

Thomas Kruck, Winfried Lang, Norbert Derner und Martin Stadler

Über Metalltrifluorosphin-Komplexe, XXIII¹⁾

Darstellung und Reaktionen der Tetrakis(trifluorosphin)-metallhydride von Kobalt, Rhodium und Iridium

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 24. Mai 1968)

Tetrakis(trifluorosphin)-metallhydride, $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$, von Kobalt und seinen Homologen entstehen in hohen Ausbeuten bei Druckumsetzungen von PF_3/H_2 -Gemischen mit einem Gemenge aus Metallsalz und Kupferpulver bei erhöhter Temperatur. Sie bilden sich auch quantitativ beim Ansäuern ihrer Tetrakis(trifluorosphin)-metallate (–I) mit Mineralsäuren. Die Kobaltverbindung ist außerdem durch Direktsynthese aus den Elementen und PF_3 zugänglich.

Diese komplexen Metallhydride zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und geringe Luftempfindlichkeit aus. Die Siedepunkte der gelbstichigen (Co) bzw. farblosen (Rh, Ir) Flüssigkeiten liegen unter 100° . Das chemische Verhalten wird im wesentlichen durch ihren stark sauren Charakter bestimmt. In wäßriger Lösung fallen mit großvolumigen Kationen die Komplexsalze der Tetrakis(trifluorosphin)-metallate (–I) aus. Die Alkalisalze dieser Anionen, z. B. $\text{K}[\text{M}(\text{PF}_3)_4]$, entstehen durch Umsetzung der Hydride mit Alkali-metallamalgamen. Das Kobalthydrid liefert in Äther mit Diazomethan das Oxoniumsalz $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3][\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$, mit Triphenylphosphin zunächst das Phosphoniumsalz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}][\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$, das sich oberhalb 140° in das substituierte Hydrid $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ umwandelt; mit Triphenylarsin und -stibin entstehen sofort die Monosubstitutionsprodukte $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{L}$. Mit Jodoform reagiert $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ unter H/J-Austausch zu CH_2J_2 und $\text{JCo}(\text{PF}_3)_4$.

Trifluorosphin eignet sich ausgezeichnet zur Stabilisierung von Hydridverbindungen von Übergangsmetallen²⁾. Diese Eigenschaft wurde für die Synthese von Hydridokomplexen ausgenutzt, die neben Trifluorosphin noch weitere Liganden wie Kohlenoxid³⁾, Stickoxid⁴⁾ oder Triphenylphosphin⁵⁾ enthalten. Besonderes Interesse kommt naturgemäß den homogenen Trifluorosphinhydriden zu, wie sie bisher von Metallen der Mangan-, Eisen- und Kobaltgruppe²⁾ dargestellt werden konnten. Am eingehendsten untersucht wurden die Tetrakis(trifluorosphin)-hydride

¹⁾ XXII. Mitteil.: Th. Kruck, K. Baur, K. Glinka und M. Stadler, Z. Naturforsch. **23b** (1968), im Druck.

²⁾ Zusammenfassung: Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 53 (1967).

³⁾ Th. Kruck und W. Lang, Chem. Ber. **98**, 3060 (1965).

⁴⁾ Th. Kruck und W. Lang, Chem. Ber. **99**, 3794 (1966).

⁵⁾ Th. Kruck und W. Lang, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 181 (1966).

der Kobaltgruppe, über deren Existenz bereits kurz berichtet wurde⁶⁻⁸⁾. Im folgenden werden die Syntheseverfahren dieser Komplexe beschrieben und ihr Reaktionsverhalten diskutiert. Über die Strukturuntersuchungen wird gesondert berichtet.

Syntheseverfahren

Zwei Verfahren haben sich zur Synthese der Tetrakis(trifluorphosphin)-hydride der Kobaltgruppe als besonders vorteilhaft erwiesen: die reduzierende Trifluorphosphinierung in Gegenwart von Wasserstoff und die Direktsynthese. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit, die sich insbesondere für die Synthese der den Hydriden analogen Deuteride eignet, ist die Umsetzung der Trifluorphosphin-metallate mit Säuren.

Über die *Direktsynthese* von Tetrakis(trifluorphosphin)-kobalthydrid aus Kobaltmetall, elementarem Wasserstoff und Trifluorphosphin unter Druck bei höherer Temperatur wurde in einem anderen Zusammenhang bereits ausführlich berichtet⁹⁾. Die Bedeutung dieses Verfahrens liegt vor allem in der leichten Zugänglichkeit und einfachen Handhabung der Ausgangsstoffe. Inwieweit sich die Reaktion auch auf die anderen Homologen übertragen läßt, wird gerade untersucht.

Nach dem Reaktionsprinzip der *reduzierenden Trifluorphosphinierung* setzt man wasserfreie Halogenide von Kobalt und seinen Homologen mit Trifluorphosphin und überschüssigem elementarem Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck in Gegenwart von Kupferpulver als Halogenacceptor um:



Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tab. I zusammengestellt.

