

Thomas Kruck*) und Winfried Lang

Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe, XV¹⁾

Tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-eisenhydrid²⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 23. Mai 1966)

Kalium-tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-ferrat(—I), $K[Fe(NO)(PF_3)_3]$, das bei der Reduktion von $Fe(NO)_2(PF_3)_2$ mit Kaliumamalgam in Äther entsteht, bildet beim Ansäuern den orange-farbenen, flüssigen und äußerst flüchtigen Hydridokomplex $HFe(NO)(PF_3)_3$. Anhand der IR- und ¹H-NMR-Spektren kann für das bis 175° beständige Hydrid eine (offensichtlich verzerrte) trigonal-bipyramidale Struktur mit *trans*-Stellung des H-Atoms und der NO-Gruppe auf der dreizähligen Molekülachse abgeleitet werden. Die Valenzfrequenz der kovalenten, lokalisierten Fe—H-Bindung tritt bei 1900/cm auf, die des analogen Deuterids ist gesetzmäßig nach 1370/cm verschoben.

Obwohl in den letzten Jahren eine große Zahl komplexstabilisierter Übergangsmetallhydride aufgefunden werden konnte³⁾, sind Hydridokomplexe, die *Stickoxid* und *Wasserstoff* an das *gleiche Metall* gebunden enthalten, äußerst selten. Bislang ist nur die Darstellung der „Nitrosyl-hydride“ $HFe(NO)(CO)_3$ ⁴⁾ und $HMn(NO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ ⁵⁾ in der Literatur beschrieben. Beide Substanzen wurden jedoch — besonders hinsichtlich ihrer Strukturverhältnisse — noch nicht näher untersucht. Da bei der Manganverbindung infolge ihrer ungenügenden Löslichkeit die Metall-Wasserstoff-Bindung durch ¹H-NMR-Messungen nicht bestätigt werden konnte und daher das Vorliegen eines Zweikernkomplexes $[Mn(NO)_2(P(C_6H_5)_3)_2]_2$ nicht auszuschließen war³⁾, wurde diese Substanz noch einmal überprüft⁶⁾. Auf Grund der Analyseergebnisse, des Molekulargewichts (gef. 629 in Benzol) und insbesondere ihres *diamagnetischen* Verhaltens auch in *benzolischer Lösung* kann nun die Formulierung $HMn(NO)_2(P(C_6H_5)_3)_2$ als gesichert gelten. Die Charakterisierung der Eisenverbindung ist vor allem wegen ihrer großen Zersetzlichkeit nicht möglich.

Die bisher allgemein festgestellte, ungewöhnlich hohe thermische und chemische Beständigkeit der Trifluorphosphin-metallhydride⁷⁾ ließ nun vermuten, daß der starke

*) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln.

¹⁾ XIV. Mitteil.: *Th. Kruck, A. Engelmann und W. Lang*, Chem. Ber. **99**, 2473 (1966).

²⁾ Vorgetragen auf der EUCHEM-Conference on the „Chemistry of Metal Hydrides“ in Bristol/England am 2. April 1966.

³⁾ Vgl. besonders *A. P. Ginsberg* in *R. L. Carlin*: Transition Metal Chemistry, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York 1965; dort Zusammenstellung der Literatur über dieses Gebiet.

⁴⁾ *W. Hieber und H. Beutner*, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 101 (1963).

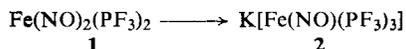
⁵⁾ *W. Hieber und H. Tengler*, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 136 (1962).

⁶⁾ Zusammen mit Dr. *H. Duchatsch*.

⁷⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstell.: *Th. Kruck*, Angew. Chem. **79** (1967), im Druck.

π -Acceptor Trifluorphosphin auch NO-haltige Übergangsmetallhydride wesentlich besser stabilisieren würde als das Kohlenoxid. Unter diesen Voraussetzungen wäre dann erstmals eine eingehende Untersuchung der Natur der Wasserstoffbindung in komplexen Nitrosyl-hydriden möglich. Diese Erwartungen wurden mit der Synthese des Tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-eisenhydrids bestätigt.

