

Thomas Kruck, Mathias Höfler, Karl Baur, Peter Junkes und Klaus Glinka

Über Fluoraustauschreaktionen an Metalltrifluorphosphin-Komplexen, II¹⁾

Zur Kenntnis der Reaktionen von Eisen-pentakis- und Nickel-tetrakis(trifluorphosphin) mit Hydroxyl-Ionen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 24. Mai 1968)

Die Metall(0)-trifluorphosphine von Nickel und Eisen tauschen bei der Umsetzung mit Bariumhydroxid in absol. Tetrahydrofuran nur ein F-Atom gegen eine OH-Gruppe aus. Die Reaktionsprodukte fallen als Bariumsalze der anionischen Komplexe $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}]^\ominus$ bzw. $[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{O}]^\ominus$ an. Mit starken Alkylierungsmitteln bilden diese die flüchtigen Ester $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OR}$ und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OR}$ der nicht faßbaren starken Säuren $\text{M}(\text{PF}_3)_n\text{PF}_2\text{OH}$ ($n = 3$ und 4). Die Mechanismen für diese „Basenreaktionen“ werden diskutiert und mit dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der Metallcarbonyle verglichen. Die Konstitution und Struktur der Verbindungen werden aus den Massen-, NMR- und IR-Spektren abgeleitet, die Abbaumechanismen und die Kopplungskonstanten werden mitgeteilt.

Kürzlich konnte gezeigt werden¹⁾, daß in den Metalltrifluorphosphinen von Nickel(0) und Eisen(0) mit *Alkoholaten* sämtliche Fluoratome gegen OR-Gruppen austauschbar sind, wobei die M–P-Bindungen weiterhin intakt bleiben. Diese F/OR-Austauschprozesse liefern in glatter Reaktion die homogenen Metall(0)-trialkoxyposphin-Komplexe $\text{M}(\text{P}(\text{OR})_3)_n$ ($n = 4$ (Ni) und 5 (Fe)). Hingegen werden die Metalltrifluorphosphine bei der Einwirkung relativ *hoher Hydroxyl-Ionen-Konzentrationen* – so z. B. in wäßrigen Alkalilaugen und in Ammoniak – augenblicklich zerstört. Als Primärschritt dieser Zersetzungsreaktion wurde eine hydrolytische Spaltung der P–F-Bindungen diskutiert³⁾. Zur Aufklärung des tatsächlichen Sachverhaltes ist die Isolierung von Zwischenstufen wünschenswert. Voraussetzung dazu war die Verwendung eines Reaktionsmediums mit *extrem niedriger Hydroxyl-Ionen-Konzentration*, das in einer Aufschlammung von entwässertem Bariumhydroxid in Tetrahydrofuran (THF) gefunden wurde.

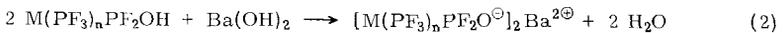
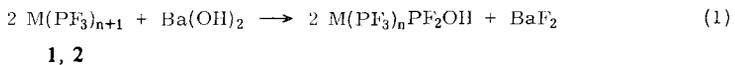
Pentakis(trifluorphosphin)-eisen(0) (1) und Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(0) (2) setzen sich in diesem Medium bei Raumtemperatur in wenigen Minuten quantitativ zu einer hellgelben (Fe) bzw. farblosen (Ni) nichtflüchtigen und kristallinen Substanz um. Mit beiden Verbindungen lassen sich bei Zugabe großvolumiger Kationen

¹⁾ I. Mitteil. (zugleich 24. Mitteil. über Metalltrifluorphosphin-Komplexe): *Th. Kruck und M. Höfler*, *Angew. Chem.* **79**, 582 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 563 (1967).

²⁾ 25. Mitteil. über Metalltrifluorphosphin-Komplexe.

³⁾ Zusammenfassung: *Th. Kruck*, *Angew. Chem.* **79**, 27 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 53 (1967).

Fällungsreaktionen durchführen, die — zusammen mit den Leitfähigkeitsmessungen — einen *salzartigen* Charakter beweisen. Verhältnisanalysen (Fe:P = 1:5; Ni:P = 1:4) der nicht lösungsmittelfrei zu erhaltenden Substanzen zeigten, daß die Reaktionen unter *Erhalt sämtlicher Metall-Phosphor-Bindungen* abgelaufen waren. Ferner wurde bereits aus dem Verhältnis von Barium zum Übergangsmetall (1:2) nahegelegt, daß jeweils nur *ein Fluoratom* gegen eine OH- bzw. O[⊖]-Gruppe ausgetauscht worden war, wengleich eine völlige Klärung des Reaktionsverlaufs erst durch die Analyse der ¹⁹F-Kernresonanz-Spektren ermöglicht wurde. Die Bildung der *Trifluorphosphin-difluorophosphito-Komplexe* **3**, **4** verläuft somit über einen primären F/OH-Austausch gemäß (1), dem in Gegenwart des überschüssigen Bariumhydroxids eine Abspaltung des Protons folgt (2):



1, 3: M = Fe, n = 4

3, 4

2, 4: M = Ni, n = 3

Ein weiterer F/OH-Austausch in den Anionen der Bariumsalze war selbst bei mehrtägiger Reaktionsdauer *nicht* möglich. Dieser Befund läßt auf eine so weitgehende *elektronische Beladung* der restlichen PF₃-Gruppen schließen, daß selbst dort der Angriff eines OH[⊖]-Ions nicht mehr möglich ist. Diese Folgerung wird gestützt durch die Tatsache, daß Metalltrifluorphosphin-Komplexe, die mit starken Donatoren substituiert sind (so z.B. M(PF₃)₂(P(C₆H₅)₃)₂^{4,5}, M = Ni, Pt), selbst durch konzentrierte Alkalilauge in der Hitze nicht angegriffen werden.

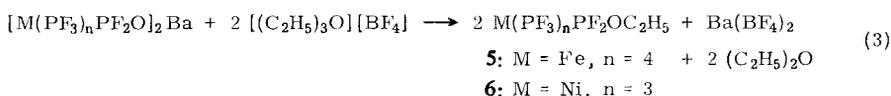
Zur weiteren Charakterisierung der Bariumsalze, insbesondere aber zur Absicherung der Konstitution der substituierten PF₃-Gruppe, die vorerst noch als PF₂O[⊖] angenommen werden muß, wurde die Darstellung leicht identifizierbarer *Derivate* versucht. Es war naheliegend, zuerst die *Säuren* M(PF₃)_nPF₂OH freizusetzen. Dies gelang indessen nicht, denn selbst die Umsetzungen der Bariumsalze mit Chlorwasserstoff in Dimethyläther bei —78° lieferten nur schwerflüchtige Öle mit Molekulargewichten über 1200. Offensichtlich unterliegen die primär gebildeten freien Säuren bereits bei dieser tiefen Temperatur einer Polykondensation unter HF- bzw. H₂O-Abspaltung. Aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen enthalten diese Kondensate nur eine Sorte von Fluoratomen sowie Protonen. Daher ist es auch verständlich, daß sich mit den Reaktionsprodukten, deren Aufklärung noch im Gange ist, Fällungen mit [Fe(o-phen)₃]^{2⊕} durchführen lassen.