Tab. I. Reaktionsbedingungen bei den Synthesen der Tetrakis(trifluorphosphin)-hydride von Kobalt, Rhodium und Iridium nach Gleichung (1)

eingesetztes Halogenid	Anfangsdruck [at]		Reaktions- Zeit		Ausb. [%]
	PF ₃	H ₂	Temp.	[Stdn.]	
CoCl ₂	210	80	170°	60	25
CoBr ₂	180	60	170°	60	88
CoJ ₂	50–300	30–80	170°	15–60	100
RhCl ₃	90	30	170°	15	100
IrCl ₃	160	45	240°	20	100

Trotz der zum Teil sehr hohen Temperaturen konnte die befürchtete Bildung von Phosphin und Fluorwasserstoff¹⁰⁾ nie beobachtet werden¹¹⁾. Der bei Reaktion (1)

⁶⁾ Th. Kruck, A. Engelmann und W. Lang, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

⁷⁾ Th. Kruck, W. Lang und N. Derner, Z. Naturforsch. 20b, 705 (1965).

⁸⁾ Th. Kruck und W. Lang, Angew. Chem. 77, 860 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 870 (1965).

⁹⁾ Th. Kruck, K. Baur und W. Lang, Chem. Ber. 101, 138 (1968).

¹⁰⁾ H. Moissan, Ann. Chim. phys. [6], 6, 433 (1885).

¹¹⁾ Neuerdings wurde jedoch bei Umsetzungen von RuCl₃ mit PF₃ und H₂ bei extrem hohen Temperaturen (>360°) massenspektrometrisch die Bildung von Komplexen mit PF_nH-Liganden (n = 1 und/oder 2) nachgewiesen.

nicht verbrauchte Wasserstoff entweicht beim Abblasen des Autoklaven nach Abtrennung von Trifluorphosphin und gebildetem Hydrid durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff über ein Überdruckventil.

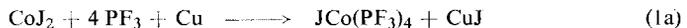
Von großer Bedeutung ist die Sauberkeit aller Reaktionspartner. Trifluorphosphin und Metallhalogenid müssen völlig wasserfrei sein, da sonst Hydrolyse von Trifluorphosphin eintritt und der dabei entstehende Fluorwasserstoff, wie Versuche mit Kobaltjodid zeigten, das Metallhalogenid in nicht reagierendes Fluorid umwandelt.

Der *Einfluß des Halogens* auf die Ausbeute wurde beim Kobalt untersucht. Bei gleichen Reaktionsbedingungen nimmt die Ausbeute in der Reihenfolge $\text{CoJ}_2 > \text{CoBr}_2 > \text{CoCl}_2$ ab. Das nicht umgesetzte Kobaltchlorid und -bromid bleibt unverändert im Autoklaven zurück.

Zur Reduktion der Metallhalogenide ist der Zusatz eines halogenbindenden *Beimetalls in großem Überschuß* vorteilhaft, da sonst die Kupferauskleidung der Autoklaven sehr stark angegriffen wird. Die Verwendung von Kupferpulver erwies sich als besonders günstig, da Trifluorphosphin mit ihm nicht reagiert.

Die Größe des Drucks ist für die Ausbeute nicht ausschlaggebend. Noch unter einem Druck von nur 50 at Trifluorphosphin und 30 at Wasserstoff konnte aus Kobaltjodid quantitativ das Hydrid erhalten werden. Dagegen ist die Höhe der Temperatur von entscheidender Bedeutung. So verhält sich bei Temperaturen von 170° und darunter das Iridium(III)-chlorid völlig indifferent. Erst bei 240° setzt eine quantitative Hydridbildung ein. Oberhalb 300° gehen dann die Ausbeuten rasch zurück. Ähnliche Verhältnisse finden sich beim Kobalt und Rhodium, doch erfolgt der Abbau ihrer Halogenide bei weitaus niedrigeren Temperaturen.

Für den zweifellos recht komplexen Mechanismus der Entstehung der Tetrakis(trifluorphosphin)-metallhydride ergeben sich aus der Existenz des Jodo-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalts(I)⁵⁾ gewisse Anhaltspunkte. Die bereits unter sehr milden Bedingungen erfolgende Bildung der Jodverbindung macht zumindest im Falle des Kobalts die Reaktionsfolge



wahrscheinlich. Die niedrigeren Ausbeuten bei Verwendung von Kobaltbromid oder Kobaltchlorid könnten dann als Folge des sicherlich geringeren Bildungsbestrebens der Komplexe $\text{BrCo}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{ClCo}(\text{PF}_3)_4$ gedeutet werden. Für die Richtigkeit dieser Hypothese spricht auch, daß bei diesen Versuchen stets unumgesetztes Chlorid bzw. Bromid im Autoklavenrückstand gefunden wurde. Ob auch beim Rhodium und Iridium die Hydridbildung über Trifluorphosphin-metallhalogenide als Zwischenstufen verläuft, ist zwar noch ungewiß, aber auf Grund der Existenz von $[\text{Rh}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}]_2$ ¹²⁾ und $\text{JIr}(\text{PF}_3)_4$ ¹³⁾ durchaus zu erwarten.

Ganz sicher ist Reaktion (1) nicht die einzige, die von den Metallhalogeniden zu den Hydridkomplexen führt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß selbst *Feuchtigkeitsspuren* bei der PF_3 -Druckumsetzung von Metallhalogenid/Kupfer-Gemischen als *Wasserstofflieferanten* fungieren können, wobei speziell beim Kobaltjodid die Reaktion wiederum über das sehr

¹²⁾ Th. Kruck, N. Derner und W. Lang, Z. Naturforsch. **21 b**, 1020 (1966).

