

Thomas Kruck, Albrecht Engelmann und Winfried Lang

Über Halogen-metalltrifluorosphine von Rhenium und Iridium¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 23. Februar 1966)

Rheniumpentachlorid bildet unter hohen PF_3 -Drucken und in Gegenwart eines halogenbindenden Beimetalls u. a. das farblose, kristalline Chlor-pentakis(trifluorosphin)-rhenium, $\text{ClRe}(\text{PF}_3)_5$. Das völlig unpolare Verhalten, die extreme Flüchtigkeit sowie die IR-Spektren deuten auf eine kovalente $\text{Re}-\text{Cl}$ -Bindung in dem diamagnetischen Durchdringungskomplex hin. — Die Oxydation von Kalium-tetrakis(trifluorosphin)-iridat(-I) mit elementarem Jod liefert in Äther bei -80° das gelbe, kristalline und äußerst flüchtige Jod-tetrakis(trifluorosphin)-iridium, $\text{JIr}(\text{PF}_3)_4$, das sich mit Kaliumamalgam wieder zum Trifluorosphinmetallat reduzieren läßt.

Bislang konnten vom Rhenium(I) und Iridium(I) keine edelgaskonfigurierten Phosphinkomplexe des Typs XReL_5 bzw. XIrl_4 dargestellt werden²⁾. Die vorliegende Arbeit zeigt daher wiederum einerseits die *Sonderstellung des Trifluorosphins* unter sämtlichen Phosphinliganden und andererseits sein dem Kohlenoxid weitgehend analoges Komplexbildungsvermögen. Mit der Synthese von $\text{JIr}(\text{PF}_3)_4$ konnte indessen ein weiterer Beweis dafür erbracht werden, daß die komplexstabilisierende Wirkung des Trifluorosphins — speziell auch bei den Metallen der 2. und 3. Übergangsreihe^{3,4)} — diejenige des Kohlenoxids übertrifft.

Chlor-pentakis(trifluorosphin)-rhenium⁵⁾

Obwohl das System der Metalltrifluorosphine erst in letzter Zeit durch die Auffindung des Syntheseverfahrens der „reduktiven Fluorosphinierung“ von Metallsalzen eine beachtliche Erweiterung erfuhr⁴⁾, galt schon von Anfang an den *Metallen der 7. Nebengruppe* — namentlich dem Mangan und Rhenium — ein besonderes Interesse hinsichtlich ihres komplexchemischen Verhaltens gegenüber Trifluorosphin. Bereits zu Beginn unserer Untersuchungen über Metalltrifluorosphin-Komplexe wurden mehrere PF_3 -Druckumsetzungen mit Dimangandecacarbonyl und Manganpentacarbonylhalogeniden durchgeführt, die aber stets nur Gemische der teilsubstituierten Derivate $[\text{Mn}(\text{CO})_{5-x}(\text{PF}_3)_x]_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_{5-x}(\text{PF}_3)_x\text{X}$

1) XIV. Mitteil. über Metalltrifluorosphin-Komplexe. — XIII. Mitteil.: Th. Kruck, W. Hieber und W. Lang, *Angew. Chem.* **78**, 208 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 247 (1966).

2) Vgl. G. Booth in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 6, Academic Press, New York 1964.

3) Th. Kruck und K. Baur, *Angew. Chem.* **77**, 505 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 870 (1965).

4) S. zusammenfassende Darst.: Th. Kruck, *Angew. Chem.* **78** (1966), im Erscheinen.

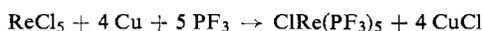
5) Vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Mainz, April 1965.

lieferten⁶⁾. Nach unseren bisherigen Ergebnissen liegen den Trifluorphosphinkomplexen von Übergangsmetallen ähnliche Bauprinzipien zugrunde wie den Metallcarbonylen. Somit wären vom Mangan und seinen Homologen *dimere* Pentakis(trifluorosphine), $[\text{Me}(\text{PF}_3)_5]_2$, zu erwarten. Außerdem sollten von diesen Metallen ungerader Ordnungszahl im Hinblick auf die PF_3 -Komplexchemie⁷⁾ des Kobalts, Rhodiums und Iridiums monomere Verbindungen $\text{XMe}(\text{PF}_3)_5$ (X = Halogen und Wasserstoff⁸⁾) bevorzugt gebildet werden.