Zur Vermeidung von Sekundärreaktionen wurde dann eine *Veresterung der PF₂O[⊖]-Gruppe* zu einer stabilen PF₂OR-Gruppierung versucht. Während sich beide Bariumsalze gegenüber Methyljodid indifferent verhalten, erhält man mit Dimethylsulfat in Diäthyläther in langsamer Reaktion und unter erheblicher Zersetzung ein Gemisch von Ni(PF₃)₄ und Ni(PF₃)₃PF₂OR (R = CH₃, C₂H₅ und erstaunlicherweise sogar

⁴) Th. Kruck und K. Baur, Chem. Ber. **98**, 3070 (1965).

⁵) Th. Kruck und K. Baur, Z. anorg. allg. Chem. (1968), im Erscheinen.

C_3H_7 und C_4H_9). Erst bei der Verwendung eines Oxoniumsalzes als Alkylierungsmittel gelingt es, die reinen Ester der nicht faßbaren freien Säuren $M(PF_3)_nPF_2OH$ in hohen Ausbeuten zu isolieren:



Tetrakis(trifluorosphin)-(difluor-äthoxy-phosphin)-eisen(0) (**5**) und *Tris(trifluorosphin)-(difluor-äthoxy-phosphin)-nickel(0)* (**6**) sind destillierbare Flüssigkeiten (vgl. Tab. 1), die in Äther, Aceton und Alkanen gut löslich sind. Bemerkenswert ist ihre gegenüber den homogenen Stammverbindungen **1**, **2** höhere thermische Stabilität.

Tab. 1. Vergleich der physikalischen Daten der Metalltrifluorosphine von Eisen und Nickel und ihrer Monoäthoxyderivate

Verbindung		Schmp.	Sdp.	Zers.-P.
Ni(PF ₃) ₄ (2)	farblos	−55°	71°	155°
Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ (6)	farblos	−67°	110°	195°
Fe(PF ₃) ₅ (1)	gelb	45°	—	270°
Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ OC ₂ H ₅ (5)	hellgelb	−45°	121°	280°

Nachdem bei den Anionen kein zweiter F/OH-Austausch möglich war, untersuchten wir, ob nicht bei den neutralen Estern **5**, **6** mit Ba(OH)₂/THF ein weiteres Fluoratom, wenn auch nicht an der PF₂OC₂H₅-Gruppe, so doch an den intakten PF₃-Gruppen, gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht werden kann. Überraschenderweise wurden bei diesen Umsetzungen die Monoäthoxyverbindungen stets unverändert zurückerhalten. Die elektronische Sättigung der P–F-Bindungen ist offenbar schon im Ester so stark, daß die geringe Konzentration und Reaktivität der OH[⊖]-Ionen in diesem Reagens nicht mehr für einen zweiten F/OH-Austausch ausreichend sind. Arbeiten mit höheren Hydroxylionenkonzentrationen sind im Gange.

Über *Halogenaustauschreaktionen am vierbindigen Phosphor* liegen nur wenige Untersuchungen vor⁶⁾. Im folgenden wird daher anhand der experimentellen Befunde ein *Mechanismus* für den *F/OH-Austausch* komplex gebundener PF₃-Gruppen abgeleitet.

Als *Primärschritt* wird ein nucleophiler Angriff des OH[⊖]-Ions am *Phosphor* eines PF₃-Liganden angenommen.

Ausgehend von **8** kann leicht die *Eliminierung eines Fluorid-Ions* stattfinden, der (insbesondere unter dem Einfluß von Ba(OH)₂) unmittelbar die Abspaltung eines Protons folgt. Das Anion **12** ist bei der vorliegenden geringen OH[⊖]-Ionenkonzentration stabil gegenüber weiteren Austauschreaktionen.

Aber auch die *Abspaltung von H[⊕]* zu **11** ist denkbar. Von diesem zweifach negativen Ion aus sind nun grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion offen. Die *Eliminierung eines Fluorid-Ions* führt zu **12**, also ebenfalls zum Difluorosphitokomplex. Durch eine Abspaltung des Wasserstoffs der OH-Gruppe als Proton noch *vor der Eliminierung eines Fluorids* wird die Elektronendichte am Phosphor erneut

⁶⁾ J. O. Edwards, Inorg. Reaction Mechanisms, Benjamin, New York 1964.

Carbonylmetallat) und Metalltrifluorosphine (F/OH-Austausch) gegenüber Hydroxyl-Ionen ist eine Folge des unterschiedlichen Bindungsgrades der C—O- und der P—F-Verknüpfung.

Die vorliegenden Ergebnisse erlauben folgende *Schlußfolgerungen*: Nucleophile Agentien, die Metalltrifluorosphin-Komplexe am PF_3 -Liganden angreifen, bewirken stets eine Fluoraustauschreaktion. Damit wird die früher gemachte Annahme bestätigt, daß bei der alkalischen Hydrolyse von Trifluorosphin-Komplexen primär die P—F-Bindungen gespalten werden. Schließlich wurde die Möglichkeit gefunden, gezielt einzelne Fluoratome komplex gebundener PF_3 -Gruppen gegen O^\ominus bzw. — bei einer nachfolgenden Alkylierung — gegen Alkoxygruppen auszutauschen.

Diskussion der Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen an den *Estern* $\text{M}(\text{PF}_3)_n\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ bewiesen ihre Konstitution und damit indirekt auch die Zusammensetzung der ihnen zugrunde liegenden Anionen. Gegenüber den Stammverbindungen $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5^{10)}$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4^{11)}$ unterscheiden sich die Spektren durch die aufgrund der $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe hinzukommenden Abbaumöglichkeiten, von denen aber nur die Eliminierung der ganzen Gruppe und der Bruchstücke OC_2H_5 und C_2H_5 verwirklicht wird. Während Peakgruppen, die aus der Abspaltung von PF_3 , F oder OC_2H_5 resultieren, mit großer Intensität auftreten, werden $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ und C_2H_5 in wesentlich geringerem Umfang und nur dann eliminiert, wenn die Ionen nur noch wenige PF_3 -Gruppen enthalten (vgl. Tab. 2 und 3). Ob die Fluoratome aus PF_3 - oder aus $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppen abgespalten werden, kann anhand der registrierten Massen nicht entschieden werden. Da jedoch weder im Massenspektrum der Eisen- noch in dem der Nickelverbindung das Ion $\text{MPFOC}_2\text{H}_5^+$ auftritt, während die Peakgruppen von $\text{MPF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$ mit hoher relativer Intensität erscheinen, ist dieses Fehlen nur dadurch zu erklären, daß die *Abspaltung der Fluoratome allein an PF_3 -Gruppen* erfolgt.

Vergleicht man die relativen Häufigkeiten, mit der die Ionen bei 70 und 20 eV Anregungsenergie auftreten, so zeigt sich eine wesentlich geringere *Zerpfückung der Liganden* bei der niedrigeren Anregungsenergie. Es ist daher zu erwarten, daß bei einer weiteren Herabsetzung der Anregungsenergie schließlich nur noch PF_3 - und evtl. $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppen von den Komplexen abgelöst werden, wie dies besonders schön am Beispiel $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5^{10)}$ gezeigt werden konnte.