¹³⁾ Th. Kruck, A. Engelmann und W. Lang, Chem. Ber. **99**, 2473 (1966).

leicht entstehende Jodo-tetrakis(trifluorosphin)-kobalt zu verlaufen scheint. Diese Variante der Hydridgewinnung ist als Darstellungsmethode unbedeutend; für die Synthese der wasserstofffreien Trifluorosphinkomplexe muß diese Bildungsweise sogar als nachteilig betrachtet werden, da infolge des hohen Bildungsbestrebens der Trifluorosphinhydride alle bei Umsetzungen von Metallhalogeniden mit Trifluorosphin entstehenden Metalltrifluorosphin-Komplexe durch Hydridspuren verunreinigt sind. Die Abtrennung der Hydride ist wegen der oft nicht wesentlich verschiedenen Flüchtigkeit und Löslichkeit und der meist größeren Empfindlichkeit der wasserstofffreien Komplexe im allgemeinen sehr zeitraubend und verlustreich. Daher wurde versucht, durch scharfes Trocknen der Ausgangsmaterialien das Einschleppen von Wasser in den Reaktionsraum des Autoklaven zu verhindern. Doch konnte zum Beispiel bei der Herstellung von Jodo-tetrakis(trifluorosphin)-kobalt(I) selbst durch Sublimieren des eingesetzten Kobaltjodids im Hochvakuum bei 600° und Feinstreinigung des Trifluorosphins mit konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpentoxid und Calciumhydrid die unerwünschte Nebenreaktion nicht ganz unterbunden werden. Vermutlich reichen bereits die an den Innenwänden des Autoklaven adsorbierten Feuchtigkeitsspuren zur Hydridbildung aus.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die *Umsetzung der Tetrakis(trifluorosphin)-metallate(--I) mit Säuren*, insbesondere der Alkalisalze mit verdünnten Mineralsäuren in wäßriger Lösung. Dabei scheiden sich die Hydride wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser sofort quantitativ als leichtbewegliche Flüssigkeiten ab und können durch Abpipettieren, Trocknen mit Phosphorpentoxid und Umkondensieren isoliert und gereinigt werden. Von präparativer Bedeutung ist diese Reaktion für die Darstellung der im allgemeinen nur schwierig rein zu erhaltenden *Deuteriumverbindungen*. Darüber hinaus kann die Reaktionsfolge Reduktion zum Trifluorosphinmetallat mittels Alkalimetallamalgamen und Überführung in leicht zu identifizierendes Hydrid zur Absicherung der Konstitution von Metalltrifluorosphinen und Halogenometalltrifluorosphinen herangezogen werden¹²⁾.

Eigenschaften

Tab. 2 gibt einen Überblick über wichtige physikalische Daten der Tetrakis(trifluorosphin)-hydride der Kobaltgruppe.

Tab. 2. Eigenschaften der Hydride $HM(PF_3)_4$ (M = Co, Rh, Ir)

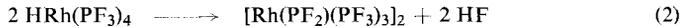
	$HCo(PF_3)_4$	$HRh(PF_3)_4$	$HIr(PF_3)_4$
Schmp.	-51°	-40°	-39°
Sdp.	80°/730 Torr	89°/725 Torr	95°/730 Torr
Zersetzung ab	250°	140°	245°
Farbe	hell gelbgrün	farblos	farblos
Säurestärke	sehr stark	sehr stark	stark

Die Hydride sind bei Raumtemperatur leichtbewegliche und äußerst flüchtige, giftige Flüssigkeiten von erstickendem Geruch. Mit Ausnahme der Rhodiumverbindung können sie bei Normaldruck unzersetzt destilliert werden. Besonders auffällig ist die außerordentliche *thermische Stabilität* des Kobalt- und Iridiumhydrids, die nur von wenigen Übergangsmetallhydriden erreicht wird¹⁴⁾. Dagegen zerfällt die

¹⁴⁾ Zusammenfassung von A. P. Ginsberg in R. L. Carlin, Transition Metal Chemistry, Vol. 1, S. 112 ff, Marcel Dekker Inc., New York 1965.

Rhodiumverbindung langsam bereits bei Raumtemperatur, schneller beim Sieden unter Normaldruck, in einen orangefarbenen, sublimierbaren Trifluorphosphin-Rhodium-Komplex.

Dessen Konstitution ist noch nicht gesichert, doch scheint es sich auf Grund der Übereinstimmung des IR-Spektrums im ν_{P-F} -Bereich mit dem von $\text{Co}_2(\text{PF}_2)_2(\text{PF}_3)_6$ ¹⁵⁾ um ein Bis(μ -difluorphosphido)-hexakis(trifluorphosphin)-dirhodium zu handeln. Der Zerfall des Rhodiumhydrids wäre demnach als Abspaltung von Fluorwasserstoff zu deuten:



Im abgeschmolzenen Röhrchen zersetzt sich auch das Rhodiumhydrid bei schnellem Erhitzen oberhalb von 140° unter Metallabscheidung. Die relative Instabilität der Rhodiumverbindung im Vergleich zu den homologen Verbindungen findet sich auch bei anderen Trifluorphosphinkomplexen von Metallen der zweiten Übergangsreihe wieder²⁾. Auffallend ist, daß beim thermischen Zerfall der Trifluorphosphinhydride *niemals* — unter Bildung zweikerniger Komplexe — *Wasserstoff abgespalten* wird, wies dies häufig bei den Trifluorphosphinhydriden in ihrem übrigen Reaktionsverhalten sehr ähnlichen Carbonylhydriden der Fall ist¹⁴⁾. Möglicherweise ist die größere Stabilität der Trifluorphosphinhydride auf eine höhere Acceptorstärke des Trifluorphosphins im Vergleich zum Kohlenoxid zurückzuführen^{16,17)}, doch könnte auch die geringe Bildungstendenz von zweikernigen Metalltrifluorphosphinen mit entscheidend sein.