Im Anschluß an die Synthese des Wolframtrifluorosphins⁹⁾ aus Wolframhexachlorid wurde zunächst wasserfreies *Rheniumpentachlorid* reduktiv mit überschüssigem Kupferpulver und mehr als 100 at Trifluorosphin umgesetzt. Oberhalb 150° entstand mit 40–60% Ausbeute ein farbloses, flüchtiges Reaktionsprodukt.

Nach bisherigen Erfahrungen deutete die hohe Flüchtigkeit der Substanz auf einen homogenen oder monomeren Rheniumtrifluorosphin-Komplex hin. Indessen lieferten die Analysen stets einen von der Reaktionstemperatur der Hochdrucksynthese abhängigen, unterschiedlichen Chlorgehalt. Zudem erbrachten Lösungsversuche in organischen Mitteln sowie Aufschlüsse mit konz. Salpetersäure bzw. mit Ammoniak/Wasserstoffperoxid Hinweise auf das Vorliegen eines Substanzgemisches. Sublimationen bei systematisch geänderten Druck- und Temperaturverhältnissen zeigten, daß bei der reduktiven Fluorosphinierung von Rheniumpentachlorid *zwei* in ihrer Flüchtigkeit deutlich verschiedene Rheniumtrifluorosphin-Komplexe gebildet werden.

Durch wiederholte fraktionierte Sublimation im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur gelang eine teilweise Auftrennung in die Komponenten. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung in Benzol handelt es sich bei der allein rein erhältlichen, *leichter flüchtigen* Verbindung, die 70–80% des Reaktionsproduktes ausmacht und in mehrere Millimeter großen Kristallen anfällt, um *Chlorpentakis(trifluorosphin)-rhenium*, dessen Entstehung wie folgt zu formulieren ist:



Der schwerer flüchtige, farblose Rückstand sublimiert erst ab $40^\circ/10^{-2}$ Torr feinkristallin an den Kühlfinger. Er muß nach bisherigen Untersuchungen als ein Gemenge von *dimerem Pentakis(trifluorosphin)-rhenium(0)*, $[\text{Re}(\text{PF}_3)_5]_2$, und $\text{ClRe}(\text{PF}_3)_5$ (höchstens 20–25%) angesprochen werden. Daß es sich hierbei etwa um den zweikernigen μ -Dichlorokomplex $[\text{ClRe}(\text{PF}_3)_4]_2$ handeln könnte, kann bereits anhand der Analyse ausgeschlossen werden. Außerdem erscheint es unwahrscheinlich, daß unter den üblichen Bedingungen der Trifluorosphin-Hochdrucksynthesen Chlorbrücken gemäß $(\text{PF}_3)_4\text{Re} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{Re}(\text{PF}_3)_4$ stabil sind. Auch die Infrarotspektren dieses weniger flüchtigen Substanzgemisches enthalten im 200 bis 300/cm-Bereich keine für Chlorbrückenbindungen charakteristischen, breiten Bandenpaare.

Chlor-pentakis(trifluorosphin)-rhenium ist der erste Trifluorphosphinkomplex eines Metalls der 7. Nebengruppe. Es fällt in farblosen, stark lichtbrechenden, weichen Kristallen an, die sich in Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform ohne Zersetzung gut lösen. Die Lösungen in Tetrahydrofuran (THF) und Pyridin

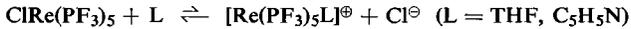
6) Unveröffentlichte Ergebnisse.