Als Ausgangsmaterial diene Dinitrosyl-bis(trifluorphosphin)-eisen (**1**)⁸⁾, das bei der Reduktion mit Kaliumamalgam in gekühlter Ätherlösung in einer noch undurchsichtigen Reaktion mit nur 1–2% Ausbeute das Kaliumsalz des *Tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-ferrats(-I)* (**2**) liefert.



Das beim Übergang benötigte zusätzliche Trifluorphosphin stammt aus einer gleichzeitig ablaufenden Zerfallsreaktion von **1**. Da naturgemäß der größte Teil des hierbei entbundenen PF_3 gasförmig entweicht, läßt sich unter diesen Bedingungen kaum eine höhere Ausbeute an **2** erzielen. Versuche, die Reduktion unter PF_3 -Druck ablaufen zu lassen, sind daher im Gange.

Aus der wäßrigen Lösung von **2** kann z. B. mit $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$ das gelbe, in kristallisierter Form luftbeständige Komplexsalz $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{Fe(NO)}(\text{PF}_3)_3]$ gefällt werden.

Das *IR-Spektrum* (Tabelle) des $[\text{Fe(NO)}(\text{PF}_3)_3]^\ominus$ -Anions gleicht im Bereich der P–F-Valenzschwingungen weitgehend denen des isoelektronischen und isosteren Nitrosyl-tris(trifluorphosphin)-kobalts, $\text{Co(NO)}(\text{PF}_3)_3$, und des $\text{Rh(NO)}(\text{PF}_3)_3$ ⁹⁾. Gegenüber der Kobaltverbindung sind jedoch die P–F-Absorptionen des Anions stark langwellig verschoben, woraus wiederum auf eine beträchtliche Erhöhung des Rückbindungsanteils der Me–P-Bindung im Trifluorphosphinmetallat geschlossen werden kann¹⁰⁾. Interessant ist vor allem auch ein Vergleich der N–O-Valenzfrequenzen der analog konstituierten Anionen $[\text{Fe(NO)}(\text{PF}_3)_3]^\ominus$ und $[\text{Fe(NO)}(\text{CO})_3]^\ominus$ ($\nu_{\text{N-O}} = 1651/\text{cm}$, in Aceton). Wie man es auf Grund des gegenüber dem Kohlenoxid stärkeren Acceptorvermögens des Trifluorphosphins erwarten konnte, tritt die N–O-Valenzschwingung des Trifluorphosphin-nitrosyl-ferrats bei erheblich höheren Wellenzahlen auf, entsprechend einem kleineren π -Bindungsgrad der Fe–NO-Bindung im $[\text{Fe(NO)}(\text{PF}_3)_3]^\ominus$. Beachtung verdient ferner die langwellige Verschiebung der N–O-Valenzfrequenz von $[\text{Fe(NO)}(\text{PF}_3)_3]^\ominus$ beim Übergang vom festen Zustand zu Lösungen in THF (Tab. 1). Derartige Lösungsmittelleffekte wurden bereits früher¹¹⁾ an Metallnitrosylverbindungen eingehend untersucht und durch das Vorliegen lokaler Assoziate aus NO-Gruppen und Lösungsmitteldipolen interpretiert.

Beim Ansäuern des Kaliumsalzes mit 50-proz. Schwefelsäure entsteht praktisch quantitativ das *Tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-eisenhydrid* (**3**), das aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden kann:



⁸⁾ Th. Kruck und W. Lang, *Angew. Chem.* **76**, 787 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 700 (1964).

⁹⁾ Th. Kruck und W. Lang, unveröffentlicht.

¹⁰⁾ Th. Kruck und W. Lang, *Chem. Ber.* **98**, 3060 (1965).

¹¹⁾ W. Beck und K.-H. Lottes, *Z. Naturforsch.* **19b**, 987 (1964).

