

Thomas Kruck und Reinhard Kobelt

Über Metalltrifluorosphin-Komplexe, XXXII¹⁾

Zur Kenntnis von Tetrakis(trifluorosphin)-eisendihydrid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 23. Juni 1972)

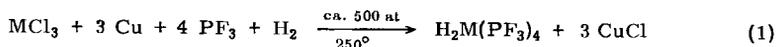
Tetrakis(trifluorosphin)-eisendihydrid, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (**1**), läßt sich aus $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ durch einen photochemisch induzierten Austausch einer PF_3 -Gruppe durch H_2 synthetisieren. Das Dihydrid ist thermisch stabil, beachtlich luftbeständig und in den physikalischen Eigenschaften denen der Tetrakis(trifluorosphin)-metalldihydride des Osmiums und Rutheniums ähnlich. **1** liefert mit Alkali-*tert.*-butanolaten Salze vom Typ $\text{M}[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$ und $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$ (M = Alkalimetall). Mit konjugierten Diolefinen, Halogenen und Lewis-Basen erfolgen unter UV-Bestrahlung Substitutionen der PF_3 - und H-Liganden.

Metaltrifluorosphine Complexes, XXXII¹⁾

Tetrakis(trifluorosphine)iron Dihydride

$\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (**1**) is obtained from $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ by photochemical PF_3/H_2 exchange reaction. **1** is a volatile colorless liquid and shows an extraordinary thermal stability and remarkable resistance against O_2 . Its physical properties are similar to those of the analogous hydrido complexes of ruthenium and osmium. Reactions with *tert.*-butoxides yield the salts $\text{M}[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$ and $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$ (M = alkali metal). U. v. irradiation in the presence of conjugated dienes, halogens, and Lewis bases results in the substitution of PF_3 and H ligands.

Wie in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, sind selbst Trifluorosphinmetallidihydride nach dem Verfahren der reduktiven Fluorosphinierung zugänglich^{2,3)}:



(M = Os, Ru)

Im Gegensatz zu den hohen Ausbeuten, die im Falle von $\text{H}_2\text{Os}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{H}_2\text{Ru}(\text{PF}_3)_4$ erzielt werden, fällt die homologe Eisenverbindung auf diesem Wege jedoch nur in Spuren an²⁾.

Im folgenden wird ein für einen Hydrido-Komplex ungewöhnliches Syntheseverfahren für das Tetrakis(trifluorosphin)-eisendihydrid, sein Reaktionsverhalten und

¹⁾ XXXI. Mitteil.: Th. Kruck, R. Kobelt und A. Prasch, Z. Naturforsch. 27b, 344 (1972).

²⁾ Th. Kruck und A. Prasch, Z. anorg. allg. Chem. 371, 1 (1969).

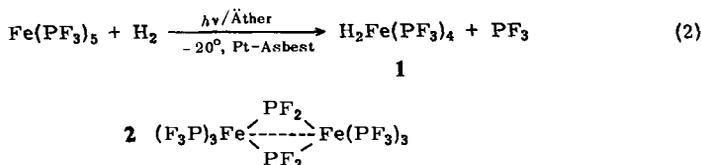
³⁾ Th. Kruck und W. Lang, Chem. Ber. 101, 3816 (1968).

die Bildung der verschiedenen Salztypen beschrieben. Das auf Grund der Mössbauer- und NMR-Spektren geklärte temperaturabhängige *cis-trans*-Gleichgewicht von **1** wird in einer folgenden Veröffentlichung diskutiert⁴⁾.

I. Syntheseverfahren und Eigenschaften

Auf der Suche nach Synthesemöglichkeiten für $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (**1**) lag es nahe, eine Ligand/ H_2 -Substitution²⁾ am Elementkomplex $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ durchzuführen, wie sie auch bei der Darstellung von $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ ⁵⁾ erfolgreich war.

