ mit $NiBr_2$ keine Reduktion zu Nickel statt. Aus den Komponenten wurde nach Aufarbeiten der Lösung ein schwarzbraunes Öl erhalten, das mit Methanol das Dicyclohexylphosphin-nickel(II)-bis-dicyclohexylphosphid (V) bildete. Je nach Mengenverhältnis von $LiP(C_6H_{11})_2$ und $NiBr_2$ blieb ein Teil von $NiBr_2$ unumgesetzt. Ein Mol.-Verhältnis von $LiP(C_6H_{11})_2 : NiBr_2 = 3 : 1$ erwies sich für die Reaktion am geeignetsten.

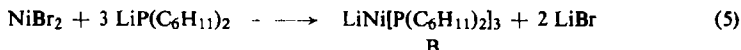
⁶⁾ K. ISSLEIB und E. WENSCHUH, Z. anorg. allg. Chem. 305, 15 [1960].

⁷⁾ K. A. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 229, 225 [1936].

V löst sich in Dioxan dimolekular und ist diamagnetisch ($\chi_g^{291^\circ \text{K}} = 0.57 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)⁴⁾. Dies charakterisiert V als plangebauten Zweikernkomplex mit Phosphidoresten „(C₆H₁₁)₂P-“⁸⁾ als Brückenfunktion.



Das Entstehen von V ist somit nach Gl. (5) und (6)



zu erklären. Das Intermediärprodukt B war infolge des hartnäckig anhaftenden LiBr nicht analysenrein zu erhalten; B ist nach allem das bevorzugte Reaktionsprodukt, denn auch der Einsatz von [(C₂H₅)₃PO]₂NiBr₂ führte nicht zu reinem Nickel(II)-bis-dicyclohexylphosphid, sondern zu V.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Reaktionen werden unter Argon durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel werden wie üblich (vgl. frühere Mitteil.) gereinigt.

Kobalt(II)-bis-diphenylphosphid (I): Zu der auf -10 bis -15° abgekühlten Lösung von 7.1 g CoBr₂ in 90 ccm THF gibt man tropfenweise unter Rühren 26 g KP(C₆H₅)₂ · 2 Dioxan in 80 ccm THF. Nach Entfernen des Kältebades wird 4 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und das Reaktionsgemisch über eine mit Kieselgur bedeckte G4-Fritte filtriert. Die Lösung⁹⁾ wird i. Vak. bis auf 40–50 ccm eingeeengt, unter Rühren zu 250 ccm siedendem Äthanol getropft und ausgefallenes I noch heiß über eine G4-Fritte abfiltriert. Nach Waschen mit wenig Äthanol trocknet man I bei 70° i. Vak. Ausb. 10.5 g (75.3 % d. Th.). I ist luftempfindlich und löst sich gut in Benzol, Dioxan und THF und schwer in Petroläther und Äthanol.

{Co[P(C₆H₅)₂]₂}₂ (858.6) Ber. Co 13.73 P 14.43

Gef. Co 13.86 P 14.53 Mol.-Gew. 872.4*

⁹⁾ Kryoskop. in Benzol, je nach Konz. auch Mol.-Gew. 975.3 und 1020.

Kobalt(II)-bis-dicyclohexylphosphid (II): Einer Suspension von 12 g LiP(C₆H₁₁)₂ in 100 ccm Benzol läßt man eine Lösung von 6.5 g CoBr₂ in 100 ccm THF zutropfen, rührt 3 Stdn. bei Raumtemperatur, filtriert dann über eine mit Kieselgur bedeckte G4-Fritte und engt die Lösung i. Vak. bis zur Trockne ein. Um LiBr zu entfernen, löst man den Rückstand in 100 ccm Benzol und läßt die über eine G4-Fritte filtrierte und auf etwa 30 ccm eingeengte

⁸⁾ Vgl. Zweikernkomplex des Palladiums
R. G. HAYTER, Nature [London] 1962, 193, 872.



⁹⁾ Nach anfänglichen Versuchen wurde die Lösung i. Vak. vollständig eingeeengt, der Rückstand in 60 ccm Benzol gelöst und die filtrierte, auf 20 ccm eingeeengte Lösung zu 120 ccm Petroläther (Sdp. 80–90°) gegeben, wobei I ausfällt. I wird nach Filtrieren nochmals aus Benzol/Petroläther umgefällt. Ausb. 4.7 g (33.7% d. Th.).

