

Thomas Kruck, Karl Baur und Winfried Lang

Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe, XX¹⁾

Direktsynthesen von Trifluorphosphinkomplexen des Kobalts sowie des Nickels und seiner Homologen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 12. Juli 1967)

Während Platinpulver mit hohen PF_3 -Drucken nur bei Zusatz von z. B. Jod spurenweise den Komplex $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$ liefert, lassen sich die homologen Tetrakis(trifluorosphine) $\text{M}(\text{PF}_3)_4$ von Palladium(0) und Nickel(0) leicht und quantitativ aus dem Metall schon unter relativ niedrigen PF_3 -Drucken darstellen. Ebenfalls quantitativ entsteht das komplexe Kobalt-hydrid $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ aus den Elementen und dem Phosphinliganden unter Druck.

Die Darstellung von Elementkomplexen M^0L_n durch direkte Umsetzung des Liganden mit einem Übergangsmetall besticht durch ihre Einfachheit, doch beschränkt sich diese elegante Methode nur auf wenige Liganden und Metalle. So bildet bekanntlich Kohlenmonoxid²⁾ mit feinst verteilten (aktiven) Metallpulvern von Nickel, Kobalt und Eisen sowie Molybdän und Wolfram mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten die betreffenden Metallcarbonyle. Nickel liefert auch mit AsBr_2CH_3 ³⁾ und den äußerst reaktionsfähigen Phosphinen^{3,4)} PCl_2CH_3 und PBr_2CH_3 sowie den Diphosphinen (Kurzausdruck: PP)⁵⁾ $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ die tetrakoordinierten Komplexe vom Typ NiL_4 bzw. $\text{Ni}(\text{PP})_2$. Schließlich war nur noch das $\text{Pd}(o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2)_2$ durch direkte Umsetzung des Edelmetalls mit dem Diphosphin zugänglich⁶⁾. Im *Trifluorphosphin* wurde nun ebenfalls ein Ligand gefunden, der — vergleichbar dem Kohlenmonoxid — bei der Einwirkung auf Pulver unterschiedlicher Übergangsmetalle koordinativ gesättigte Komplexverbindungen bildet.

Bereits vor einiger Zeit⁷⁾ konnten wir zeigen, daß sich *Nickelpulver* unter Trifluorphosphindruck quantitativ zum Elementkomplex $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ umsetzt. Bei dieser Totalsynthese verwendeten wir bisher ein *aktives* Nickelpulver, wie man es etwa bei der

¹⁾ XIX. Mittel.: Th. Kruck und A. Prasch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck (1968).

²⁾ Vgl. z. B. W. Hieber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 390 (1937), und die dort zit. Lit.

³⁾ L. Maier, Angew. Chem. **71**, 574 (1959).

⁴⁾ L. D. Quinn, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3681 (1957).

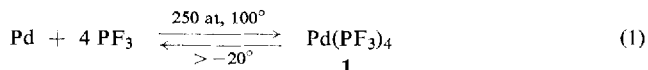
⁵⁾ Vgl. J. Chatt und F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1378.

⁶⁾ J. Chatt, F. A. Hart und D. T. Rosevear, J. chem. Soc. [London] **1961**, 5504.

⁷⁾ Th. Kruck und K. Baur, Chem. Ber. **98**, 3070 (1965).

thermischen Zersetzung von Nickeloxalat in N_2 - bzw. H_2 -Atmosphäre erhält. Wir führten nun auch PF_3 -Druckumsetzungen (>200 at) mit *käuflichem* Nickelpulver durch und erhielten das Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(0) zunächst nur mit ca. 3% Ausbeute. Die Synthese kann man indessen quantitativ gestalten, wenn man dem käuflichen Nickelpulver zur *Aktivierung* eine geringe Menge Jod hinzusetzt und das Gemisch im Autoklaven unter 400 at PF_3 bei 150° rotieren läßt. Auf diese Weise kann man jetzt $Ni(PF_3)_4$ rasch und in beliebigen Mengen darstellen. Diese neueren Untersuchungen schließen auch endgültig eine Vermutung⁸⁾ aus, nach der das Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(0) nur dann aus Nickelmetall gebildet wird, wenn dieses durch thermische Zersetzung von Nickelcarbonyl erhalten wurde, wobei die an der Metalloberfläche adsorbierten CO-Spuren als Katalysator fungieren sollen.