Ebenso bemerkenswert wie die thermische Stabilität ist die für komplexe Übergangsmetallhydride ungewöhnliche *Unempfindlichkeit gegenüber Oxydationsmitteln*. Die Kobalt- und noch mehr die Iridiumverbindung ist an Luft fast unbeschränkt haltbar. Das Rhodiumhydrid macht auch in dieser Hinsicht eine Ausnahme: es wird von Luftsauerstoff auch bei tiefer Temperatur sehr schnell unter Bildung von orangefarbenen nichtflüchtigen Rückständen zersetzt. Jedoch ist auch bei diesem unbeständigsten Trifluorphosphinhydrid der Kobaltgruppe die thermische und chemische Stabilität unvergleichlich größer als beispielsweise beim Kobaltcarbonylwasserstoff. Die geringe Oxydationsempfindlichkeit des Trifluorphosphinkobalthydrids erlaubt es, diese Verbindung mit Mangandioxid und Phosphorpentoxid unter Rückfluß zu erhitzen, wodurch Verunreinigungen entfernt werden, ohne daß nennenswerte Mengen Hydrid verloren gehen.

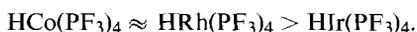
Die Hydride lösen sich sehr gut in polaren organischen Mitteln, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Alkoholen oder Äther, etwas schlechter in unpolaren Medien, wie Benzol oder Pentan, und nur geringfügig in Wasser. Gegenüber konzentrierten nichtoxydierenden Säuren und auch gegenüber Schwefelsäure sind sie völlig unempfindlich; es tritt weder, wie beim Kobaltcarbonylwasserstoff, Oxydation unter Wasserstoffabspaltung noch Protonierung zu $[\text{H}_2\text{M}(\text{PF}_3)_4]^\oplus$ -Ionen ein. Oxydierende Säuren, wie konzentrierte Salpetersäure, oder wäßrige Alkalien zersetzen die Hydride sofort.

¹⁵⁾ Th. Kruck und W. Lang, Angew. Chem. **79**, 474 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 454 (1967).

¹⁶⁾ J. Chatt und B. L. Shaw, J. chem. Soc. [London] **1959**, 705.

¹⁷⁾ J. Chatt, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 318.

Alle drei Hydride sind sehr starke Säuren. Die Titrationskurven in wäßrig-acetonischer Lösung gleichen der von Salzsäure, so daß eine genaue Angabe der Säuredissoziationskonstante nicht möglich ist. Leitfähigkeitsmessungen in wasserfreiem Aceton ergeben jedoch für die Iridiumverbindung eine erheblich geringere, stark konzentrationsabhängige, Leitfähigkeit als für das Kobalt- und Rhodiumhydrid (vgl. Tab. 3). In dem stärker basischen Pyridin leiten die drei Hydride den elektrischen Strom etwa gleich gut, so daß das unterschiedliche Verhalten in Aceton auf eine geringere Dissoziation des Iridiumhydrids in diesem Medium zurückzuführen ist. Daraus ergibt sich eine Abnahme der Säurestärke in der Reihenfolge



Tab. 3. Molare Leitfähigkeit der Tetrakis(trifluorphosphin)-hydride von Kobalt und seinen Homologen bei 18°/3 kHz

	Lösungsmittel			
	Aceton	Pyridin		
	$1/c$ [l/Mol]	μ [cm ² Ω ⁻¹ Mol ⁻¹]	$1/c$ [l/Mol]	μ [cm ² Ω ⁻¹ Mol ⁻¹]
HCo(PF ₃) ₄	65	115	55	39.6
	130	126	110	43.7
HRh(PF ₃) ₄	62.5	125	79.5	46.0
	125	126	159	52.8
HIr(PF ₃) ₄	74	7.0	48	40.5
	148	11.5	96	48.6
	224	15.0		

Reaktionsweisen

Das chemische Verhalten der Tetrakis(trifluorphosphin)-hydride der Kobaltgruppe wird in erster Linie durch die ausgeprägte Tendenz zur Abdissoziation des Wasserstoffs als *Proton* bestimmt. Als sehr starke Säuren reagieren die Hydride mit *Basen* unter Bildung der anionischen Trifluorphosphinkomplexe, der *Tetrakis(trifluorphosphin)-metallate* (—I):

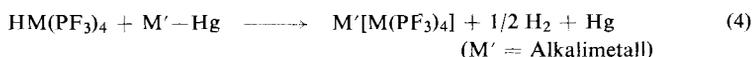


Als Basen fungieren neben tertiären Aminen auch Tetrahydrofuran, Aceton und Wasser. Da wäßrige Alkalien die P—F-Bindungen hydrolysieren, muß zur Darstellung der Salze [HB][M(PF₃)₄] in wasserfreien Medien gearbeitet werden.

