

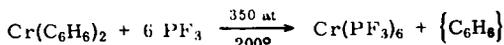
THOMAS KRUCK

Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe, II¹⁾**Hexakis(trifluorphosphin)-chrom(0) und Tris(trifluorphosphin)-chrom(0)-tricarbonyl**

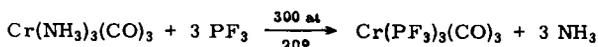
Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 5. März 1964)

Bei Hochdruckumsetzungen von Trifluorphosphin mit Dibenzolchrom entsteht in einer Trockenreaktion kristallines, farbloses Hexakis(trifluorphosphin)-chrom(0):



Die flüchtige, diamagnetische Verbindung gleicht in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten weitgehend dem Chromhexacarbonyl. Mit Mesitylenchrom(0)-tricarbonyl und Chromhexacarbonyl bildet Trifluorphosphin Gemische der Verbindungen $\text{Cr}(\text{PF}_3)_{6-n}(\text{CO})_n$ ($n \geq 3$), hingegen liefert Triamminchrom(0)-tricarbonyl mit Trifluorphosphin unter Druck gemäß



das ebenfalls farblose, kristalline und äußerst flüchtige Tris(trifluorphosphin)-chrom(0)-tricarbonyl. Nach dem IR-Spektrum ist für den diamagnetischen Komplex *cis*-Stellung der PF_3 -Liganden anzunehmen.

Die erste Verbindung mit Trifluorphosphin, $\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{F}_2$, wurde 1891 von H. MOISSAN²⁾ bei der Umsetzung von Phosphorpentafluorid mit Platinschwamm dargestellt. Lange Zeit wurde diese zunächst als PtPF_5 formulierte Verbindung nicht als Trifluorphosphinkomplex erkannt und Trifluorphosphin auf seine Brauchbarkeit als Komplexligand überhaupt nicht geprüft. Erst J. CHATT³⁾ kam bei der Untersuchung des *trans*-Effekts aufgrund theoretischer Betrachtungen zu der Voraussage, daß Trifluorphosphin hinsichtlich seiner Komplexbildungseigenschaften dem Kohlenoxid sehr ähnlich sein mußte. Er bestätigte dies durch die Darstellung der beiden flüchtigen Verbindungen $[\text{Pt}(\text{PF}_3)\text{Cl}_2]_2$ und $\text{Pt}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}_2$, die in ihren Eigenschaften weitgehend den entsprechenden Carbonylen $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ und $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ gleichen. J. CHATT konnte außerdem zeigen, daß das Trifluorphosphin Kohlenoxid in seinen Komplexen mit Übergangsmetallen zu ersetzen vermag und vermutete eine dem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ analoge Nickel-Trifluorphosphin-Verbindung⁴⁾. Durch Umsetzung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Trifluorphosphin erhielt er ein Gemisch von Verbindungen entspr. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_{4-n}(\text{CO})_n$. Reines Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(0) wurde alsdann von G. WILKINSON⁵⁾ aus dem leicht zugänglichen

1) I. Mitteil.: TH. KRUCK, Z. Naturforsch. **19b**, 165 [1964].

2) Bull. Soc. chim. France [3] **5**, 454 [1891].

3) J. CHATT und A. A. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1951**, 3061.

4) Nature [London] **165**, 637 [1950].

5) J. Amer. chem. Soc. **73**, 3501 [1951].

$\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ in einer Druckreaktion mit PF_3 und durch Halogenaustausch mit SbF_3 dargestellt.

Die Existenz des dem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ weitgehend analogen, sehr stabilen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ließ vermuten, daß auch von anderen carbonylbildenden Übergangsmetallen derartige Trifluorphosphin-metall(0)-Komplexe darstellbar sind. Da sich die Hexacarbonyle der Chromgruppe durch großes Bildungsbestreben und Stabilität auszeichnen, wurde zunächst bei den Metallen der Chromgruppe versucht, *Hexakis(trifluorphosphin)-metall(0)-Komplexe* zu erhalten.