Aus der Häufigkeitsverteilung der auftretenden Ionen können weiterhin Rückschlüsse auf die relative *Bindungsfestigkeit von PF_3 und $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$* gezogen werden. Unter der Annahme, daß beide Liganden z. B. im Ion $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$ gleich fest gebunden sind, müßten sich die relativen Häufigkeiten der Ionen $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4^+$ und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$ wie 1 : 4 verhalten. Indessen tritt das Ion $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4^+$ *nicht* auf. Ein analoger Befund ergab sich auch bei der Nickelverbindung (Tab. 4).

Da die den $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Liganden enthaltenden Ionen mit größerer Häufigkeit auftreten als dies statistisch zu erwarten wäre, kann daraus auf eine eindeutig *stärkere*

¹⁰⁾ Th. Kruck und A. Prasz, Z. anorg. allg. Chem. **356**, 118 (1968).

¹¹⁾ R. W. Kiser, M. A. Krasso und R. J. Clark, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3653 (1967); Th. Kruck, K. Baur, K. Glinka und M. Stadler, Z. Naturforsch. (1968), im Erscheinen.

Tab. 2. Massenspektren von Tetrakis(trifluorphosphin)-(difluor-äthoxy-phosphin)-eisen(0) (5) bei 20 und 70 eV (Atlas-CH-4)

Ion	Masse ^{a)}	relative Häufigkeit	
		20 eV	70 eV
Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	522	92	100
Fe(PF ₃) ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ PF ₂ ⁺	503	16	58
Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ ⁺	477	10	22
Fe(PF ₃) ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	434	47	54
Fe(PF ₃) ₂ PF ₂ OC ₂ H ₅ PF ₂ ⁺	415	15	56
Fe(PF ₃) ₃ PF ₂ ⁺	389	2	10
Fe(PF ₃) ₂ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	346	56	60
FePF ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ PF ₂ ⁺	327	16	58
Fe(PF ₃) ₃ ⁺	320	—	2
Fe(PF ₃) ₂ PF ₂ O ⁺	317	—	3
Fe(PF ₃) ₂ PF ₂ ⁺	301	4	24
FePF ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	258	100	72
FePF ₂ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	239	4	9
Fe(PF ₃) ₂ ⁺	232	13	19
FePF ₃ PF ₂ O ⁺	229	11	4
FePF ₃ PF ₂ ⁺	213	2	8
FePF ₂ OC ₂ H ₅ F ⁺	189	1	2
FePF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	170	97	77
FePF ₃ F ⁺	163	—	7
FePF ₃ ⁺	144	11	37
FePF ₂ O ⁺	141	27	51
FePF ₂ ⁺	125	—	15
FePFO ⁺	122	4	11
PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	95	3	6
PF ₃ ⁺	88	15	6
PF ₂ ⁺	69	4	23
Fe ⁺	56	53	45
PF ⁺	50	—	4

a) Bezogen auf ⁵⁶Fe.

Tab. 3. Massenspektren von Tris(trifluorphosphin)-(difluor-äthoxy-phosphin)-nickel(0) (6) bei 20 und 70 eV (Atlas-CH-4)

Ion	Masse ^{a)}	relative Häufigkeit	
		20 eV	70 eV
Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	436	22	23
Ni(PF ₃) ₂ PF ₂ OC ₂ H ₅ PF ₂ ⁺	417	1	1
Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ ⁺	391	13	9
Ni(PF ₃) ₂ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	348	67	84
NiPF ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ PF ₂ ⁺	329	28	66
Ni(PF ₃) ₂ PF ₂ ⁺	303	1	15
NiPF ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	260	100	80
NiPF ₂ PF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	241	25	39
Ni(PF ₃) ₂ ⁺	234	34	37
NiPF ₃ PF ₂ ⁺	215	13	34
NiPF ₂ OC ₂ H ₅ F ⁺	191	2	5
NiPPF ₂ O ⁺	174	23	22
NiPF ₂ OC ₂ H ₅ ⁺	172	85	100
NiPF ₃ F ⁺	165	—	7
NiPF ₃ ⁺	146	20	75
NiPF ₂ O ⁺	143	18	78
NiPF ₂ ⁺	127	—	34
NiPFO ⁺	124	26	44
PF ₃ ⁺	88	48	44
PF ₂ ⁺	69	59	81

a) Bezogen auf ⁵⁸Ni.

Tab. 4. Vergleich von statistischer Abbauwahrscheinlichkeit und gefundenem Abbauverhalten von $M(\text{PF}_3)_n\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (5: $M = \text{Fe}$, $n = 4$; 6: $M = \text{Ni}$, $n = 3$)

Ionenpaare	statistisch zu erwarten	gefunden	
		20 eV	70 eV
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_4^+/\text{Fe}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:4	0:47	0:54
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_3^+/\text{Fe}(\text{PF}_3)_2\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:1.5	0:56	1:30
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_2^+/\text{Fe}(\text{PF}_3)\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:0.67	1:7.7	1:3.8
$\text{FePF}_3^+/\text{FePF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:0.25	1:8.8	1:2.1
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3^+/\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:3	0:67	0:84
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2^+/\text{Ni}(\text{PF}_3)\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:1	1:3	1:2.2
$\text{NiPF}_3^+/\text{NiPF}_2\text{OC}_2\text{H}_5^+$	1:0.33	1:4.3	1:1.3

Bindung von $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ gegenüber PF_3 in diesen einfach positiven Ionen geschlossen werden. Dies ist aufgrund des ausgeprägten π -Akzeptorcharakters des PF_3 -Liganden verständlich. Bei hohen Elektronenenergien nähern sich die Verhältnisse der Ionenpaare der statistischen Abbauerwartung, denn dann übersteigt die Anregungsenergie die Bindungsenergie so weit, daß die Eliminierung der Liganden nur noch von ihrem Zahlenverhältnis im Komplex abhängt.

Nach dem gleichen Verfahren läßt sich ableiten, daß die Fluoratome der PF_3 -Gruppe eine größere Haftfestigkeit besitzen als der OC_2H_5 -Rest in der $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe. Für das Verhältnis der Massenpeaks ergibt sich hier:

	statistisch zu erwarten	gefunden	
		20 eV	70 eV
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2^+/\text{Fe}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{PF}_2^+$	1:12	1:1.6	1:2.6
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2^+/\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{PF}_2^+$	1:9	1:0.1	1:0.6

Der Vergleich kann hier nur für die obersten Massenpeaks durchgeführt werden, da die zur Reihe $M(\text{PF}_3)_x\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{PF}_2^+$ ($M = \text{Fe}$: $x = 2, 1, 0$; $M = \text{Ni}$: $x = 1, 0$) korrespondierenden Ionen $\text{Fe}(\text{PF}_3)_x\text{PF}_2^+$ ($x = 3, 2, 1, 0$) bzw. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_x\text{PF}_2^+$ ($x = 2, 1, 0$) nicht nur durch Abspaltung von OC_2H_5 und PF_3 entstanden sein können, sondern auch durch Abspaltung von F und $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$. Auch hier findet man bei höheren Anregungsenergien wieder eine Annäherung an das statistische Verhalten. Ein Vergleich der Bindungsfestigkeit der Fluoratome in der $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppe mit denen in PF_3 -Gruppen ist indessen nicht gerechtfertigt.