So entstehen zum Beispiel mit Pyridin sublimierbare Pyridiniumsalze [C₅H₆N][M(PF₃)₄], die stets noch überschüssiges Pyridin enthalten. Im ¹H-NMR-Spektrum der Lösung der Hydride in Pyridin tritt das C₅H₅NH-Signal bei extrem niedriger Feldstärke (δ = -16.75 ppm gegen int. TMS) auf. Dies deutet auf eine Brückenstruktur etwa gemäß C₅H₅N—H⋯NC₅H₅ hin.

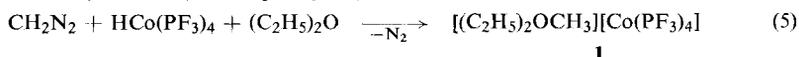
Fällungen der nach Gleichung (3) (B = H₂O) entstehenden [M(PF₃)₄][⊖]-Ionen mit großvolumigen Kationen, wie dem Tris(*o*-phenanthrolin)-eisen(II)-Ion, dem Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Ion, dem Dibenzolchrom(I)-Ion, dem Hexacarbonylmangan(I)-Ion oder Alkyl- und Arylphosphonium- und -sulfonium-Ionen, erhält man trotz der geringen Wasserlöslichkeit der Hydride bereits beim Schütteln mit einer wäßrigen Lösung dieser Kationen.

Zu den Trifluorphosphinmetallaten führt auch die „Reduktion“ der Hydride mit *Alkalimetallamalgamen* in Äthern, die ohne Angriff der P–F-Bindungen nahezu quantitativ verläuft:

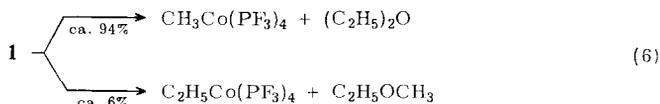


Von den Alkalisalzen zeichnen sich die Kaliumsalze durch ihre Stabilität und gute Kristallisationsfähigkeit aus.

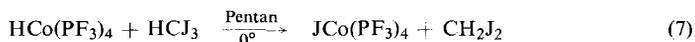
Eine weitere Reaktion, bei der der Hydridwasserstoff als Proton abgespalten wird, ist die Umsetzung des Kobalthydrids mit *Diazomethan in Äther* bei -50° ¹⁸⁾. Diese Reaktion liefert nicht das erwartete Methylderivat $\text{CH}_3\text{Co}(\text{PF}_3)_4$, sondern ein farbloses, nicht flüchtiges, in Äther nur mäßig lösliches Produkt, das sich auf Grund von Analysen, Infrarot- und protonenmagnetischen Resonanzuntersuchungen als (Methyl-diäthyl-oxonium)-tetrakis(trifluorphosphin)-kobaltat(–I) (**1**) erwies:



Das Oxoniumsalz ist bei Temperaturen unter 0° völlig stabil; bei Raumtemperatur zersetzt es sich im Verlauf einiger Wochen, bei Temperaturen über 100° sehr schnell unter *Alkylierung des Anions*, wobei ein Gemisch der hellgelben Methyl- und Äthylverbindungen entsteht:

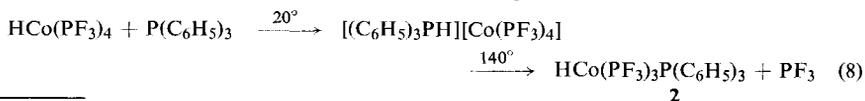


Trotz der Beständigkeit der Metall-Wasserstoff-Bindung gegen hohe Temperaturen und Oxydationsmittel zeigen die Trifluorphosphinhydride das für komplexe Übergangsmetallhydride charakteristische Verhalten¹⁴⁾ gegenüber Halogenkohlenwasserstoffen, auf die sie bereits unter milden Bedingungen ihren *Wasserstoff übertragen*, wobei sie selbst halogeniert werden. Zum Beispiel liefert das Kobalthydrid mit Jodoform bei vorsichtigem Arbeiten Jodo-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalt⁵⁾:



In Tetrachlorkohlenstoff und anderen Halogenkohlenwasserstoffen wird das Kobalthydrid rasch durch Halogenierung zum Halogenokomplex und dessen Zerfall zersetzt; daher scheiden diese Stoffe als Lösungsmittel für die Hydride aus.

Bemerkenswert ist das *Substitutionsverhalten* der Trifluorphosphinhydride. Im Unterschied zum Kobaltcarbonylwasserstoff, bei dem bereits bei -70° eine Kohlenoxidgruppe gegen Triphenylphosphin ausgetauscht wird¹⁹⁾, bildet das Trifluorphosphinkobalthydrid mit Triphenylphosphin auch bei Raumtemperatur lediglich ein Phosphoniumsalz. Erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen kann dessen Umwandlung in das substituierte Hydrid **2** erzwungen werden:



¹⁸⁾ Darüber wird demnächst ausführlich berichtet.

¹⁹⁾ R. F. Heck, J. Amer. chem. Soc. **85**, 657 (1963).

Mit Triphenylarsin und -stibin verläuft die Bildung der entsprechend substituierten Hydride bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (80 bzw. 60°), ohne daß eine intermediäre Salzbildung beobachtet wird. Die Ursache für das Ausbleiben der Substitution mit Triphenylphosphin unterhalb 140° ist die sofort und quantitativ erfolgende *Salzbildung*, durch die einerseits das freie Elektronenpaar des neu eintretenden Liganden blockiert wird, andererseits die Metall-Phosphor-Bindung im Metallat wesentlich verfestigt wird und die bei den schwächer basischen Arsinen und Stibinen offensichtlich nicht eintritt.