Wie im Falle des Nickels gezeigt wurde, ist für die Darstellung der homogenen PF_3 -Komplexe die Wahl einer geeigneten Ausgangsverbindung von entscheidender Bedeutung. Für die Chromverbindung $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ kommt vor allem eine der Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ analoge Drucksynthese oder die Einwirkung von PF_3 auf hexakoordinierte Chrom(0)-Komplexe, CrL_6 , mit leicht austauschbaren Liganden L in Betracht.

Zunächst wurde versucht, $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ entsprechend der für Chromhexacarbonyl glatt verlaufenden Synthese⁶⁾ aus CrCl_3 , AlCl_3 , Al-Pulver und Benzol unter einem PF_3 -Druck von über 350 at und bei verschiedenen Temperaturen oberhalb von 100° darzustellen. In jedem Falle wurde das eingesetzte CrCl_3 unverändert zurückerhalten, während das Benzol unter diesen Bedingungen mit PF_3 zu einer braunen, übelriechenden Verbindung umgesetzt wird, die noch nicht näher untersucht wurde. Um diese, die $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ -Synthese verhindernde Nebenreaktion zu umgehen, wurde in weiteren Versuchen *Dibenzolchrom*, das bei Hochdruckreaktionen mit Kohlenoxid $\text{Cr}(\text{CO})_6$ liefert⁷⁾, mit PF_3 umgesetzt. Dazu ließ man in einem Spezialautoklaven frisch sublimiertes Dibenzolchrom 12–24 Stdn. oberhalb von 200° unter einem PF_3 -Anfangsdruck von 300–400 at rotieren. Beim Abblasen wird vom PF_3 -Strom neben einer Flüssigkeit – vermutlich einem Gemisch fluorierter Kohlenwasserstoffe – eine farblose, kristalline Substanz mitgeführt, die in einer Kühlfalle ausgefroren und durch mehrmalige Sublimation im Hochvakuum gereinigt wird. Nach der Analyse liegt *Hexakis(trifluorphosphin)-chrom(0)* vor, das somit in einer Trockenreaktion entsteht, entspr.



Die an trockener Luft stabile Verbindung gleicht in ihrem Aussehen und den physikalischen Eigenschaften auffallend dem Chromhexacarbonyl. Sie kristallisiert in prächtigen farblosen, stark lichtbrechenden Rauten und Prismen, die unter dem Einfluß von Feuchtigkeit erst nach längerer Zeit infolge hydrolytischer Aufspaltung der P–F-Bindungen zerfließen. Die Substanz ist ausgesprochen hydrophob und löst sich gut in polaren, weniger in unpolaren organischen Mitteln. Verdünnte Mineral-säuren greifen nicht an, hingegen zersetzen Laugen und heiße konz. Salpetersäure rasch. Hervorzuheben ist die *thermische Stabilität* und die *Flüchtigkeit* der Verbindung, die selbst die des Chromhexacarbonyls übertreffen. $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ läßt sich mit nur geringen Verlusten leicht mit Wasserdampf übertreiben, und unter vermindertem Druck sublimiert es rasch bereits bei Raumtemperatur. In Stickstoffatmosphäre findet erst bei 300° Zersetzung unter Metallabscheidung statt.

⁶⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 90, 2532 [1957].

⁷⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. 91, 2395 [1958].

Magnetische Messungen bestätigen den für $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ erwarteten *Diamagnetismus* (d^2sp^3 -Hybridisierung). Im *IR-Spektrum*⁸⁾ (Tab. 1) treten *zwei* P—F-Valenzschwingungen zuzuordnende Banden auf, die gegenüber den beiden Banden des freien Trifluorphosphins (892 und 848/cm)⁹⁾ nur wenig nach *kürzeren Wellen* verschoben sind. Für $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ ist somit eine dem Chromhexacarbonyl analoge oktaedrische Struktur anzunehmen.

In weiteren Umsetzungen wurde versucht, auch *heterogene Trifluorphosphin-chrom(0)-Komplexe* darzustellen, die neben PF_3 speziell Kohlenoxid entspr. $\text{Cr}(\text{PF}_3)_{6-n}(\text{CO})_n$ enthalten. Sie lassen an Hand der IR-Spektren nähere Aussagen über den Bindungsmechanismus des PF_3 -Liganden erwarten.