Tatsächlich konnte auf diese Weise das $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ mit ca. 50proz. Ausbeuten synthetisiert werden. Der PF_3/H_2 -Austausch kann jedoch im Gegensatz zur $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ -Synthese wegen der allgemein größeren thermischen Stabilität der Trifluorphosphin-Komplexe nicht durch Druckumsetzung bei höherer Temperatur durchgeführt werden, sondern muß photochemisch erfolgen:



Die Trennung des entstandenen $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ vom Diäthyläther ist destillativ nicht möglich. Eine Isolierung kann dagegen auf Grund der Tatsache erzielt werden, daß ab -70° eine Phasentrennung in praktisch lösungsmittelfreies Dihydrid **1** als schwerere Phase eintritt. Das so in einer Ausbeute von ca. 50% zugängliche Dihydrid ist noch verunreinigt durch den als Nebenprodukt auftretenden roten Zweikernkomplex μ -Bis(difluorophosphido)-hexakis(trifluorophosphin)-dieisen(I) (**2**), der erstmals von Timms⁶⁾ isoliert wurde. Die Abtrennung des Dihydrids von **2** gelingt allerdings leicht auf destillativem Weg.

Das Tetrakis(trifluorophosphin)-eisendihydrid (**1**) ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Es siedet unzersetzt unter Normaldruck und ähnelt in seinen physikalischen Eigenschaften (Tab. 1) den Tetrakis(trifluorophosphin)-dihydriden der homologen Metalle. In seiner thermischen Stabilität übertrifft es bei weitem das analoge Carbonylhidrid $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Zers. -10°). Die Verbindung löst sich in allen gebräuchlichen polaren und unpolaren Solventien gut, in Wasser nur wenig mit schwach saurer Reaktion.

Tab. 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen $\text{H}_2\text{M}(\text{PF}_3)_4$

	$\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$	$\text{H}_2\text{Ru}(\text{PF}_3)_4$	$\text{H}_2\text{Os}(\text{PF}_3)_4$
Schmp.	-73°	-76°	-72°
Sdp. ^{a)} 760	87°	a)	a)
Zers. ab	220°	290°	340°

a) Noch nicht ermittelt.

4) Th. Kruck und R. Kobelt, Chem. Ber. **105**, 3772 (1972), nachstehend.

5) F. Calderazzo und F. L'Eplattenier, Inorg. Chem. **6**, 2092 (1967).

6) P. L. Timms, Chem. Commun. **1969**, 1033.

Die Massenspektren bei 70 und 20 eV bestätigen die einkernige Struktur des Hydrids und zeigen den successiven Abbau der 4 PF₃-Gruppen. Die Spektren wurden an den positiven sowie negativen Ionen aufgenommen. Während im ersten Fall als Peak höchster Massenzahl nur der von HFe(PF₃)₄⁺ (*m/e* = 409) auftritt, zeigt das Massenspektrum der negativen Ionen den Molekülpeak H₂Fe(PF₃)₄⁻ (*m/e* = 410). Diese Tatsache sehen wir als einen weiteren Beweis für die Stabilisierung negativer Ladungen durch den Trifluorosphin-Liganden⁷⁾ an.

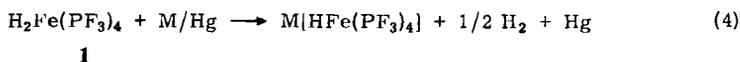
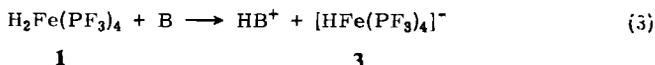
Die IR-Spektren wurden von uns bereits früher diskutiert²⁾.

II. Reaktionsweisen

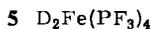
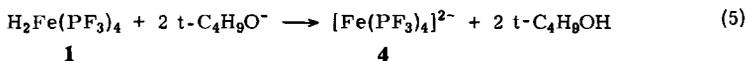
1. Salzbildungsreaktionen

Das chemische Verhalten von **1** wird in erster Linie durch die Tendenz zur Abdissoziation eines Protons bestimmt. Als *schwache Säure* reagiert das Hydrid mit Basen B unter Bildung von *Hydrogen-tetrakis(trifluorosphin)-ferrat(-II)* (**3**) (Gleichung 3).

Als Base kann neben tertiären Aminen auch Wasser fungieren. Eine Fällung des Anions **3** erfolgt im wäßrigen System mit großvolumigen Kationen, z. B. [N(C₂H₅)₄]⁺ und [Fe(C₁₂H₈N₂)₃]²⁺, trotz geringer Wasserlöslichkeit des Hydrids.