Im gebildeten Phosphoniumsalz konnte die Phosphor-Wasserstoff-Bindung eindeutig nachgewiesen werden: Im IR-Spektrum verschwindet die Metall-Wasserstoff-Valenzfrequenz bei 1978/cm, und es tritt in dem für Phosphor-Wasserstoff-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich²⁰ eine sehr schwache Absorption bei 2424/cm auf, die in der entsprechenden Deuteriumverbindung, die in gleicher Weise aus dem Trifluorosphindeuterid und Triphenylphosphin dargestellt wird, nach 1771/cm verschoben ist ($\nu_{P-H}/\nu_{P-D} = 1.369$). Durch Vermessen der deuterierten Verbindung konnte zugleich die *Zuordnung der P-H-Valenzfrequenz* gesichert werden, die bisher lediglich auf Grund von Spektren von Hydrogenverbindungen durchgeführt worden war.

Die Phosphoniumsalzbildung ist ein weiterer Beweis für die Säurestärke des Hydrids; denn Salze des Typs $[(C_6H_5)_3PH]X$ werden bekanntlich nur mit sehr starken Säuren gebildet²⁰ ($X = ClO_4, FeCl_4$ usw.). Die Säuredissoziationskonstante des $[(C_6H_5)_3PH]^{\oplus}$ -Ions ist so hoch, daß schwächere Säuren das freie Triphenylphosphin nicht mehr zu protonieren vermögen²¹.

Herrn Prof. Dr. *W. Hieber*, Herrn Prof. Dr. *E. O. Fischer* und Herrn Prof. Dr. *F. Fehér* danken wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln, der Direktion der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren völlig wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. *Da die Hydride äußerst flüchtig und extrem giftig sind, ist darauf zu achten, daß Hydrid enthaltende Schlenk-Rohre, Fallen usw. nur nach Abkühlen mit flüssiger Luft geöffnet werden!*

I. Darstellung der Tetrakis(trifluorosphin)-hydride von Kobalt, Rhodium und Iridium

1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift für Druckumsetzungen von Metallsalzen bzw. Metallen mit Trifluorosphin und Wasserstoff*: Die Hochdruckumsetzungen erfolgen in Rotierautoklaven (80 oder 250 ccm Inhalt) aus Spezialstahl mit Kupfer- oder Silberauskleidung. In sie werden im Stickstoff-Gegenstrom die *Ausgangssubstanzen* eingefüllt, worauf verschraubt und evakuiert wird. Durch Abkühlen mit flüssiger Luft wird gereinigtes *Trifluorosphin* einkondensiert, beim Erwärmen auf Raumtemp. der gewünschte PF_3 -Druck eingestellt, der Autoklav noch einmal mit flüssiger Luft gekühlt, *Wasserstoff* aufgepreßt und wieder auf Raumtemp. erwärmt. Der Autoklav wird durch Abfächeln mit der entleuchtenden Bunsenflamme, die durch Trifluorosphin leuchtend gelb gefärbt wird, auf Dichtigkeit geprüft und dann im elektrischen Ofen unter ständigem Rotieren auf die Reaktionstemp. aufgeheizt.

²⁰ J. L. Sheldon und S. Y. Tyree, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2117 (1958).

²¹ K. Issleib und H. Bruchlos, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 1 (1962).

Nach beendeter Umsetzung wird das Trifluorphosphin aus dem noch warmen Autoklaven in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenk-Rohr kondensiert, wobei die flüchtigen Hydridverbindungen vom Gasstrom mitgeführt werden. Nicht umgesetzter Wasserstoff entweicht dabei über ein Überdruckventil. Schließlich werden i. Vak. die letzten Hydridreste aus dem Autoklaven herauskondensiert. Die *Hydride* werden, nach Entfernung des Trifluorphosphins i. Vak. durch Ausfrieren (-190°) in einem weiten Schlenk-Rohr, bei -100° isoliert und bei -80° i. Hochvak. von Gasresten befreit.

Dem durch Abkondensieren wiedergewonnenen Trifluorphosphin müssen vor der Wiederverwendung sämtliche Reste der flüchtigen Komplexe entzogen werden. Zu diesem Zweck wird es durch eine auf 600° erhitzte Kupferspirale und anschließend durch eine Wasch-(Wasser) und Trocknungsapparatur (konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxid, Calciumhydrid) geleitet.

2. *Aus Metallhalogenid, PF_3 und H_2* : Reaktionsbedingungen und Ausbeuten siehe Tab. 1. Pro Ansatz können bis zu 50 g *Metallhalogenid*, vermischt mit der 5- bis 10fachen molaren Menge *Kupferpulver*, verarbeitet werden. Die Reinigung der entstehenden *Hydride* erfolgt durch Destillieren und Umkondensieren, bei der Kobaltverbindung auch durch mehrstdg. Erhitzen mit Mangandioxid und Phosphorpentoxid und anschließendes Destillieren.