Die glatte Synthese der Nickelverbindung veranlaßte uns zu prüfen, inwieweit sich das Verfahren auch auf die Darstellung weiterer Metalltrifluorphosphin-Komplexe ausdehnen läßt, wobei vorerst nur die dem Nickel benachbarten Metalle Palladium und Platin sowie Kobalt ins Auge gefaßt wurden. Zunächst setzten wir *Palladiummetall*, wie man es bei der Reduktion einer salzsauren Lösung von Palladium(II)-chlorid mit Zinkpulver erhält, mit 250 at Trifluorphosphin bei 100° um und erhielten ebenfalls *quantitativ* das Tetrakis(trifluorphosphin)-palladium(0):



Gegenüber jenem Palladiumtrifluorphosphin, das wir bislang durch reduktive Fluorphosphinierung von z. B. trockenem Palladium(II)-chlorid erhielten⁹⁾, zeichnet sich das bei obiger Direktsynthese gewonnene Produkt durch hohe Reinheit und die dadurch bedingte weit geringere Zersetzlichkeit aus. Obwohl nämlich der Zersetzungspunkt von flüssigem **1** im abgeschmolzenen Röhrchen bei -20° liegt, läßt sich die nach (1) gebildete Verbindung im PF_3 -Strom und selbst bei geringem Unterdruck noch bei Raumtemperatur umkondensieren, ohne daß der autokatalytisch beschleunigte Zerfall des Komplexes ins Gewicht fällt. Analog zur Herstellung von Nickeltrifluorphosphin kann daher die Gesamtmenge der nach (1) als farblose Flüssigkeit anfallenden Palladiumverbindung beim Abblasen des überschüssigen Trifluorphosphins aus dem Autoklaven isoliert werden, wobei sich weder an den Autoklavenwandungen noch in den Leitungen zu den Kühlfallen Palladiumspiegel abscheiden. Erst wenn sich — etwa durch gelindes Erwärmen — an einer Stelle Palladiumspuren gebildet haben, findet an diesen ein rascher Zerfall des Komplexes im umgekehrten Sinne der Bildungsgleichung (1) statt.

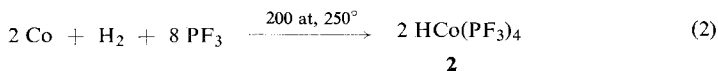
Erstaunlicherweise gelang es nicht, *reinstes Platinmetall*, das ebenfalls durch Reduktion einer salzsauren Platin(IV)-chlorid-Lösung mit Zinkpulver hergestellt worden war, selbst unter einem PF_3 -Anfangsdruck von 500 at und bei einer Reaktionsdauer von mehr als 3 Tagen in das Tetrakis(trifluorphosphin)-platin(0)⁹⁾ überzuführen. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Tatsache, daß bisher keine Platin(0)-

⁸⁾ A. B. Burg, Inorg. Chem. Letters **1**, 47 (1965).

⁹⁾ Th. Kruck und K. Baur, Angew. Chem. **77**, 505 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 521 (1965).

Komplexe durch Direktsynthese zugänglich waren. Setzt man jedoch dem Platinpulver *Jod* zu (Mol-Verh. Pt : J₂ = 20 : 1), dann bildet sich unter PF₃-Druck (>100 at) bei 160°, allerdings nur spurenweise, das Platintrifluorphosphin Pt(PF₃)₄. Diese Umsetzung stellt aber keineswegs eine brauchbare Synthesemethode für den Elementkomplex dar¹⁰⁾. Das *gegensätzliche Verhalten* von metallischem Palladium und Platin gegenüber PF₃-Drucken erscheint uns grundsätzlich interessant. Möglicherweise lassen sich diese Reaktionsunterschiede zu einem Trennverfahren für beide Edelmetalle ausbauen, zumal ja das aus Palladium/Platin-Gemischen allein gebildete Tetrakis(trifluorphosphin)-palladium aufgrund seiner Flüchtigkeit bereits bei Raumtemperatur rasch abgetrennt werden kann und leicht wieder in sehr reines Metall und Trifluorphosphin zerfällt.