(M = Alkalimetalle)



Zum Anion **3** führt auch die Umsetzung des Hydrids mit Alkali amalgam in Äther (Gleichung 4).

Die Ausbeuten übersteigen hierbei jedoch in keinem Fall 30%. In Gegensatz dazu verläuft die Abstraktion der Protonen von **1** mit den sperrigen *Alkali-tert.-butanolaten* nahezu quantitativ. Je nach den eingesetzten stöchiometrischen Mengen erhält man hiernach **3** bzw. das *Tetrakis(trifluorosphin)-ferrat(-II)* (**4**) in der Form ihrer Alkalisalze (Gleichung 5).

Aus beiden Salztypen läßt sich mit Mineralsäure das Dihydrid **1** zurückgewinnen. Die Umsetzung von **4** mit D₂SO₄ stellt eine einfache Möglichkeit dar, zum D₂Fe(PF₃)₄ (**5**) zu gelangen.

Selbst die Alkalisalze von **3** und **4** besitzen eine hohe thermische Stabilität. Während jedoch alle Alkalisalze des Anions **3** luftbeständig sind, zeigen die Dialkali-tetrakis(trifluorosphin)-ferrate **4** eine extrem hohe Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit.

⁷⁾ Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 53 (1967).

Bei der *Hydrolyse* von **4** bildet sich zunächst das Hydrogen-Salz **3**, welches jedoch bei der dabei gebildeten hohen Hydroxid-Ionen-Konzentration zu den sehr zersetzlichen und nicht isolierbaren Phosphitkomplexen weiter hydrolysiert wird. Die Strukturen der Salze konnten an Hand der IR-, NMR- und Mössbauer-Spektren⁴⁾ eindeutig charakterisiert werden.

2. Photochemische Substitutionsreaktionen

Das Tetrakis(trifluorosphin)-eisendihydrid **1** reagiert im Gegensatz zu $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ nicht mit Triphenylphosphin, Triphenylphosphit, Mercaptanen und konjugierten Diolefinen. Erst Umsetzung unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung lieferte Reaktions-

Tab. 2. Massenspektren*) von μ -Äthylmercapto- μ -difluorosphido-hexakis(trifluorosphin)-diseisen(I) (**7**)

Ion	Masse**)	relative Häufigkeit	
		70 eV	20 eV
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_6^+$	770	50	100
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_5(\text{PF}_2)^+$	751	5	—
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_5^+$	682	15	35
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_4(\text{PF}_2)^+$	663	8	—
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_4^+$	594	20	60
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2)^+$	575	10	—
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_3^+$	506	45	70
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2)^+$	487	3	—
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_2^+$	418	10	25
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)^+$	399	2	—
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)^+$	330	30	55
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)(\text{PF}_2)^+$	311	5	—
$\text{Fe}_2(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})(\text{PF}_2)^+$	242	100	65
Fe^+	56	10	5

*) Gerät Atlas-CH 4, TO 4 Ionenquelle und Rheniumkathode.

Für die Aufnahme der Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Vilter und Herrn Dipl.-Chem. G. Roth.

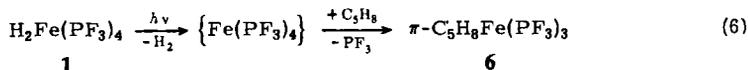
***) Die Massenzahlen und relativen Häufigkeiten beziehen sich auf das Isotop ^{56}Fe ; $\ddot{\text{A}}\text{t} = \text{C}_2\text{H}_5$.