Interessant ist das Auftreten der Ionen $\text{MPF}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{F}^+$ und $\text{M}(\text{PF}_3)\text{F}^+$, die offensichtlich *direkt an das Metall gebundenes Fluor* enthalten. Hier müßte der PF_2 -Abspaltung eine intramolekulare Umlagerung einer PF_3 -Gruppe vorausgegangen sein.

IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Der Austausch eines Fluoratoms in $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ gegen OR bzw. O^\ominus hat eine Symmetrierniedrigung von T_d nach C_{3v} zur Folge, wenn man die Liganden als Punktmassen auffaßt. Bei Berücksichtigung auch der Symmetrie der Liganden tritt sogar eine Erniedrigung nach C_s ein. Das IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (Tab. 5) zeigt im Bereich der P—F-Valenzschwingungen denselben Typus wie diejenigen von

$\text{Co}(\text{PF}_3)_3\text{NO}^{12)}$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{14)}$, für die eine C_{3v} -Symmetrie nachgewiesen wurde. Eine zusätzliche Bande bei 842 und eine Schulter bei 912/cm werden versuchsweise den Valenzschwingungen der PF_2 -Gruppe zugeordnet. Bei Vorliegen einer C_s -Symmetrie sind dagegen wesentlich mehr IR-aktive Schwingungen zu erwarten. Die Einfachheit des Spektrums ist mit der Annahme einer C_{3v} -Symmetrie und einer geringen Kopplung der PF_2 - mit den PF_3 -Gruppen zu erklären. Die Banden zwischen 3000 und 1000/cm können den Schwingungen der POC_2H_5 -Gruppierung zugeordnet werden, während die zwischen 830 und 740/cm zu erwartende symmetrische $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ -Schwingung – die nicht für alle Phosphorigsäureester gefunden wird¹³⁾ – nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Für $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ist zu erwarten, daß wegen der nur geringen Veränderung des Moleküls die *trigonal-bipyramidale Struktur* von $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5^{10)}$ erhalten bleibt. Analog dem Niclester kann auch hier die Symmetrie der Liganden und die Kopplung zwischen PF_2 - und PF_3 -Gruppen außer acht gelassen werden. Bei äquatorialer Stellung des $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Liganden resultiert eine C_{2v} -, bei axialer Position eine C_{3v} -Symmetrie. Aus den NMR-Untersuchungen (s. u.) ergibt sich, daß beide isomeren Formen miteinander im Gleichgewicht stehen. Das beobachtbare IR-Spektrum (Tab. 5) enthält somit die Spektren beider Isomeren; es sollte daher sehr linienreich sein. Tatsächlich treten weit weniger Banden auf, was auf das Überwiegen eines der Isomeren, das nicht festgelegt werden kann, hindeutet. Der Vergleich mit dem isostrukturellen $\text{CH}_3\text{Co}(\text{PF}_3)_4^{14)}$ ergibt eine nahezu völlige Übereinstimmung beider Spektren im $\nu_{\text{P}-\text{F}}$ -Bereich. Die zusätzlichen Banden werden den Schwingungen der PF_2 -Gruppe und der in geringerer Konzentration vorhandenen isomeren Form zugeordnet.

Die Phosphor-Metall-Valenzschwingungen von $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ sind bis auf eine schwache Schulter bei 206/cm der substituierten Verbindung völlig gleich und zeigen dadurch auf, daß die geringfügige Änderung eines der Liganden einen nur kleinen Einfluß auf die MP_3 -Skelettschwingungen besitzt. Gleiches gilt auch für $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$.

Die Spektren der Barium-Salze und der Tetramethylammonium-Salze der Anionen $M(\text{PF}_3)_n\text{PF}_2\text{O}^\ominus$ (Tab. 5), deren Strukturen identisch mit denen der Ester sein sollten, sind so schlecht aufgelöst, daß ein eingehender Vergleich mit den Spektren der Ester nicht durchgeführt werden kann. Die *Delokalisierung der negativen Ladung* über das ganze Molekül zeigt sich in der starken Verschiebung der $\text{P}-\text{F}$ -Valenzschwingungen nach längeren Wellen. Die $\text{P}-\text{O}$ -Bindung erhält damit einen beachtlichen *Doppelbindungscharakter*. Eine Bande bei 1210/cm, die der $\text{P}-\text{O}$ -Valenzschwingung des Anions $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{O}^\ominus$ zugeordnet wird, untermauert diesen Effekt.

Einen wesentlichen Beitrag zur Konstitutions- und Strukturaufklärung lieferten die *Kernresonanzuntersuchungen*. Während die ^{19}F -Spektren der Ausgangssubstanzen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ durch die Kopplung mit dem Phosphorkern der PF_3 -Gruppe

¹²⁾ Th. Kruck und W. Lang, Angew. Chem. 76, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 700 (1964).

¹³⁾ N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberly, „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy“, Academic Press, New York 1964; R. Schmutzler, Chem. Ber. 96, 2435 (1963).

¹⁴⁾ Th. Kruck und W. Lang, in Vorbereitung.

Tab. 5. IR-Absorptionen der Ester $M(PF_3)_nPF_2OC_2H_5$ und der Salze $[N(CH_3)_4][M(PF_3)_nPF_2O]$ ($M = Fe: n = 4; M = Ni: n = 3$)

cm^{-1}	cm^{-1}	Zuordnung
<i>Ni(PF₃)₃PF₂OC₂H₅ (6)</i>	<i>Fe(PF₃)₄PF₂OC₂H₅ (5)</i>	
2995 m *)	2980 m	νCH_3 asym.
2940 w-m		
2920 w-m		
2900 w-m		
2880 w-m	2875 w-m	νCH_3 sym.
	2295 w-m	
1480 w	1478 w	$\delta O-CH_2$ def.
1460 w		
1446 w	1445 w	δCH_3 asym. def.
1392 w	1392 w	$\delta O-CH_2$ wag.
1367 w	1365 w	δCH_3 sym. def.
1290 w	1285 w	
1160 w	1160 w	δCH_3 rock.
1095 sh		
1042 sh		
1038 st	1040 st	$\nu P-O-C$ asym. stretch
933 sst ($A_1 \leftarrow A_1$)	947 m-st	} $\nu P-F$
912 sh	912 st	
892 sst ($A_1 \leftarrow E$)	897 st	
879 sst	878 m	
858 sst ($E \leftarrow E$)	851 st	
842 st	830 sh	
	820 w	} $\delta P-F$
564 m	574 m	
526 sh	533 st	
518 sh		
508 sst		} $\nu M-P$
386 sst	372 st	
317 m		
251 sh	246 st	
225 sst	233 sst	
220 sst		
190 m-st	206 sh	
<i>[N(CH₃)₄][Ni(PF₃)₃PF₂O]</i>	<i>[N(CH₃)₄][Fe(PF₃)₄PF₂O]</i>	
	1210 st	$\nu P-O$
	934 st	} $\nu P-F$
	878 st	
813 sst, b	818 st	
770 sst, b	767 st	
	742 m-st	
	721 sh	
	533 st	} $\delta P-F$
506 st, b	522 st	
	415 sh	
386 m	370 st	} $\nu M-P$
245 m	246 st	
234 m	237 st	
220 m	226 m-st	
213 m	216 m	