Ebenso leicht erhält man mit D_2SO_4 das *Deuterid*, das in unreiner Form bereits beim Schütteln der Hydrogenverbindung mit D_2O durch einen raschen H/D-Austausch gebildet wird. In Äther kann das Hydrid wieder mittels Kaliumamalgam zu 2 reduziert werden.

Im Gegensatz zu allen anderen Trifluorphosphin-metallhydriden zersetzt sich 3 augenblicklich an Luft. Besonders hervorzuheben ist die *hohe thermische Beständigkeit* dieses mit Trifluorphosphin stabilisierten Nitrosyl-hydrids. Während nämlich die analog konstituierte Carbonylverbindung $HFe(NO)(CO)_3$ bereits bei -45° unter Bildung von $Fe(NO)_2(CO)_2$ und $H_2Fe(CO)_4$ verpufft⁴⁾, wurde bei $HFe(NO)(PF_3)_3$ (3) im abgeschmolzenen Röhrchen erst bei 175° eine Totalzersetzung beobachtet.

Das *IR-Spektrum* dieses Hydrids ist im Bereich der P–F-Valenzschwingungen identisch mit dem des isoelektronischen Tris(trifluorphosphin)-nitrosyl-kobalts (Tab.). Daher muß für das $HFe(NO)(PF_3)_3$ -Molekül ebenfalls eine C_{3v} -Symmetrie angenommen werden. Die schwache Absorption bei 1900/cm kann eindeutig auf die *Metall-Wasserstoff-Valenzschwingung* zurückgeführt werden. Diese Zuordnung wird nämlich durch das IR-Spektrum der Deuteriumverbindung erhärtet (Tabelle; $\nu_{Fe-H}/\nu_{Fe-D} = 1.387$). Somit konnte nunmehr auch bei einem Nitrosyl-hydrid die *Me–H-Valenzfrequenz* und damit die *direkte Bindung* des Wasserstoffs an das Metall aufgezeigt werden.

IR-Spektren von NO-haltigen Trifluorphosphinkomplexen des Eisens und Kobalts (NaCl-Bereich)

Verbindung	Zustand	cm ⁻¹	Zuordnung	IR-Spektrum im ν_{P-F} -Bereich
				←----- ----- ----- ----- -----→ 950 900 850 800 [cm ⁻¹]
$Co(NO)(PF_3)_3$	gasf.	1844 sst *)	ν_{N-O}	
		931 sst	} ν_{P-F}	
		900 sst		
		891 st (Sch)		
		864 sst		
$YFe(NO)(PF_3)_3$ (Y = H bzw. D)	gasf.	1900 sw	ν_{Fe-H}	
		1370 sw	ν_{Fe-D}	
		1839 sst	ν_{N-O}	
		935 sst	} ν_{P-F}	
		909 sst		
892 st (Sch)				
865 sst				
$K[Fe(NO)(PF_3)_3]$	in KBr THF, komp.	1733 st (b)	} ν_{N-O}	
		1703 st		
	Aceton, komp.	892 st	} ν_{P-F}	
		810 sst (b)		

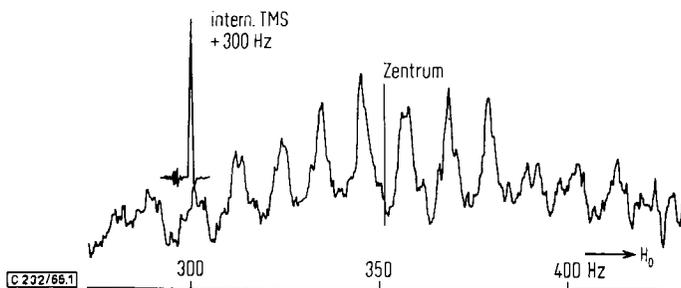
*) Intensität: sst = sehr stark, st = stark, sw = schwach, Sch = Schulter, b = breit.