Die direkte Entstehung *komplexer Übergangsmetallhydride* aus dem Metall und dem Liganden unter Wasserstoffdruck konnte bisher nur beim Tetracarbonylkobalthydrid HCo(CO)₄¹¹⁾ und bei dem mit *o*-Phenylen-bis(diäthylphosphin) stabilisierten Dihydrid *trans*-H₂Fe(*o*-C₆H₄(P(C₂H₅)₂)₂)₂)₂⁶⁾ nachgewiesen werden. Nach der glatten Totalsynthese von Ni(PF₃)₄ lag es daher auf der Hand, beim *Kobalt* die Herstellung der isoelektronischen Wasserstoffverbindung HCo(PF₃)₄ (HCo = „Pseudo-Nickelatom“) aus den Elementen und dem Phosphinliganden zu versuchen. Dazu setzten wir käufliches Kobaltpulver bei 250° mit nur 120 at Trifluorphosphin und 80 at Wasserstoff um und erhielten auch hier praktisch quantitativ das bisher aus wasserfreiem Kobalt(II)-jodid durch reduktive Fluorphosphinierung¹²⁾ gewonnene *Tetrakis(trifluorphosphin)-kobalthydrid (2)*:



Die Gegenwart eines Aktivierungsmittels ist nicht erforderlich. Drückt man neben Trifluorphosphin und Wasserstoff auch noch *Kohlenmonoxid* (ab 20 at) auf das Kobaltpulver, so findet eine völlige Umwandlung des Metalls in Gemische der Trifluorphosphin-carbonyl-kobalthydride HCo(PF₃)_{4-n}(CO)_n (n = 1–3) statt. Die Direktsynthese von HCo(PF₃)₄ ist wegen ihrer Einfachheit und der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsstoffe von großer präparativer Bedeutung. Nach ihr wird die derzeit stabilste leichtflüchtige Kobaltverbindung besonders vorteilhaft zugänglich. Der glatte Verlauf der Umsetzung (2) überrascht vor allem auch deshalb, weil metallisches Kobalt bei *Abwesenheit von Wasserstoff* auch in Gegenwart eines Aktivierungsmittels wie Jod mit Trifluorphosphin unter Druck so gut wie *nicht* reagiert. Die Frage, ob sich auch Metallpulver von Rhodium und Iridium analog verhalten und somit eine Ausweitung der Direktsynthese von Trifluorphosphin-metallhydriden möglich ist, wird z. Zt. noch untersucht.

¹⁰⁾ Über weitere Darstellungsverfahren der Komplexe M(PF₃)₄ von Palladium und Platin wird an anderer Stelle berichtet.

¹¹⁾ W. Hieber, H. Schulten und B. Marin, Z. anorg. allg. Chem. **240**, 261 (1939); W. Reppe und Mitarbb., Liebig's Ann. Chem. **582**, 116 (1953).

¹²⁾ Th. Kruck, W. Lang und A. Engelmann, Angew. Chem. **77**, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 148 (1965); Th. Kruck und W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 181 (1966).

Herrn Prof. Dr. F. Fehér danken wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln, der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Da Trifluorphosphin und seine Metallkomplexe auf die Dauer hydrolyseempfindlich sind, wurden die Synthesen unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Das *Trifluorphosphin* wurde durch Fluorierung von handelsüblichem PCl_3 mit *Zinkfluorid* in der Gasphase dargestellt, mit kaltem Wasser gewaschen und mittels KF , H_2SO_4 , P_2O_5 und CaH_2 gereinigt und getrocknet. Sämtliche Druckumsetzungen wurden in auf -200° abkühlbaren, mit Kupfer ausgekleideten Spezialautoklaven¹³⁾ vorgenommen. Die Metallpulver wurden von der Firma Riedel de Haen, Seelze-Hannover, bezogen.

Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(0): 11.7 g (0.20 Mol) *Nickelpulver* (mind. 99.8 proz.) werden mit 1.0 g (0.04 Mol) *Jod* vermischt und zusammen mit einigen Rührstäben in den Druckraum eines 250-ccm-Autoklaven gefüllt. Nach dem Evakuieren wird der Autoklav mit flüss. Luft gekühlt und mit *Trifluorphosphin* vollkondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemp. läßt man unter sorgfältiger Kontrolle des Manometers den PF_3 -Druck zunächst auf 700 bis 800 at ansteigen, prüft dabei den Autoklaven auf seine Dichtigkeit durch Abfächeln mit der entleuchteten Bunsenflamme und stellt dann durch Abblasen des überschüss. Trifluorphosphins den PF_3 -Anfangsdruck auf 400 at ein. Anschließend läßt man den Autoklav in einem elektr. Ofen mit Temperaturregelung bei 150° (Innentemp.) 40 Stdn. rotieren. Nach dem Abkühlen auf ca. 50° wird das nicht umgesetzte PF_3 (ca. 10%) zusammen mit dem gebildeten Komplex in ein evakuiertes, auf -190° gekühltes Schlenk-Rohr kondensiert. Daraufhin wird durch Eintauchen dieses Rohres in ein Methanol/Trockeneis-Bad das unverbrauchte PF_3 aus dem Rohprodukt verflüchtigt und das zurückbleibende Nickeltrifluorphosphin bei Normaldruck destilliert, wobei gleichzeitig die noch gelösten PF_3 -Spuren entfernt werden. Die Ausb. ist quantitativ. Der im Autoklaven verbliebene, unflüchtige Rückstand (ca. 1 g) besteht hauptsächlich aus CuJ , das sich aus dem zugesetzten Jod und der Kupferauskleidung des Autoklaven gebildet hat. Nickel konnte in ihm nur noch spurenweise nachgewiesen werden.

Wir ließen auch 10 g *Nickelpulver ohne Jodzusatz* 26 Stdn. unter einem PF_3 -Anfangsdruck von 250 at bei 100° rotieren. Aus dem nicht umgesetzten Trifluorphosphin waren nach dem oben beschriebenen Verfahren lediglich ca. 2 g $Ni(PF_3)_4$ (3%) isolierbar.

Tetrakis(trifluorphosphin)-palladium(0) (I): Auf 1.77 g (0.01 Mol) *Palladiumpulver*, hergestellt durch Reduktion einer salzsauren Lösung von $PdCl_2$ mit *Zink*, werden in einem Autoklaven von 80 ccm Druckraum, wie oben beschrieben, 250 at *Trifluorphosphin* aufgegeben. Man läßt den Autoklav bei 100° Innentemp. 48 Stdn. rotieren und nach dem Abkühlen auf Raumtemp. abblasen, wobei auch hier der PF_3 -Strom die Palladiumverbindung vollständig in das mit flüss. Luft gekühlte Auffanggefäß (A) trägt. Nach dem Abdampfen des Trifluorphosphins in einem CH_3OH/CO_2 -Bad wird das Auffanggefäß über ein Kniestück mit einer Vorlage verbunden und das quantitativ gebildete Rohprodukt im schwachen Wasserstrahlvak. umkondensiert. Erst nachdem die Hauptmenge der Substanz als farblose Flüssigkeit in die auf -40° gekühlte Vorlage übergegangen ist, macht sich eine Zersetzung der restlichen Verbindung in dem auf Raumtemp. gehaltenen Schlenk-Rohr A bemerkbar. Ausb. an analysenreiner Substanz 90–95%.

$Pd(PF_3)_4$ (458.3) Ber. Pd 23.2 P 27.0 Gef. Pd 23.0 P 27.8

¹³⁾ Die Hochdruckanlagen wurden von der Firma J. Decker, Aichach/Obb., bezogen.

Versuche zur Direktsynthese von Tetrakis(trifluorosphin)-platin(0): Das verwendete Platinmetall wurde durch Reduktion von *Platin(IV)-chlorid* mit *Zink* in salzsaurer Lösung gewonnen und sorgfältig getrocknet.