*) Intensitäten: w = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sh = Schulter, b = breit.

ein Dublett bilden, dessen Signale durch die Wechselwirkung aller magnetisch äquivalenten PF_3 -Gruppen aus zahlreichen, nicht aufgelösten Linien bestehen, erscheint bei den Estern und Anionen zusätzlich ein weiteres und weniger intensives Dublett. Das intensivere Dublett zeigt auf der Innenseite seiner Signale die für äquivalente PF_3 -Gruppen charakteristischen Parallelsplinnien¹⁵⁾ (Abbild. 1, 4 und 5). Das Intensitätsverhältnis der beiden Dubletts beträgt bei den Nickelverbindungen 2:9 und bei denen des Eisens 2:12. Es gibt direkt das Verhältnis der nichtäquivalenten Fluoratome wieder. Folglich läßt sich das intensitätsschwächere Dublett einer PF_2 -Gruppe, das intensivere bei den Nickelverbindungen drei, bei den Eisenkomplexen vier äquivalenten PF_3 -Gruppen zuordnen.

Auch die ^{31}P -Spektren stehen damit im Einklang. Die Spektren gliedern sich in das 1:3:3:1-Quartett der PF_3 -Gruppen und das 1:2:1-Triplett der PF_2 -Gruppe. Allerdings kann deren Intensitätsverhältnis nur bei den Estern (Abbild. 2) genau bestimmt werden, da sich die Signale bei denen der Anionen überlagern. Die Konstitution der Verbindungen wird auch dadurch gestützt, daß einerseits die Kopplungskonstanten $J_{\text{P-F}}$ zwischen 1250 und 1300 Hz in einem für direkte Fluor-Phosphor-Kopplung charakteristischen Bereich¹⁶⁾ liegen, und daß andererseits im ^1H -Spektrum der Ester die Signale eine für Äthoxygruppen charakteristische chemische Verschiebung zeigen.

Die Feinstruktur der NMR-Spektren resultiert aus der Kopplung der PF_3 -Gruppen sowohl untereinander als auch mit den Kernen der PF_2 -Gruppe. Sie ermöglicht einen weitergehenden Einblick in die Konstitution und die Struktur der Verbindungen und erlaubt die Berechnung der verschiedenen Kopplungskonstanten. Im folgenden sind die Kerne der PF_3 -Gruppen mit P und F, die der PF_2 -Gruppe durch P* und F* symbolisiert.

Die scharfen Parallelsplinnien der PF_3 -Gruppen werden in den ^{19}F -Spektren durch den Phosphor der PF_2 -Gruppe (P*) in ein Dublett (Kopplungskonstante $J_{\text{F-P}^*}$) aufgespalten, dessen Linien durch die beiden Fluoratome (F*) wiederum in Triplets ($J_{\text{F-F}^*}$) aufgespalten sind. Diese Art der Aufspaltung kann jedoch nur bei den Nickelverbindungen beobachtet werden (Abbild. 4). Beim $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ wird anstelle der doppelten Triplets nur ein einfaches beobachtet, da hier die Kopplungskonstante $J_{\text{F-P}^*} \leq 0,5$ Hz ist. Beim eisenhaltigen Anion stehen zwei Werte zur Diskussion (vgl. Tab. 6), von denen aus Analogiegründen der kleinere als zutreffend erachtet wird. Die beiden Signale der PF_2 -Gruppe werden durch Wechselwirkung mit den Phosphorkernen der PF_3 -Gruppen in den Nickelverbindungen in ein Quartett (3 PF_3 -Gruppen), in den Eisenverbindungen in ein Quintett (4 PF_3 -Gruppen) aufgespalten ($J_{\text{F}^*-\text{P}}$). Jede dieser Linien sollte durch Kopplung mit den 9 bzw. 12 äquivalenten Fluoratomen der PF_3 -Gruppen weiter in ein Dezett bzw. Tredezett aufgespalten sein (Kopplung F*-F), doch gelang die Auflösung dieser Signale nur beim $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (Abbild. 4). Die hier noch zu erwartende Wechselwirkung mit den Protonen der Äthylgruppe konnte nicht mehr sichtbar gemacht werden.

¹⁵⁾ Th. Kruck, W. Lang und P. Junkes, in Vorbereitung.

¹⁶⁾ E. Fluck, „Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie“, Springer, Berlin 1963; J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, Vol. 2, Pergamon 1965.

In analoger Weise ließe sich auch die *Feinstruktur der ^{31}P -Spektren* aufschlüsseln, doch sind die Signale der PF_3 -Gruppen wegen der Kompliziertheit des Systems nicht mehr analysierbar. Zur P-F-Kopplung kommen hier noch die P-P', F-F', P-P*- und P-F*-Kopplungen. Einfacher gestaltet sich die Analyse des PF_2 -Teilspektrums. Jede Linie des Triplets der PF_2 -Gruppe ($J_{\text{P}^*\text{F}^*}$) sollte in den *Nickelverbindungen* durch die Kopplung mit den Phosphor- und Fluorkernen der drei PF_3 -Gruppen in ein Quartett ($J_{\text{P}^*\text{P}}$) von Dezetts ($J_{\text{P}^*\text{F}}$) aufgespalten sein. Die erwartete Quartettstruktur erscheint beim Ester $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ nicht, sondern ein Multiplett äquidistanter Linien (vgl. Abbild. 2), deren Abstand 33 Hz beträgt. Da aus den ^{19}F -Spektren die Kopplungskonstante $J_{\text{P}^*\text{F}} = 32.5$ Hz entnommen werden konnte, sind zwei Werte für $J_{\text{P}^*\text{P}}$ möglich: bei $J_{\text{P}^*\text{P}} = 0$ müßte jede Triplettlinie in ein Dezett aufgespalten sein, bei $J_{\text{P}^*\text{P}} \approx 33$ Hz dagegen in ein Tredezett, da bei gleichgroßer Kopplungskonstante 12 magnetisch äquivalente Kerne vorhanden sind. Eine Entscheidung ist aber nicht möglich, da sich die wenig intensiven Randlinien nicht mehr eindeutig vom Untergrund abheben. Beim Anion $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}^\ominus$ läßt sich eine derartige Analyse nicht durchführen, da sich hier die Signale der P- und P*-Kerne überlagern (Abbild. 3). Wegen der ungünstigen Kopplungskonstanten bei den *Eisenverbindungen* — die mit Ausnahme von $J_{\text{P}^*\text{P}}$ alle kleiner sind als in den Nickelkomplexen — ist hier selbst die Feinstruktur des PF_2 -Teilspektrums nur mangelhaft aufgelöst.