7) Th. Kruck und W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 181 (1966) und die dort zit. Lit.

8) Über Pentakis(trifluorosphin)-rheniumhydrid, $\text{HRe}(\text{PF}_3)_5$, wird an einer anderen Stelle berichtet.

9) Th. Kruck, A. Engelmann und W. Lang, Angew. Chem. **77**, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 148 (1965).

zeigen eine deutliche elektrische Leitfähigkeit, die vermutlich auf eine geringfügige Dissoziation gemäß



zurückzuführen ist. Ein Kation konnte jedoch bei Zugabe von Reineckat und Tetraphenylborat nicht gefällt werden.

Die ausgesprochen hydrophobe Verbindung ähnelt in ihrem völlig unpolaren Charakter den homogenen Metall(0)-trifluorosphinen. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften ist sie speziell mit den Hexakis(trifluorosphinen) der Chromgruppe vergleichbar. Die Dämpfe sind wie die aller flüchtigen Metalltrifluorosphin-Komplexe von bitterem Geschmack und sehr giftig. Beachtlich ist die enorme Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. An trockener Luft ist die Substanz wochenlang unverändert haltbar und von heißer konz. Salpetersäure wird sie nur langsam angegriffen. Erwartungsgemäß zersetzen sie hingegen alkalische Medien rasch.

Besondere Beachtung verdient das *thermische Verhalten* von $\text{ClRe}(\text{PF}_3)_5$. In einem abgeschlossenen System schmilzt es bei 155° zu einer klaren Flüssigkeit. Diese geht ab 160° unter Gasentwicklung (PF_3) in eine kristalline, ebenfalls farblose Substanz über, die sich ab 260° ohne zu schmelzen unter Dunkelfärbung zersetzt. Die PF_3 -Entbindung sowie die bisher allgemein bei den Halogen-metalltrifluorosphinen maximaler PF_3 -Beladung der 2. und 3. Übergangsreihe beobachtete Tendenz zur Di- bzw. Polymerisierung¹⁰⁾ legen den Schluß nahe, daß sich der Einkernkomplex ab 160° zum μ -Dichloro-bis[tetrakis(trifluorosphin)-rhenium] dimerisiert. Derartige thermische Abbaureaktionen wurden bekanntlich auch für die analog konstituierten Carbonylhalogenide $\text{Me}(\text{CO})_5\text{X}$ ($\text{Me} = \text{Mn}$ und Re) nachgewiesen¹¹⁾.

Wie im Rheniumpentacarbonylchlorid liegt auch im *diamagnetischen* Chlorpentakis(trifluorosphin)-rhenium das Metall im d^2sp^3 -hybridisierten Zustand vor. Zwischen den offensichtlich isosteren (verzerrt oktaedrischen) Rheniumkomplexen ReL_5Cl ($\text{L} = \text{CO}$ und PF_3) besteht allerdings nur eine formale Analogie, da sich die Trifluorosphinverbindung gegenüber dem Carbonylhalogenid durch eine unvergleichlich größere Flüchtigkeit und durch ihr gänzlich unpolares Verhalten auszeichnet¹²⁾.

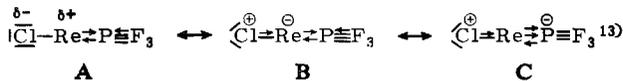
Diese markanten Eigenschaftsunterschiede müssen insbesondere unter der Annahme einer verschiedenen Metall-Halogen-Bindung interpretiert werden, die im Falle von $\text{ClRe}(\text{PF}_3)_5$ völlig unpolar sein sollte. Darauf weist bereits die Lage der P—F-Valenzschwingungen hin (Tab.), die in dem für Metall(0)-trifluorosphine charakteristischen Bereich auftreten, während bei den Carbonylhalogeniden fast immer eine starke kurzweilige Verschiebung der C—O-Valenzfrequenzen (entsprechend einer polarisierten Me—X-Bindung) im Vergleich zu den homogenen Metallcarbonylen

¹⁰⁾ J. Chatt und A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] 1951, 3061. Über $[\text{Rh}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}]_2$ wird an einer anderen Stelle berichtet.