3. *Direktsynthese von Tetrakis(trifluorphosphin)-kobalthydrid aus Co, PF_3 und H_2* ⁹⁾: PF_3 -Druck 120 at, H_2 -Druck 80 at, Reaktionstemp. 250° , Reaktionszeit 20 Stdn., Ausb. 100%. Bei diesem Verfahren können bis zu 20 g handelsübliches *Kobaltpulver* (Riedel de Haen) eingesetzt werden.

4. *Aus den Alkalisalzen der Trifluorphosphinmetallate (-I)*: In einem Schlenk-Rohr wird zu beliebigen Mengen an festem *Kaliumsalz* $K[M(PF_3)_4]$ bei -180° ein Überschuß von 50proz. *Schwefelsäure* oder *Phosphorsäure* gegeben. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches wird das *Hydrid* in Freiheit gesetzt (Abscheidung als leichtbewegliche Flüssigkeit), i. Vak. in ein zweites mit flüssiger Luft gekühltes Schlenk-Rohr kondensiert, bei Raumtemp. mit Phosphorpentoxid getrocknet und nochmals umkondensiert. Ausb. quantitativ.

Die Darstellung der *Deuteriumverbindungen* $DM(PF_3)_4$ erfolgt analog durch Ansäuern mit 50proz. D_2SO_4 -Lösung in D_2O .

$HCo(PF_3)_4^*$ (411.8)	Ber. Co 14.31 F 55.38 P 30.06
	Gef. Co 14.1 F 55.8 P 29.8
	Mol.-Gew. 433 (kryoskop. in Benzol), 412 (massenspektr.)
$HRh(PF_3)_4^*$ (455.8)	Ber. Rh 22.73 F 50.02 P 27.12
	Gef. Rh 22.7 F 49.8 P 27.0 Mol.-Gew. 456 (massenspektr.)
$HIr(PF_3)_4^*$ (545.1)	Ber. Ir 35.12 F 41.77 P 22.72
	Gef. Ir 35.0 F 41.5 P 22.9 Mol.-Gew. 545 (massenspektr.)

II. Umsetzungen der Tetrakis(trifluorphosphin)-hydride

1. *Fällungen mit großvolumigen Kationen*: In einem Schlenk-Rohr wird zu einer Lösung der *Hydride* $HM(PF_3)_4$ in wenig Aceton in geringem Überschuß eine wäßr. Lösung des *fällenden Kations* gegeben. Um eine Zusammenballung der sich sofort bildenden, sehr feinkörnigen Niederschläge und somit eine bessere Filtrierbarkeit zu erreichen, bringt man das Schlenk-Rohr ca. 1 Stde. auf eine Rüttelmaschine. Dann wird filtriert, mit Wasser gewaschen, aus Aceton/Wasser umgefällt, getrocknet und aus Tetrahydrofuran/Äther umkristallisiert. Ausb. an analysenreiner Substanz ca. 50–70%.

*) Eigenschaften siehe Tab. 2.

HCo(PF₃)₄ und Tris(o-phenanthrolin)-eisen(II)-Ionen: Rote Kristalle.

[Fe(C₁₂H₈N₂)₃][Co(PF₃)₄] (1421.2) Ber. Fe 3.93 C 30.42 H 1.70 N 5.91
Gef. Fe 3.96 C 30.4 H 1.80 N 5.96

HCo(PF₃)₄ und Dibenzolchrom(1)-Ionen: Gelbe Kristalle.

[Cr(C₆H₆)₂][Co(PF₃)₄] (618.9) Ber. Co 9.52 C 23.26 H 1.95
Gef. Co 9.63 C 23.3 H 2.03

HCo(PF₃)₄ und Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Ionen: Gelbe Kristalle.

[Co(C₅H₅)₂][Co(PF₃)₄] (600.0) Ber. Co 19.65 C 20.0 H 1.80
Gef. Co 19.6 C 20.2 H 1.85

HRh(PF₃)₄ und Tris(o-phenanthrolin)-eisen(II)-Ionen: Rote Kristalle.

[Fe(C₁₂H₈N₂)₃][Rh(PF₃)₄] (1509.1) Ber. Fe 3.70 C 28.65 H 1.60 N 5.56
Gef. Fe 3.85 C 28.7 H 1.71 N 5.43

HRh(PF₃)₄ und Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Ionen: Gelbe Kristalle.

[Co(C₅H₅)₂][Rh(PF₃)₄] (643.9) Ber. Co 9.15 C 18.65 H 1.56
Gef. Co 9.20 C 18.7 H 1.62

2. *Darstellung der Kaliumsalze K[M(PF₃)₄]²²*: In einem großen Schlenk-Rohr werden bis zu 40 g *Hydrid* in etwa 200 ccm Diäthyläther mit einem Überschuß von ca. 1 proz. *Kaliumamalgam* versetzt und bei Raumtemp. 3 Std. geschüttelt, wobei der entstehende Wasserstoff von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Die farblose Lösung wird vom Quecksilber dekantiert, filtriert (G 4) und i. Wasserstrahlvak. zur Trockne gebracht. Die farblosen *Salze* werden mit Benzol und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausbb. quantitativ.