Lösung zu 80 ccm kaltem Methanol tropfen. *II* fällt in schwarzbraunen Kristallen aus. Sie werden abfiltriert, mit Methanol gewaschen und i. Vak. bei 70° getrocknet. Falls notwendig, wird *II* durch Umfällen in Benzol/Methanol gereinigt. Ausb. 11 g (82.5% d. Th.). Löslichkeits-eigenschaften wie *I*.

$\{\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$ (906.9) Ber. Co 13.00 P 13.66

Gef. Co 13.10 P 13.90 Mol.-Gew. 935 (kryoskop. in Dioxan)

Nickel(II)-bis-diphenylphosphid (III)

a) aus NiBr_2 : Analog *I* läßt man zu einer Suspension von 4.05 g NiBr_2 in 100 ccm THF 14.8 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan in 80 ccm THF tropfen. Das Reaktionsgemisch wird $\frac{1}{2}$ Stde. im Kältebad sowie 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, wie üblich filtriert und der Rückstand 3 mal mit je 30 ccm THF gewaschen. Nach vollständigem Einengen des Filtrats und Lösen des Rückstandes in 70 ccm Benzol läßt man die erneut filtrierte und auf etwa 40 ccm eingeengte Lösung zu 130 ccm siedendem Petroläther (Sdp. 80–90°) tropfen. *III* wird aus der noch heißen Lösung abfiltriert, nochmals aus Benzol/Petroläther umgefällt, mit Petroläther gewaschen und i. Vak. bei 60° getrocknet. Ausb. 1.1 g (13.8% d. Th.).

b) aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}]_2\text{NiBr}_2$: Die aus 5.5 g NiBr_2 und 7.3 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$ in 50 ccm THF hergestellte und filtrierte Komplexsalzlösung läßt man analog *I* zu 20 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan tropfen. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, die Lösung i. Vak. auf 40–50 ccm eingeeengt, filtriert und zu 150 ccm kaltem (5–6°) Methanol getropft, wobei *III* ausfällt. *III* wird nochmals aus 30 ccm THF und 150 ccm Äthanol umgefällt. Ausb. 2.3 g (21.5% d. Th.). Löslichkeits-eigenschaften wie *I*.

$\{\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\}_2$ (858.1) Ber. Ni 13.68 P 14.44

Gef. Ni 13.46 P 14.53

Mol.-Gew. 942.7, 1032 (kryoskop. in Benzol)

c) *Isolierung der Nebenprodukte*: Der nach *IIIa* erhaltene schwarzgrüne Rückstand wird mit Wasser bromidfrei gewaschen und i. Vak. bei 60° getrocknet. Er enthält 38% Ni (52% des eingesetzten NiBr_2) und 11% P. Nach Einengen des Waschwassers erhält man 4.2 g KBr (95.2% d. Th.). $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird im Filtrat eines Reaktionsansatzes, der nach *IIIa* aus 29 g $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2$ Dioxan, 7.9 g NiBr_2 und 100 ccm THF hergestellt wurde, nachgewiesen. Hierzu destilliert man i. Vak. das THF ab, löst den Rückstand in 70 ccm Benzol und engt die Lösung auf 20 ccm ein. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird abfiltriert, mit wenig Petroläther (Sdp. 50–60°) gewaschen und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.5 g (Rohprodukt); Schmp. 122–123°.

Bis-[diphenylphosphido-diphenylphosphin]-nickel(II) (IV): Die Lösung von 2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}$ und 1 g *III* in 25 ccm THF wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen der Lösung auf etwa 10 ccm kristallisiert *IV* aus. Ausb. 0.7 g; Zers.-P. 171–172° (aus Toluol) (Lit. 6): 172–173°.

Dicyclohexylphosphin-nickel(II)-bis-dicyclohexylphosphid (V): Zu 9 g $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ in 250 ccm THF werden unter Rühren aus einem Schlenk-Gefäß in kleinen Portionen 4.3 g NiBr_2 gegeben. Nach 3–4stdg. Rühren bei Raumtemperatur filtriert man nicht umgesetztes NiBr_2 über eine G4-Fritte ab und versetzt die auf etwa 30 ccm eingeeengte Lösung mit 150 ccm absol. Methanol. *V* fällt zunächst als schwarzbraunes Öl aus, das im Eisschrank fest wird. *V* wird nach Filtrieren bei 60° i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.7 g (49.2% d. Th.); Zers.-P. 115°. Löslichkeits-eigenschaften wie *I*.

$\{(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PHNi}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2\}_2$ (1303.0) Ber. Ni 9.01 P 14.27

Gef. Ni 9.15 P 14.20

Mol.-Gew. 1140 (kryoskop. in Dioxan)