Die *kovalente Fe–H-Bindung* wird außerdem durch das 1H -NMR-Spektrum (Abbild. 1) bestätigt. Dieses enthält in dem für komplexe Übergangsmetallhydride charakteristischen Bereich ein komplexes Multiplett, dessen Zentrum um 5.87 ppm gegenüber Tetramethylsilan (innerer Standard) nach *höherem Feld* verschoben ist.

Durch Kopplung des Protonenspins mit dem Kernspin der 3 äquivalenten Phosphor- atome ist das Resonanzsignal in ein Quartett aufgespalten, dessen Linien durch die 9 äquivalenten Fluor- atome nochmals in Dezetts aufgespalten sind. Die Kopplungs- konstanten betragen:

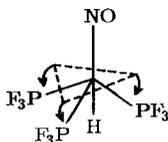
$$J_{\text{P-H}} = 23.3 \pm 0.4 \text{ Hz und } J_{\text{F-H}} = 10.4 \pm 0.3 \text{ Hz.}$$

Die kleine P–H-Kopplungskonstante weist auf eine *cis*-Stellung von Phosphor und Wasserstoff hin.



Abbild. 1. Proton-NMR-Spektrum von $\text{HFe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ (3) bei 60 MHz

Sämtliche spektroskopischen Befunde stehen somit im Einklang mit einer *trigonal-bipyramidalen Struktur des Hydrids*, entsprechend einer dsp^3 -Hybridisierung des zentralen Eisens. Die drei PF_3 -Liganden nehmen die äquatorialen Stellungen ein, die NO-Gruppe und das H-Atom stehen sich auf der dreizähligen Molekülachse gegenüber. Analoge Strukturverhältnisse konnten wir kürzlich auch für das Kobalthydrid $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nachweisen¹²⁾. Vermutlich sind nun aber auch hier die PF_3 -Gruppen infolge der geringen Raumerfüllung des H-Atoms aus der äquatorialen Lage zum Wasserstoff hin abgeknickt, so daß letztlich eine mehr tetraedrische Konfiguration des $\text{Fe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ -Molekülskeletts resultiert (Abbild. 2). Für einen Platzwechsel des H-Atoms in eine zu einer PF_3 -Gruppe *trans*-ständige Position (C_s -Symmetrie) finden sich im IR- und ^1H -NMR-Spektrum keine Anzeichen. Jedenfalls konnte auch an diesem Beispiel gezeigt werden, daß das H-Atom der mit Trifluorphosphin stabilisierten Übergangsmetallhydride eine *sterische Ligandenfunktion* erfüllt und eine normale Koordinationsstelle am $(n-1)\text{d}(n)\text{s}(n)\text{p}$ -hybridisierten Metallatom besetzt. Ähnliche geometrische Verhältnisse dürften auch bei den beiden übrigen Nitrosylhydriden $\text{HFe}(\text{NO})(\text{CO})_3$ und $\text{HMn}(\text{NO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ vorliegen.



Abbild. 2. Strukturvorschlag für $\text{HFe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ (3)

¹²⁾ Th. Kruck und W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 343, 181 (1966).

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für die großzügige Überlassung von Institutsmitteln, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. Hieber für das Interesse an dieser Arbeit. Der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sprechen wir für die finanzielle Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden in gereinigter Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Agentien waren getrocknet und N₂-gesättigt.

Kalium-tris(trifluorosphin)-nitrosyl-ferrat(-I) (2): Eine Lösung von 10.2 g (34.9 mMol) $Fe(NO)_2(PF_3)_2$ (1)¹³ in 100 ccm Äther wird mit überschüss. 1-proz. *Kaliumamalgam* 3 Stdn. bei 0°, dann 2 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Nach dem Filtrieren (G 4) wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Man wäscht die zurückbleibenden, gelben Kristalle mehrmals mit Benzol und Pentan und trocknet sie i. Hochvak. Ausb. 0.2 g (1.4%).