¹¹⁾ E. W. Abel, G. B. Hargreaves und G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1958, 3149; E. W. Abel und G. Wilkinson, ebenda 1959, 1501; W. Hieber und Th. Kruck, Chem. Ber. 95, 2027 (1962).

¹²⁾ Aus diesem Grunde vermeiden wir die Bezeichnung Pentakis(trifluorosphin)-rhenium(I)-chlorid.

gefunden wird. Gestützt wird das Vorliegen einer *kovalenten* Re—Cl-Bindung im ClRe(PF₃)₅ vor allem durch die Lage seiner Re—Cl-Valenzschwingung (329/cm, in Nujol). Diese ist gegenüber der des Carbonylhalogenids (292/cm, in Nujol) nach höheren Frequenzen verschoben, woraus sich eine beträchtliche Zunahme des Re—Cl-Bindungsgrades ableiten läßt. Bedingt durch das gegenüber Kohlenoxid größere Acceptorvermögen des Trifluorphosphins wird offenbar von den stark „elektronensaugenden“ PF₃-Gruppen im ClRe(PF₃)₅ eine Chlor→Rhenium- π -Bindung induziert (**B** und **C**), die sich der polarisierten Re—Cl- σ -Bindung (**A**) überlagert und die Ladungsunterschiede ausgleicht. Der Bindungszustand kann demnach durch die mesomeren Grenzformen



beschrieben werden, wobei insbesondere der Struktur **B** ein erhebliches Gewicht beigemessen wird.

P—F-Valenzfrequenzen von ClRe(PF₃)₅ und JIr(PF₃)₄ (Gasaufnahmen mit NaCl-Optik)

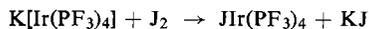
ClRe(PF ₃) ₅	$\nu_{\text{P-F}}$ [cm ⁻¹]	JIr(PF ₃) ₄	$\nu_{\text{P-F}}$ [cm ⁻¹]
	918 sst *)		958 m
	882 st		940 st
	863 st		917 sst
	936 st (Sch)		903 m (Sch)
			871 sst
			851 m (Sch)

*) Intensitäten: m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter.

Jod-tetrakis(trifluorphosphin)-iridium

Über Koordinationsverbindungen des Typs XIrL_n (X = Halogen) ist nur sehr wenig bekannt. Man kennt lediglich die Carbonylhalogenide XIr(CO)₃¹⁴⁾, ClIr(CO)(P(C₆H₅)₃)₂¹⁵⁾ und JIr(CO)₂(P(C₆H₅)₃)₂¹⁶⁾. Wir konnten nun im Jod-tetrakis(trifluorphosphin)-iridium erstmals einen edelgaskonfigurierten, homogenen Halogenkomplex erhalten.

In Anlehnung an eine Bildungsweise der homologen Kobaltverbindung aus HCo(PF₃)₄ und Jodoform⁷⁾ wurde der Iridiumkomplex durch Oxydation von Tetrakis(trifluorphosphin)-iridat(−I) mit elementarem Jod in Dimethyläther bei −80° gewonnen:



Durch mehrmalige Sublimation wird die Verbindung in gelben, wachsartigen Nadeln erhalten. Auch dieses Halogenmetalltrifluorphosphin zeigt in seiner hohen Flüchtigkeit und guten Löslichkeit in organischen Mitteln den für Metall(0)-trifluor-

¹³⁾ Vgl. hierzu I. c. 7).

¹⁴⁾ W. Hieber, H. Lagally und A. Mayr, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 138 (1941).

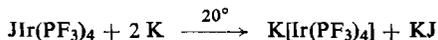
¹⁵⁾ L. Vaska und J. W. Diluzio, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2784 (1961).