Darüber hinaus unterscheiden sich die Kernresonanzspektren der Nickel- und Eisenkomplexe darin, daß in letzteren die ^{19}F -Signale des $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Dubletts zum Symmetriezentrum hin scharf und am Rande nicht mehr aufgelöst sind (Abbild. 5). Dieser Befund konnte auf den großen Wert von $J_{\text{P}^*\text{P}}$ zurückgeführt werden, wobei abgeleitet wurde, daß in solchen Fällen $J_{\text{P}^*\text{F}}$ ein negatives Vorzeichen relativ zu $J_{\text{P}\text{F}}$ hat¹⁵⁾. Über die Vorzeichen der übrigen Kopplungskonstanten kann vorerst noch nichts ausgesagt werden.

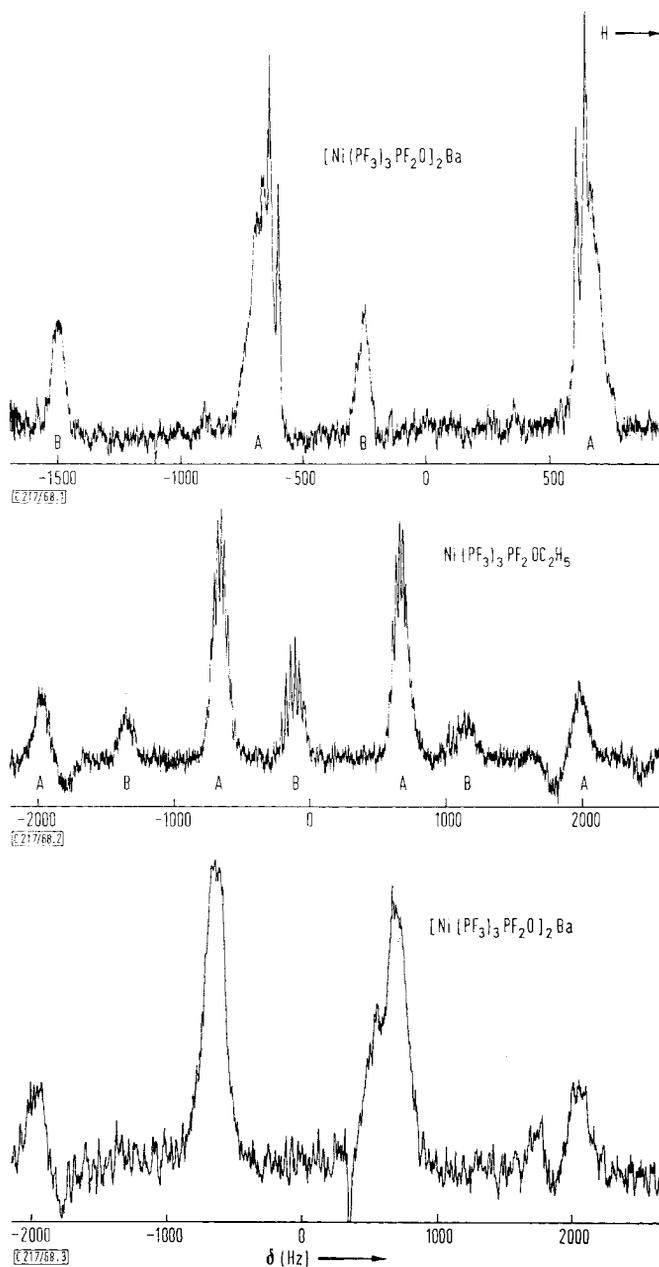
Durch das Auftreten der Parallelsplinielien wird die *Äquivalenz der PF_3 -Gruppen* auch in den substituierten Verbindungen $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}^\ominus$ und OC_2H_5) bewiesen. Da diese Aussage mit der Struktur einer fixierten trigonalen Bipyramide nicht in Einklang steht, muß auch hier, wie schon bei $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ gezeigt werden konnte¹⁰⁾, ein rascher *intramolekularer Austausch* der Liganden erfolgen. Analoge Verhältnisse liegen sicher auch bei $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{CO}$ vor, dessen IR-Spektren zwei C—O-Valenzschwingungen enthalten¹⁷⁾.

Tab. 6. Kopplungskonstanten $|J|$ (Hz) der Verbindungen $\text{M}(\text{PF}_3)_n\text{PF}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{O}^\ominus, \text{OC}_2\text{H}_5$; $\text{M} = \text{Fe}, n = 4$; $\text{M} = \text{Ni}, n = 3$)

Verbindung	$J_{\text{F}\text{P}}$	$J_{\text{F}^*\text{P}^*}$	$J_{\text{F}\text{P}^*}$	$J_{\text{F}^*\text{P}}$	$J_{\text{F}\text{F}^*}$	$J_{\text{P}\text{P}^*}$
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ (1)	1270	—	—	—	—	—
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{O}^\ominus$ (3)	1265	1250	0, (20.5) ^{a)}	16.2	2.8	—
$\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (5)	1260	1235	0.5	20.8	2.5	93.2
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (2)	1320 ¹⁹⁾	—	—	—	—	—
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}^\ominus$ (4)	1330	1250	35.0	15.0	5.7	—
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (6)	1340	1255	32.5	28.8	5.2	0, (33) ^{a)}

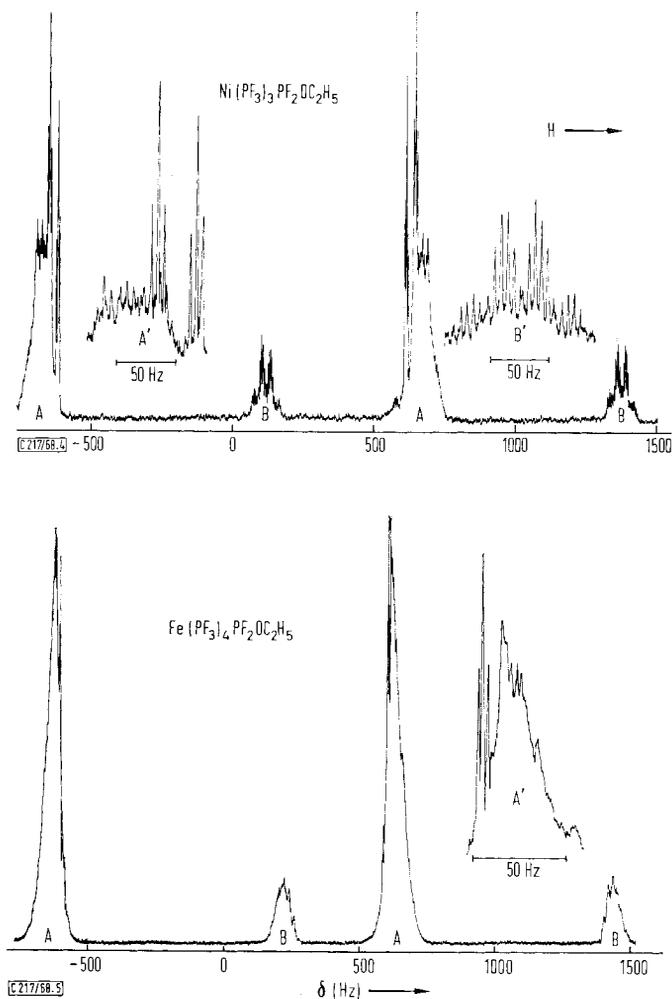
^{a)} Siehe Text.