2 ist thermisch bis 185° beständig. Im Gegensatz zu den unvergleichlich weniger oxydationsempfindlichen Trifluorosphinmetallaten von Kobalt und seinen Homologen wird es von Luftsauerstoff — vor allem in Lösung — rasch zersetzt. Das Salz löst sich mit *neutraler* Reaktion in Wasser, außerdem in polaren organischen Mitteln wie Tetrahydrofuran (THF) und Aceton sowie in Äther.

$KFeF_9NOP_3$ (388.9) Ber. Fe 14.37 N 3.60 F 43.95 Gef. Fe 14.1 N 4.0 F 44.4

Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-tris(trifluorosphin)-nitrosyl-ferrat(-I), [Co(C₅H₅)₂]-[Fe(NO)(PF₃)₃]: Die filtrierte Lösung von 35 mg (0.09 mMol) 2 in 5 ccm Wasser versetzt man mit überschüss. wäbr. $[Co(C_5H_5)_2]ClO_4$ -Lösung. Der sofort ausfallende flockige Niederschlag wird abfiltriert (G 4), mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Nach mehrmaligem Digerieren mit Äther kann das leuchtend gelbe Pulver aus THF/Wasser umgefällt und nochmals i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. quantitativ.

$CoFeC_{10}H_{10}F_9NOP_3$ (538.9) Ber. Fe 10.36 C 22.31 H 1.86 N 2.61
Gef. Fe 10.2 C 22.0 H 1.95 N 2.82

Tris(trifluorosphin)-nitrosyl-eisenhydrid (3): In einem Schlenk-Rohr, das über ein Kniestück mit einem weiteren, mit P₂O₅ beschickten Schlenk-Rohr verbunden ist, wird 1 ccm 50-proz. *Schwefelsäure* mittels flüss. Luft eingefroren und mit 170 mg (0.44 mMol) 2 überschichtet. Nach dem Evakuieren läßt man auftauen und zieht das gebildete *Hydrid* in das nunmehr gekühlte, zweite Schlenk-Rohr ab. Die orangefarbene Flüssigkeit wird durch 2stdg. Stehenlassen über P₂O₅ bei Raumtemp. getrocknet und anschließend umkondensiert. Ausb. 137 mg (89%).

3 ist eine orangefarbene, leichtbewegliche Flüssigkeit, die erst bei -86° zu gelben Nadeln erstarrt. Die Verbindung siedet unzersetzt bei etwa 80°/720 Torr. Ihre gelben Dämpfe sind wie die aller Trifluorosphin-metallhydride von widerwärtigem, erstickendem Geruch. Die ausgesprochen *hydrophobe* Flüssigkeit löst sich in polaren und unpolaren organischen Solventien gleich gut.

$FeHF_9NOP_3$ (350.8) Ber. Fe 15.93 F 48.75 N 3.99 Gef. Fe 16.2 F 49.0 N 3.82

Tris(trifluorosphin)-nitrosyl-eisendeuterid, DFe(NO)(PF₃)₃: Wie vorstehend durch Ansäuern von 170 mg (0.44 mMol) 2 mit 50-proz. *Deutero-schwefelsäure* in einer mehrmals mit D₂O ausgewaschenen, ausgeheizten Apparatur. Das *Deuterid* wurde IR-spektroskopisch identifiziert.

¹³⁾ Über Nitrosyl-metalltrifluorosphine wird demnächst zusammenfassend berichtet.

Die *IR-Spektren* wurden im NaCl-Bereich mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, registriert. Zur Aufnahme des IR-Spektrums von $\text{DFe}(\text{NO})(\text{PF}_3)_3$ muß die Gasküvette mit D_2O gesättigt werden, da sonst das Deuterid infolge eines raschen D/H-Austausches mit dem an der Wand adsorbierten Wasser in die Hydrogenverbindung umgewandelt wird. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Fräulein *R. Keppler*.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ wurde bei 20° mit dem Kernresonanzspektrometer der Fa. Varian Ass., Varian A 60, bei 14.1 kGauß/60 MHz von einer 20-proz. Lösung des Hydrids in Pentan aufgenommen. Für die Ausführung der Messung danken wir Fräulein *I. Reitebuch*.

[232/66]