¹⁶⁾ M. Angoletta, Gazz. chim. ital. **90**, 1021 (1960).

phosphine typischen unpolaren Charakter. Bezeichnend ist ferner die dem $\text{JCo}(\text{PF}_3)_4$ ⁷⁾ ähnliche thermische Instabilität. Bereits ab 15° wandelt sich die Verbindung unter allerdings nur teilweiser PF_3 -Abspaltung in rote, nicht flüchtige und daher vermutlich polymere Typen $[\text{Ir}(\text{PF}_3)_n]_x$ ($n < 4$) um, die noch nicht näher charakterisiert wurden.

Das Infrarotspektrum (Tab.) gleicht dem des Jod-tetrakis(trifluorosphin)-kobalts⁷⁾. Die P—F-Valenzfrequenzen sind gegenüber denen des analog konstituierten Hydrids $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ ¹⁷⁾ geringfügig langwellig verschoben. Dieser Befund deutet auf einen vergleichbaren Bindungszustand der PF_3 -Gruppen in den Komplexen $\text{XIr}(\text{PF}_3)_4$ ($X = \text{J}$ und H) hin und schließt jedenfalls eine polare Metall-Halogen-Bindung aus.

Angesichts des Fehlens von Carbonylhalogeniden $\text{XMe}(\text{CO})_4$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Rh}$ und Ir) erschien es von Bedeutung, die Zusammensetzung dieses Trifluorosphinkomplexes auch chemisch abzusichern: Die Reduktion mit Kaliumamalgam in Äther liefert mit 68% Ausbeute wieder das thermisch und chemisch weitaus beständigere Kaliumsalz des Tetrakis(trifluorosphin)-iridats ($-\text{I}$)¹⁷⁾:



Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche werden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Chlor-pentakis(trifluorosphin)-rhenium, $\text{ClRe}(\text{PF}_3)_5$: Ein Gemenge von 4.5 g (12.4 mMol) *Rheniumpentachlorid* und 20 g (0.3 g-Atom) *Kupferpulver* wird in einem Spezialautoklaven mit Kupferauskleidung und 80 ccm Druckraum unter Zusatz mehrerer kupferner Rührstäbe bei einem Anfangsdruck von 250 at *Trifluorosphin* und 160° 16 Stdn. rotiert. Beim Abblasen des auf Raumtemperatur abgekühlten Autoklaven trägt der PF_3 -Strom einen Teil des sehr flüchtigen Reaktionsproduktes mit in die auf -180° gekühlte Vorlage. Das auf diese Weise zurückgewonnene PF_3 wird bei ca. -100° abkondensiert, der Rückstand mit dem pulvrigen Autoklaveninhalt vereinigt und bei $60^\circ/10^{-2}$ Torr erschöpfend sublimiert. Aus dem farblosen Rohsublimat (ca. 4.6 g) kann bei $20^\circ/10^{-2}$ Torr eine bereits sehr reine Fraktion des monomeren Chlorkomplexes abgetrennt werden, die dann bei einer weiteren Sublimation unter den genannten Bedingungen analysenrein ist. Ausb. 4.1 g (50%).

$\text{ReClF}_{15}\text{P}_5$ (661.6) Ber. Re 28.15 Cl 5.4 P 23.14

Gef. Re 28.0 Cl 5.1 P 23.2

Mol.-Gew. 664 (kryoskop. in C_6H_6)

Leitfähigkeit (bei 25°, 3000 Hz):

Lösungsmittel	V [$\text{Mol} \cdot l^{-1}$]	μ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$]
Petroläther	$0.1 \cdot 10^{-2}$	0.01
THF	$0.15 \cdot 10^{-2}$	9.3
Pyridin	$0.15 \cdot 10^{-2}$	29.3

¹⁷⁾ Th. Kruck und W. Lang, *Angew. Chem.* 77, 860 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 870 (1965).