3. *Umsetzung des Kobalthydrids mit Diazomethan*: Auf eine Lösung von 3.83 g (9.3 mMol) *HCo(PF₃)₄* in 10 ccm Äther werden bei -50° i. Vak. langsam ca. 0.4 g (9.5 mMol) in Äther gelöstes *Diazomethan* aufkondensiert. Durch gelegentliches Umschütteln wird dafür gesorgt, daß sämtliches Diazomethan sofort reagiert. Nach Beendigung der Umsetzung wird der Äther i. Vak. weitgehend abgezogen, das ausgeschiedene Salz abfiltriert (G 3), mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 3.9 g (84%) (*Methyl-diäthyl-oxonium*)-*tetrakis(trifluorosphin)-kobaltat(-I)* (1). Farblose Kristalle, unlöslich in Wasser, löslich (unter Reaktion) in polaren organischen Solventien.

¹H-NMR (in konz. Schwefelsäure gegen TMS extern): q δ = -4.78 ppm, J = 7.4 Hz (-CH₂O) (relat. Intensität 4); s -4.30 (3) (CH₃O); t -1.63, J = 7.3 Hz (6) (Äthyl-CH₃).

Das IR-Spektrum (KBr) enthält neben den Banden des Oxonium-Kations die des [Co(PF₃)₄]²⁻-Ions in dem für Trifluorosphinmetallate charakteristischen Bereich.

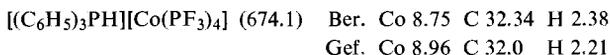
[(C₂H₅)₂OCH₃][Co(PF₃)₄] (500.0) Ber. Co 11.79 C 12.01 H 2.62
Gef. Co 12.0 C 11.7 H 2.73

4. *Umsetzung des Kobalthydrids mit Jodoform*: Hierzu kann auf frühere Arbeiten verwiesen werden⁵⁾.

5. *Triphenylphosphonium-tetrakis(trifluorosphin)-kobaltat(-I)*: Man versetzt 4.8 g (11.7 mMol) *HCo(PF₃)₄* in ca. 10 ccm Pentan mit einer Lösung von 3.1 g (11.8 mMol) *Triphenylphosphin* in 20 ccm Pentan. Das sofort kristallin ausfallende *Phosphoniumsalz* wird abfiltriert (G 3), mit Pentan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 7.3 g (93%). Farblose Kristalle; löslich in polaren organischen Mitteln, geringfügig löslich in Petroläther. Mit Benzol bildet sich ein farbloses, schweres Öl, das Hydrid und Triphenylphosphin im Gleichgewicht

²²⁾ Über die anionischen Trifluorosphinmetallate wird an anderer Stelle gesondert berichtet.

mit dem Phosphoniumsalz enthält. Im Infrarotspektrum der Festsubstanz treten die charakteristischen Banden des Triphenylphosphonium-Ions¹⁹⁾ und des $[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^\ominus$ -Ions auf. Das ¹H-NMR-Spektrum des mit Benzol entstehenden Öls enthält lediglich die auf die Phenylprotonen zurückzuführenden Linien.

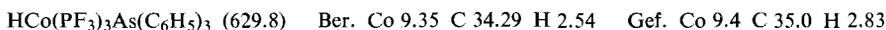


Zur Darstellung der *Deuteriumverbindung* $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PD}][\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$ werden 1.2 g (2.7 mMol) $\text{K}[\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$ in einem ausgeheizten Schlenk-Rohr mit 50proz. D_2SO_4 -Lösung versetzt und das gebildete *Deuterid* auf eine Pentanlösung von 0.6 g (2.6 mMol) *Triphenylphosphin* kondensiert. Das sofort kristallin ausfallende Salz wird abfiltriert und im N_2 -Strom getrocknet. Ausb. 1.2 g (76%). IR-Spektroskopische Identifizierung.

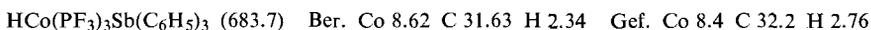
6. *Tris(trifluorosphin)-triphenylphosphin-kobalthydrid (2)*: Man erhitzt in einem Schlenk-Rohr 3.4 g (5.1 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PH}][\text{Co}(\text{PF}_3)_4]$ 3 Stdn. auf 140–150°. Der durch Zersetzungsprodukte grün gefärbte Schmelzkuchen wird mit warmem Petroläther digeriert und filtriert. Das gelbstichige Filtrat wird eingeeengt und auf 0° gekühlt. Das farblose Substitutionsprodukt scheidet sich mit 65% Ausb. kristallin ab. Es wird mit wenig kaltem Pentan gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert.

Die Eigenschaften des Produkts stimmen mit denen der schon früher dargestellten Substanz⁵⁾ überein.

7. *Tris(trifluorosphin)-triphenylarsin-kobalthydrid*: 2.0 g (4.9 mMol) $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ werden mit 1.5 g (4.8 mMol) *Triphenylarsin* 2 Stdn. in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren (G 4) und Absaugen des Lösungsmittels wird das Substitutionsprodukt durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol/Pentan gereinigt. Ausb. 1.2 g (40%) weißgelbe Kristalle, Schmp. 83°, Zers. ab 120°.



8. *Tris(trifluorosphin)-triphenylstibin-kobalthydrid*: 1.4 g (3.3 mMol) $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ werden mit 1.2 g (3.3 mMol) *Triphenylstibin* in Benzol $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60° erhitzt. Das nach Filtrieren (G 4) beim Abziehen des Lösungsmittels ölig anfallende Reaktionsprodukt wird beim Digerieren mit Pentan kristallin. Ausb. 1.1 g (50%) gelbe Kristalle, Schmp. 62°, Zers. ab 100°.



[216/68]