In einem typischen Versuch ließ man 2.0 g *Platinmetall* bei 100° Autoklaven-Innentemp. unter einem PF_3 -Anfangsdruck von 500 at 75 Stdn. rotieren. Das aus dem abgekühlten 80-ccm-Autoklaven zurückgewonnene PF_3 enthielt keine flüchtige Platinverbindung. Das eingesetzte Metallpulver lag unverändert im Autoklaven vor. Daraufhin vermischte man 1.54 g (7.9 mMol) *Platinpulver* mit 0.1 g (0.4 mMol) *Jod* und ließ, wie oben beschrieben, mit 120 at *Trifluorosphin* 70 Stdn. bei 160° Innentemp. rotieren. Das aus dem Autoklaven zurückgewonnene Trifluorosphin lieferte bei der üblichen Aufarbeitung ca. 20 mg einer farblosen Flüssigkeit, die IR-spektroskopisch als $Pt(PF_3)_4$ erkannt wurde.

Tetrakis(trifluorosphin)-kobalthydrid (2): In einem Autoklaven von 250 ccm Druckraum werden 6.2 g (0.11 Mol) *Kobaltpulver* (98–99 proz.), das vorher 3 Stdn. i. Hochvak. bei 200° ausgeheizt wurde, unter 120 at PF_3 -Anfangsdruck gesetzt. Dann wird der Autoklav nochmals mit flüss. Luft abgekühlt und bei ca. -180° 80 at *Wasserstoff* aus der Druckflasche aufgepreßt. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemp. läßt man den Autoklav im elektrischen Ofen bei 250° Innentemp. 20 Stdn. rotieren. Ohne das Druckgefäß abzukühlen, werden dann die nicht umgesetzten Gase PF_3 und H_2 zusammen mit dem gebildeten Kobalthydrid in ein geräumiges, mit flüss. Luft gekühltes Schlenk-Rohr abgeblasen, wobei der Wasserstoff über ein angeschlossenes Hg-Ventil entweichen kann. Nach Abtrennung des überschüss. Trifluorosphins vom Reaktionsprodukt in der üblichen Weise erhält man 41.8 g (97%, bez. auf Co) Rohprodukt, das zur Reinigung mehrere Stdn. über Mangandioxid und Phosphorperoxyd erhitzt und anschließend destilliert wird. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde IR-spektroskopisch und anhand ihres Massenspektrums identifiziert.

In einem orientierenden Versuch vermengten wir 8.2 g (0.14 Mol) *Co-Pulver* mit 1.4 g (0.01 Mol) *Jod* und ließen bei *Abwesenheit von Wasserstoff*, wie oben geschildert, mit 400 at *Trifluorosphin* 20 Stdn. bei 300° rotieren. Das aus dem Autoklaven herauskondensierte PF_3 enthielt lediglich ca. 0.2 g eines rotbraunen, nicht näher untersuchten Kobaltrifluorosphin-Komplexes. Die Hauptmenge des eingesetzten Kobaltpulvers lag unverändert vor, das Jod hatte größtenteils mit der Kupferauskleidung des Autoklaven zu CuJ reagiert.

Direktsynthese eines Gemisches von Trifluorosphin-carbonyl-kobalthydriden: Ein 250-ccm-Autoklav, der 6.7 g (0.11 Mol) trockenes *Kobaltpulver* enthält, wird wie oben mit *Trifluorosphin* gefüllt und der PF_3 -Anfangsdruck bei Raumtemp. auf 60 at eingestellt. Mit einem Kompressor (bzw. aus der Druckflasche) werden 80 at *Wasserstoff* und 60 at *Kohlenmonoxid* aufgepreßt, so daß der Gesamtdruck 200 at beträgt. Man läßt den Autoklav 20 Stdn. bei 250° Innentemp. rotieren und entleert ihn dann auf die übliche Weise. Man erhält 33.1 g einer nahezu farblosen Flüssigkeit, die IR-spektroskopisch als ein Gemisch der ähnlich flüchtigen Verbindungen $HCo(PF_3)_{4-n}(CO)_n$ ($n = 1-3$) erkannt wurde¹⁴. Eine Auftrennung wurde nicht durchgeführt.

¹⁴ Th. Kruck und W. Lang, Chem. Ber. **98**, 3060 (1965).