Die magnetische Suszeptibilität wurde auf einer magnetischen Waage¹⁸⁾ nach der Zylinder-methode von Gouy gemessen. Die Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$ [cm ³ ·g ⁻¹]	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ [cm ³ ·Mol ⁻¹]
293	-0.334 ± 3%	-221
195	-0.358 ± 5%	-237
77	-0.396 ± 6%	-262

Die Ergebnisse stimmen recht gut mit der aus den Pascalschen Inkrementen berechneten Molsuszeptibilität $\chi_{\text{Mol}}^{\text{P}} = -265 \cdot 10^{-6}$ [cm³·Mol⁻¹] überein.

Der aus dem Rohsublimat nach der oben beschriebenen Abtrennung von ClRe(PF₃)₅ gewonnene Rückstand (ca. 0.5 g) wurde pulverisiert und in einem Sublimationsgefäß solange (ca. 48 Stdn.) bei 20°/10⁻² Torr gehalten, bis sich an dem auf 10° gekühlten Finger keine weiteren, leichterflüchtigen Anteile mehr niederschlugen. Erst bei 40° sublimierte auch diese schwererflüchtige Komponente rasch und wie eine einheitliche Substanz. Ihre Analyse ergab: Cl 1.4, F 40.4, P 22.7 und Re 29.7. Mol.-Gew. 1150 (osmometr. in Benzol).

Anhand dieser Daten kann auf das Vorliegen eines mittels fraktionierter Sublimation nicht weiter auftrennbaren Gemisches von rund 26% ClRe(PF₃)₅ und 74% [Re(PF₃)₅]₂ (Mol.-Gew. 1252.1) geschlossen werden.

Jod-tetrakis(trifluorosphin)-iridium, JIr(PF₃)₄: 8.7 g (14.9 mMol) *Kalium-tetrakis(trifluorosphin)-iridat(-I)*¹⁷⁾ werden in etwa 100 ccm aufkondensiertem Dimethyläther bei -80° gelöst. Unter kräftigem Rühren gibt man im Stickstoffgegenstrom bei -80° 3.7 g (14.5 mMol) gepulvertes *Jod* in kleinen Portionen zu. Dabei färbt sich das ursprünglich farblose Reaktionsgemisch gelb, gleichzeitig scheidet sich KJ flockig ab. Nach 2 Stdn. wird bei -80° abgefrittet (G3), das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand (Rohausb. nahezu quantit.) i. Ölpumpenvak. bei 15° sublimiert. Hierbei geht ein Großteil der monomeren Jodverbindung unter PF₃-Abgabe in rote, nicht flüchtige Produkte über. Nach dreimaliger Sublimation ist die Substanz analysenrein. Ausb. 1.7 g (17%) gelbe, aromatisch riechende Kristalle, die in Äther und Benzol sehr gut löslich sind und sich ab 15° langsam zersetzen; ein Schmp. konnte daher nicht bestimmt werden.

IrF₁₂JP₄ (671.0) Ber. Ir 28.63 F 33.98 J 18.91 Gef. Ir 28.9 F 33.5 J 18.8

Reduktion zum Kalium-tetrakis(trifluorosphin)-iridat(-I): 0.21 g (0.31 mMol) reinstes *Jod-tetrakis(trifluorosphin)-iridium* werden in 20 ccm Diäthyläther bei 20° bis zum Verschwinden der Gelbfärbung mit überschüss., ca. 1-proz. *Kaliumamalgam* geschüttelt. Die Lösung wird filtriert (G4) und der Äther i. Vak. abgezogen. Den farblosen, kristallinen Rückstand wäscht man mehrmals mit Benzol und Pentan. Ausb. 126 mg (68%). Das Kaliumsalz wurde IR-spektroskopisch ($\nu_{\text{P-F}} = 830$ sst und 811/cm st(Sch)), durch Fällung als [Fe(o-phen)₃][Ir(PF₃)₄]₂ sowie durch Überführung in das Hydrid HIr(PF₃)₄ beim Ansäuern mit 50-proz. Schwefelsäure identifiziert.

¹⁸⁾ W. Hieber und J. G. Floss, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 (1957).