Als Ausgangssubstanz wurde zunächst Triammin-chrom(0)-tricarbonyl gewählt. Während Triphenylphosphin das NH_3 nur unvollständig substituiert¹⁰⁾, erhält man durch Einwirkung von 350 at PF_3 auf frisch bereitetes $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3$ bei Raumtemperatur gemäß



praktisch quantitativ *Tris(trifluorphosphin)-chrom(0)-tricarbonyl*. Die Isolierung und Reinigung erfolgt wie beim $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$. Die in farblosen, stark lichtbrechenden Tetraedern und Rauten kristallisierende Verbindung löst sich gut in organischen Mitteln und ist durch *außerordentliche Flüchtigkeit* ausgezeichnet. Bereits bei Normaldruck und Raumtemperatur sublimiert sie in oft zentimeterlangen Nadeln. Ihre Dämpfe sind von erstickendem Geruch und rufen Atembeschwerden und Übelsein hervor. Die hydrophobe Substanz wird von Mineralsäuren nur langsam angegriffen, in Alkalien findet rasche Auflösung statt. Die Dämpfe zersetzen sich thermisch oberhalb von 100° unter Bildung eines Chromspiegels. Im *IR-Spektrum* des diamagnetischen Komplexes treten 3 C—O-Valenzschwingungsbanden auf, außerdem 4 Banden im 11 μ -Bereich, die P—F-Schwingungen zuzuordnen sind (Tab. 1). Aus der Anzahl der $\nu_{\text{C-O}}$ kann offenbar auf eine *cis-Stellung* (C_{3v} -Symmetrie) der 3 PF_3 -Liganden in dem oktaedrisch konfigurierten Komplex geschlossen werden. Nach längerem Aufbewahren an Licht sowie beim Erwärmen treten im IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ weitere C—O- und P—F-Valenzschwingungsbanden auf, die wahrscheinlich auf die Entstehung des *cis-trans*-Isomeren bzw. auf eine Dismutation in das Di- und Tetra-substitutionsprodukt $\text{Cr}(\text{PF}_3)_{6-n}(\text{CO})_n$ ($n = 2$ und 4) zurückzuführen sind.

Mesitylen-chrom(0)-tricarbonyl bildet mit PF_3 bei 350 at und Temperaturen über 100° quantitativ eine farblose, kristalline Substanz, die bei 30°/10 Torr sublimiert. Nach dem IR-Spektrum und der Analyse handelt es sich ebenfalls um $\text{Cr}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$, das jedoch durch geringe Anteile weiterer Substitutionsprodukte $\text{Cr}(\text{PF}_3)_{6-n}(\text{CO})_n$ verunreinigt ist. Auch die direkte Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit PF_3 unter Druck oberhalb von 150° führt *nicht* zu einem einheitlichen Substitutionsprodukt. Man erhält quantitativ eine sehr flüchtige, farblose, wachstartige Masse mit einem im

⁸⁾ Gasaufnahmen mit dem Perkin-Elmer Spektralphotometer, Modell 21, NaCl-Optik. Die im Bereich von 400—550/cm auftretenden Knickschwingungen $\delta_{\text{P-F}}$ bleiben bei der Betrachtung unberücksichtigt.

⁹⁾ H. S. GUTOWSKY und A. D. LIEHR, J. chem. Physics 20, 1652 [1952].

¹⁰⁾ W. HIEBER, W. ABECK und H. K. PLATZER, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 [1955].

5 μ - und 11 μ -Bereich bandenreichen IR-Spektrum. Eine Trennung des Gemisches war wegen der sehr ähnlichen Eigenschaften der fraglichen Komponenten noch nicht möglich. Nach IR-Spektrum und Analyse stellt jedoch $\text{Cr}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ das Hauptprodukt der Reaktion dar.