¹⁷⁾ J. B. Pd. Tripathi und M. Bigorgne, J. organomet. Chem. 9, 307 (1967).



Abbild. 1—3. ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}]_2\text{Ba}$ (4)^{17a)} (oben) und ^{31}P -NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (6) (Mitte) sowie $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}]_2\text{Ba}$ (4) (unten)^{17a)}

17a) Hier und in den folgenden Abbildungen sind die Signale der PF_3 -Gruppen mit A, die der PF_2X -Gruppe mit B und die hochaufgelösten Signale durch A' und B' gekennzeichnet.



Abbild. 4 und 5: ^{19}F -NMR-Spektren von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (6) (oben) und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (5) (unten) ^{17a)}

Ein Vergleich der *chemischen Verschiebungen* der ^{31}P - und der ^{19}F -Kerne (Tab. 7) zeigt, daß die Verschiebungen der Phosphor- und Fluorkerne der PF_3 -Gruppen durch den Substituenten O^\ominus bzw. OC_2H_5 nur geringfügig beeinflusst werden, stark dagegen die Kerne der PF_2 -Gruppierung. Bei einer abnehmenden Elektronegativität von X ($\text{X} = \text{F} \rightarrow \text{OC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{O}^\ominus$) erfahren die PF_3 -Gruppen eine zunehmende Abschirmung, mit Ausnahme der ^{31}P -Kerne der Nickelverbindungen, die eine entgegengesetzte Tendenz zeigen. Diese Abschirmung kann — gemäß einer Theorie der chemischen Verschiebungen aufgrund von Elektronegativitäts-Unterschieden¹⁶⁾ — durch einen verstärkten Elektronenfluß vom Metall zu den PF_3 -Gruppen erklärt werden. Diese einfache Theorie würde für die PF_2X -Gruppe die gleiche Reihenfolge

zunehmender Abschirmung der P- und F-Kerne erwarten lassen, indessen trifft dies nur für die P-Kerne der Anionen und die F-Kerne der Alkoxyverbindungen zu (vgl. Tab. 7 und 8).

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ (ppm)⁺⁾ der ³¹P- und ¹⁹F-Kerne von M(PF₃)_nPF₂X (X = F, OC₂H₅, O[⊖]; M = Fe: n = 4; M = Ni: n = 3)

Verbindung	Kernsorte				
	P	P*	F	F*	
Fe(PF ₃) ₅ (1)	-163.5	—	-1.9	—	
Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ OC ₂ H ₅ (5)	-161.5	-170.9	+1.0	+15.1	
Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ O [⊖] (3)	-162.0	ca. -135	+1.5	-13.2	
Ni(PF ₃) ₄ (2)	-137.7 ¹⁹⁾	—	+16.7 ¹⁹⁾	—	
Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅ (6)	-138.7	-142.5	+17.5	+30.2	
Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ O [⊖] (4)	-142.0	-123.0	+17.5	+2.0	

^{+) Extern gemessen gegen 85proz. Phosphorsäure bzw. CCl₃F.}

Die chemischen Verschiebungen der P- und F-Kerne werden aber auch durch andere Faktoren beeinflusst. Für die freien Phosphine PX₃ (X = Halogen, CH₃, H) konnte gezeigt werden¹⁸⁾, daß ein „paramagnetischer Anteil“ für die Größe und Richtung der chemischen Verschiebung bestimmend ist. Ein Überwiegen dieses paramagnetischen Anteils erklärt auch im vorliegenden Fall die *Abweichungen* der chemischen Verschiebungen, wie sie aufgrund der Elektronegativitäts-Unterschiede zu erwarten wären. Insbesondere kann die entgegengesetzte Verschiebung der Signale der F-Kerne der Anionen (Tab. 8) auf die bereits IR-spektroskopisch gesicherte *p_π-d_π-Bindung* der P—O-Gruppierung zurückgeführt werden. Auf den Einfluß von *π*-Bindungen auf chemische Verschiebungen wurde bereits früher hingewiesen¹⁹⁾.

Tab. 8. Differenzen (Δ) der chemischen Verschiebungen δ (ppm) von PF₃- und PF₂X-Gruppen

	Δ ($\delta_{P^*} - \delta_P$)	Δ ($\delta_{F^*} - \delta_F$)
PF ₃ ¹⁹⁾ /PF ₂ O-n-C ₃ H ₇ ¹⁹⁾	-14.5	+15.4
OPF ₃ ²⁰⁾ /OPF ₂ OC ₂ H ₅ ²⁰⁾	-14.6	—
Fe(PF ₃) ₅ ¹⁰⁾ /Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ OC ₂ H ₅	-7.4	+17.0
Ni(PF ₃) ₄ ¹⁹⁾ /Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ OC ₂ H ₅	-4.8	+13.5
Fe(PF ₃) ₅ ¹⁰⁾ /Fe(PF ₃) ₄ PF ₂ O [⊖]	+28.0	-11.3
Ni(PF ₃) ₄ ¹⁹⁾ /Ni(PF ₃) ₃ PF ₂ O [⊖]	+14.7	-14.7
Ni(PF ₃) ₄ ¹⁹⁾ /Ni(PF ₂ O-n-C ₃ H ₇) ₄ ¹⁹⁾	-8.3	+12.5
Mo(CO) ₃ (PF ₃) ₃ ^{19,21)} /Mo(CO) ₃ (PF ₂ O-n-C ₃ H ₇) ₃ ¹⁹⁾	-6.9	+16.7

Herrn Prof. Dr. F. Fehér danken wir für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

¹⁸⁾ U. S. Gutowsky und J. Larmann, J. Amer. chem. Soc. **37**, 3815 (1965).

¹⁹⁾ G. S. Reddy und R. Schmutzler, Inorg. Chem. **6**, 823 (1967).

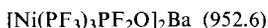
²⁰⁾ J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta **20**, 1835 (1964).

²¹⁾ Th. Kruck und A. Prasch, Z. Naturforsch. **19b**, 669 (1964).

Beschreibung der Versuche

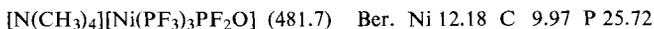
Die Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel waren mit Natrium oder Calciumhydrid absolutiert und N₂-gesättigt.