Tab. 1. IR-Spektren von Trifluorphosphin-chrom(0)-Komplexen⁸⁾

| Verbindung | cm ⁻¹ | Intensität *) | Zuordnung |
|---|------------------|---------------|------------------------|
| $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ | 2023 | w | ? |
| | 916 | ss | $\nu\text{P}-\text{F}$ |
| | 851 | s | $\nu\text{P}-\text{F}$ |
| $\text{Cr}(\text{PF}_3)_3(\text{CO})_3$ | 2062 | s | $\nu\text{C}-\text{O}$ |
| | 2010 | ss | $\nu\text{C}-\text{O}$ |
| | 1998 | ss | $\nu\text{C}-\text{O}$ |
| | 919 | ss | $\nu\text{P}-\text{F}$ |
| | 898 | ss | $\nu\text{P}-\text{F}$ |
| | 881 | s | $\nu\text{P}-\text{F}$ |
| | 859 | ss | $\nu\text{P}-\text{F}$ |

*) w = schwach, s = stark, ss = sehr stark.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER danke ich herzlichst für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und die großzügige Unterstützung durch Institutsmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche werden unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die *Hochdruckversuche* wurde ein Rotierautoklav von ca. 80 ccm Inhalt verwendet. Er besteht aus einem Spezialstahlmantel mit Kupferauskleidung und hält raschen und wiederholten Temperaturänderungen zwischen -200 und 250° stand.

Trifluorphosphin wurde durch Fluorierung von Phosphortrichlorid mittels Zinkfluorid dargestellt.

Hexakis(trifluorphosphin)-chrom(0): 2.0 g subl. *Dibenzolchrom* werden in einem Glaseinsatz in den Druckraum des Autoklaven gebracht, dieser evakuiert (10^{-3} Torr), mit flüssigem Stickstoff auf -190° gekühlt und 65–70 ccm flüssiges *Trifluorphosphin* (Sdp. -101° , krit. Temp. -4°) einkondensiert. Nach dem Auftauen beträgt der PF_3 -Druck 600–800 at. Durch Abfächeln mit der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners wird der Autoklav auf undichte Stellen geprüft, wobei entweichendes PF_3 mit gelber Flamme abbrennt. Der gewünschte PF_3 -Anfangsdruck von 350 at kann leicht und ohne Verluste durch Zurückkondensieren des überschüssigen PF_3 eingestellt werden. In einem elektrisch geheizten Ofen mit Temperaturregelung läßt man den Autoklaven ca. 15 Std. bei $210-230^\circ$ rotieren. Nach dem Abkühlen auf etwa 50° wird das PF_3 in ein Schlenk-Rohr kondensiert, wobei sich die Verbindung mit dem PF_3 -Strom quantitativ aus dem Autoklaven verflüchtigt. Beim Umkondensieren⁹⁾ des PF_3 verbleiben die Hauptmenge des $\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ und etwa 1 ccm einer farblosen Flüssigkeit in dem durch das absiedende PF_3 auf -100° gekühlten Schlenk-Rohr. Dieser Rückstand wird bei -20° mit 5 ccm Petroläther digeriert, abdekantiert und kurz an der Wasserstrahlpumpe getrocknet. Nach dem Umsublimieren bei 30° i. Hochvak. ist die Verbindung analysenrein. Ausb. ca. 10%. Schmp. 193° , Zersetzung ab 300° (unter Stickstoff im Einschmelzröhrchen).

Im Autoklaven befindet sich als Hauptprodukt der Reaktion ein nicht flüchtiges, graugrünes, pyrophores Pulver, das Chrom und Phosphor enthält, sonst aber nicht näher untersucht wurde.

$\text{Cr}(\text{PF}_3)_6$ (579.9) Ber. Cr 8.97 P 32.05 Gef. Cr 9.01 P 31.8

Tris(trifluorosphin)-chrom(0)-tricarboxyl: Ca. 2.0 g frisch bereitetes *Triamin-chrom(0)-tricarboxyl*¹⁰⁾ läßt man im Autoklaven 10–15 Stdn. unter einem PF_3 -Druck von 350 at bei 20–30° rotieren. Beim Abblasen wird das PF_3 durch 2 Kühlfallen (–80°) geleitet und dann bei –190° in einem Schlenk-Rohr kondensiert. Während die Hauptmenge der Verbindung in den beiden Kühlfallen ausfriert, wird ein beachtlicher Teil infolge ihrer Flüchtigkeit mitgerissen und erst bei –190° ausgefroren. Die farblosen Kristalle werden gesammelt und durch mehrmalige Sublimation bei 25°/10 Torr gereinigt.

$Cr(PF_3)_3(CO)_3$ (400.0) Ber. Cr 13.00 P 23.24 Gef. Cr 13.0 P 23.4

Unter der Einwirkung von Licht und Wärme und besonders bei Anwendung höherer Reaktionstemperaturen (über 50°) bei der Darstellung treten im IR-Spektrum⁸⁾ von $Cr(PF_3)_3(CO)_3$ (2063 m, 2011 s, 1996 ss) weitere CO-Banden auf (LiF-Optik): 2103, 2084, 1973, 1965/cm.

Umsetzung von PF_3 mit Mesitylen-chrom(0)-tricarboxyl: 2.7 g subl. *Mesitylen-chrom(0)-tricarboxyl* werden 15 Stdn. bei 140–150° mit PF_3 unter einem Druck von 350 at umgesetzt. Man erhält quantitativ eine kristalline, farblose Substanz, die beim Abblasen mit PF_3 aus dem Autoklaven herausgetragen und in Kühlfallen (–80°) ausgefroren wird. Nach zweimaliger Sublimation bei 30°/10 Torr fallen stark lichtbrechende, bei 68° schmelzende Rauten an. Aufgrund der Analyse (Gef. Cr 12.7; P 23.9) stellt das Reaktionsprodukt in der Hauptsache $Cr(PF_3)_3(CO)_3$ dar.

IR-Spektrum (Gasaufnahme mit NaCl-Optik): 2073, 2048 (m); 2005, 1995 (ss); 1966 (sh); 952 (w); 936 (m); 913 (s, sh); 901 (ss); 875 (s); 861 (ss).

Umsetzung von PF_3 mit Chromhexacarbonyl: Im Rotierautoklaven werden bei 180–190° 5.0 g *Chromhexacarbonyl* 36 Stdn. unter einem PF_3 -Druck von 300 at umgesetzt. Nach dem Abkühlen auf 50° wird das PF_3 über zwei mit Methanol/Trockeneis gekühlte Fallen in ein in flüssigen Stickstoff tauchendes Schlenk-Rohr abgeblasen. In den beiden Kühlfallen friert eine beträchtliche Menge einer farblosen, grobkristallinen und bei Raumtemperatur gerade noch festen Substanz aus. Nach mehrmaliger Sublimation bei 20°/10 Torr erhöht sich der Schmp. auf 34°. Analyse: Cr 12.80, P 24.2. Unverändertes Chromhexacarbonyl sowie $Cr(PF_3)_6$ wurden nicht beobachtet.

IR-Spektrum (Gasaufnahme mit NaCl-Optik): 2103, 2084, 2066, 2043, 2012, 1997, 1967, 1909; 933, 913, 898, 877, 857/cm.

Messung der Suszeptibilitäten

Die magnetischen Messungen wurden nach einer bei W. HIEBER und Mitarb.¹¹⁾ beschriebenen Methode durchgeführt¹²⁾. In Tab. 2 sind χ_g in $[cm^3 \cdot g^{-1}]$ und χ_{Mol} in $[cm^3 \cdot Mol^{-1}]$ angegeben; die Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

Tab. 2. Magnetisches Verhalten von Trifluorosphin-chrom(0)-Komplexen

| $T [^\circ K]$ | $\chi_g \cdot 10^6$ | $\chi_{Mol} \cdot 10^6$ |
|--------------------|---------------------|-------------------------|
| $Cr(PF_3)_6$ | | |
| 296 | $-0.458 \pm 12\%$ | –265 |
| 195 | $-0.439 \pm 13\%$ | –255 |
| 77 | $-0.654 \pm 17\%$ | –379 |
| $Cr(PF_3)_3(CO)_3$ | | |
| 293 | $-0.417 \pm 10\%$ | –167 |
| 195 | $-0.432 \pm 10\%$ | –172 |
| 77 | $-0.481 \pm 12\%$ | –192 |

11) W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].

12) Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn Dipl.-Chem. M. HÖFLER.