Barium-bis[tris(trifluorophosphin)-difluorophosphito-nickel] (4): 9.5 g Ba(OH)₂·8H₂O (30.0 mMol) werden durch 6stdg. Erhitzen auf 250° i. Hochvak. entwässert, mit 50 ccm THF versetzt und zu dieser Suspension unter Rühren 4.1 g (10.0 mMol) *Tetrakis(trifluorophosphin)-nickel(0)* (2) getropft. Die Mischung färbt sich leicht bräunlich. Nach ca. 1stdg. Rühren bei Raumtemp. läßt man absitzen und filtriert die überstehende Lösung durch eine G3-Fritte. Die flüchtigen Anteile des Filtrats werden bei 0° i. Vak. abgezogen. Die dabei ausfallenden farblosen Kristalle enthalten noch THF, das sich nicht entfernen läßt. Ausb. ca. 80%; die Substanz zersetzt sich bereits bei Raumtemp. unter Grünfärbung.



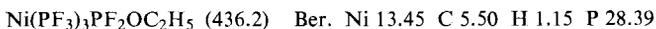
Verhältnisanalyse: Ba : Ni : P Ber. 1 : 2 : 8 Gef. 1.0 : 1.9 : 7.9.

Tetramethylammonium-tris(trifluorophosphin)-difluorophosphito-nickel: 5 g (4–5 mMol) [Ni(PF₃)₃PF₂O]₂Ba·xTHF in möglichst wenig THF werden mit der Lösung von 3 g (20 mMol) *Tetramethylammoniumbromid* in 20 ccm Wasser unter Rühren versetzt. Es scheidet sich ein leicht bräunliches Öl ab, das – evtl. erst nach Dekantieren der überstehenden Lösung und Zugabe von ca. 10 ccm Wasser – beim Digerieren in wenigen Min. kristallisiert. Die farblosen, spröden Kristalle werden mehrmals mit ca. 5 ccm Wasser digeriert und anschließend einige Stdn. i. Hochvak. getrocknet; Ausb. 15–20%, Zers. bei 200°.



Gef. Ni 11.6 C 10.2 P 24.3

Tris(trifluorophosphin)-(difluor-äthoxy-phosphin)-nickel(0) (6): In eine Suspension von 3.8 g (20.0 mMol) *Triäthylxonium-tetrafluoroborat* in 50 ccm Diäthyläther werden bei Raumtemp. 5 g (4–5 mMol) [Ni(PF₃)₃PF₂O]₂Ba·xTHF eingetragen. Unter Rühren wird 3–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das unumgesetzte [(C₂H₅)₃O][BF₄] über eine G4-Fritte abfiltriert und sämtliche flüchtigen Anteile des Filtrates i. Hochvak. in eine auf –180° gekühlte Falle kondensiert. Da hierbei das noch in Äther gelöste Oxoniumsalz zurückbleibt, darf nur leicht mit einem Fön erwärmt werden. Das Kondensat wird bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. eingengt und das zurückbleibende gelbliche Öl unter leichtem Erwärmen i. Hochvak. umkondensiert, wobei es als farblose, viskose Flüssigkeit übergeht; Ausb. 45%.



Gef. Ni 13.7 C 5.70 H 2.41 P 27.8

Mol.-Gew. 436 (massenspektrometr.)

Barium-bis[tetrakis(trifluorophosphin)-difluorophosphito-eisen] (3): Analog zur Darstellung der Nickelverbindung werden 9.5 g (30.0 mMol) Ba(OH)₂·8H₂O entwässert und mit 5.0 g (10.0 mMol) *Pentakis(trifluorophosphin)-eisen(0)* (1) in 50 ccm THF umgesetzt. Hellgelbe, lösungsmittelhaltige Kristalle, die unter Stickstoff bei Raumtemp. völlig beständig sind. Ausb. ca. 95%.



Verhältnisanalyse: Ba : Fe : P Ber. 1 : 2 : 10 Gef. 1.0 : 1.9 : 9.7

Tetramethylammonium-tetrakis(trifluorophosphin)-difluorophosphito-eisen: 4 g (ca. 3 mMol) [Fe(PF₃)₄PF₂O]₂Ba·xTHF in 10 ccm THF werden mit einer Lösung von 3 g (20 mMol)

$[N(CH_3)_4]Br$ in 20 ccm Wasser versetzt und wie bei der entsprechenden Nickelverbindung aufgearbeitet; Ausb. 90%. Hellgelbe Kristalle, die sich bei 135° zersetzen.

$[N(CH_3)_4][Fe(PF_3)_4PF_2O]$ (566.9) Ber. Fe 9.85 C 8.48 P 27.32

Gef. Fe 9.5 C 8.7 P 27.0

Tetrakis(trifluorophosphin)-(difluor-äthoxy-phosphin)-eisen(0) (5): In 30 ccm Diäthyläther werden 5 g (ca. 4 mMol) $[Fe(PF_3)_4PF_2O]_2Ba \cdot xTHF$ mit 3.8 g (20.0 mMol) $[(C_2H_5)_3O][BF_4]$ bei Raumtemp. umgesetzt und das Reaktionsprodukt analog zur Nickelverbindung isoliert; Ausb. 90%. Hellgelbe Flüssigkeit, die sich im abgeschmolzenen Röhrchen bei 280° dunkel färbt.

$Fe(PF_3)_4PF_2OC_2H_5$ (521.8) Ber. Fe 10.70 C 4.60 H 0.97 P 29.68

Gef. Fe 10.8 C 4.5 H 1.3 P 29.4

Mol.-Gew. 522 (massenspektrometr.)

Umsetzung von Barium-bis[tris(trifluorophosphin)-difluorophosphito-nickel] (4) mit Dimethylsulfat: 5 g (4–5 mMol) $[Ni(PF_3)_3PF_2O]_2Ba \cdot xTHF$ werden mit 10 ccm Diäthyläther und 5 g (40 mMol) *Dimethylsulfat* versetzt und bei Raumtemp. 20 Stdn. gerührt. Sämtliche leichtflüchtigen Anteile werden bei 20° i. Hochvak. abgezogen und aus dem Kondensat der Äther und $Ni(PF_3)_4$ i. Wasserstrahlvak. entfernt. An Hand des Massenspektrums wurde der ölige Rückstand (ca. 0.5 g) als Gemisch der Ester $Ni(PF_3)_3PF_2OR$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ und C_4H_9) identifiziert, das nicht aufgetrennt wurde.

Messungen

Die *Massenspektren* wurden mit einem Atlas-CH-4-Massenspektrometer (TO4-Ionenquelle, Wolframband-Kathode, MOL-Einlaßsystem) aufgenommen.

Die *IR-Spektren* der Alkoxyverbindungen wurden zwischen 3000 und 500/cm mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 225, gasförmig aufgenommen, die der Salze mit einem Leitz-Prismenspektrographen in Nujol-Suspension. Der Bereich unterhalb 500/cm wurde mit einem Beckman IR 11-Gerät vermessen, wobei die Alkoxyverbindungen als ca. 20proz. Lösung in Hexan vorlagen, die Salze in Nujol-Suspension.

Sämtliche *NMR-Spektren* wurden bei 25° mit einem Kerninduktionsspektrometer KIS-2 der Firma Spektrospin AG, Zürich, aufgenommen. Die ^{19}F -Spektren wurden bei 60 MHz und die ^{31}P -Spektren bei 30 MHz vermessen, wobei die Alkoxyverbindungen als Reinstoffen, die Salze der Anionen in gesättigter THF-Lösung vorlagen.

[217/68]