Tab. 3. Massenspektren von μ -Jodo- μ -difluorosphido-hexakis(trifluorosphin)-diseisen(I) (**8**)

Ion	Masse	relative Häufigkeit	
		70 eV	20 eV
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_6^+$	836	50	100
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_5(\text{PF}_2)^+$	817	2	—
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_5^+$	746	20	78
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_4(\text{PF}_2)^+$	729	1	—
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_4^+$	660	30	85
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2)^+$	641	15	—
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_3^+$	572	50	72
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2)^+$	533	10	—
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)_2^+$	484	45	63
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)^+$	465	8	—
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_3)^+$	396	90	50
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)(\text{PF}_2)^+$	377	10	—
$\text{Fe}_2(\text{J})(\text{PF}_2)^+$	308	100	70
$\text{Fe}_2(\text{J})^+$	152	20	—
$\text{Fe}(\text{PF}_2)^+$	125	8	—
Fe^+	56	40	10

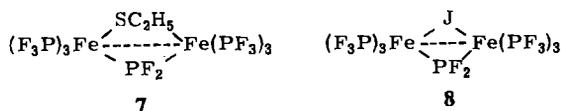
produkte, wie sie auch durch direkte Reaktion der Substituenten mit Pentakis(trifluorphosphin)-eisen(0)⁸⁾ erhältlich sind. Nachstehend werden lediglich die Darstellung von π -Isopren-tris(trifluorphosphin)-eisen(0) (**6**) aus **1** sowie einige Besonderheiten, die bei Substitutionsreaktionen an **1** auftraten, erwähnt.

Wir nehmen an, daß bei photochemisch induzierten Substitutionsreaktionen am $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ in beiden Fällen die Bildung einer $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ -Zwischenstufe formuliert werden kann. Gemäß Gleichung (6) reagiert **1** mit Isopren unter UV-Bestrahlung zu dem luftstabilen, blaßgelben, wachsartigen Dienkomplex **6** (Schmp. 65°):



Seine Struktur konnte an Hand der IR-, Massen-, ¹H-NMR- und ¹⁹F-NMR-Spektren eindeutig charakterisiert werden. Diese Untersuchungen werden im Zusammenhang mit der Synthese von **6** aus $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ mitgeteilt werden⁸⁾.

Die Umsetzungen von **1** mit Äthylmercaptan sowie Jod unter UV-Bestrahlung in Äther ergaben die blutroten Zweikernkomplexe **7** und **8**.



Beide Verbindungen ließen sich indessen wegen der sehr geringen Ausbeuten noch nicht analysenrein erhalten. Ihre Konstitution wurde vorläufig aus ihrem massenspektroskopischen Abbauverhalten abgeleitet (vgl. Tab. 2 und 3).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sind wir für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten sehr dankbar.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt.

Tetrakis(trifluorphosphin)-eisenhydrid (**1**): 10.0 g (20.2 mmol) $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ ⁹⁾ werden in ca. 1000 ccm Diäthyläther mit ca. 500 mg Platinasbest versetzt und in einer photochemischen Zwangsumlaufapparatur aus Duranglas der Firma Normag, Hofheim, auf -30° gebracht. Bei gleichzeitigem Durchleiten eines über P_2O_5 getrockneten H_2 -Stromes wird ca. 8 Std. mit der UV-Lampe TQ-150 der Quarzlampengesellschaft, Hanau, bestrahlt. Anschließend wird **1** gemeinsam mit dem Lösungsmittel im schwachen Wasserstrahlvak. abdestilliert. Die so erhaltene, durch geringe Mengen $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ schwach gelb gefärbte Äther-Lösung wird auf -70° gekühlt, wobei sich das Hydrid als spezifisch schwerere, flüssige Phase abscheidet und

⁸⁾ Untersuchungen mit L. Knoll, über die demnächst berichtet wird.

⁹⁾ Th. Kruck und A. Prasch, Z. anorg. allg. Chem. **356**, 118 (1968).

somit leicht abgetrennt werden kann. Nach mehrfachem Umkondensieren i. Wasserstrahlvak. erhält man **1** analysenrein mit ca. 50% Ausb. (bez. auf $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$) als farblose Flüssigkeit; Sdp._{760} 87°; Schmp. -71°, Zers.-P. 220°.

$\text{FeH}_2\text{F}_{12}\text{P}_4$ (409.7) Ber. Fe 13.69 P 7.56

Gef. Fe 12.1 P 7.2

Mol.-Gew. 410 (Massenspektrometr., negat. Ionen, bez. auf ^{56}Fe)

NMR (Reinsubstanz): ^1H -NMR (gegen TMS $\delta = 10$ ppm, extern)¹⁰: $\delta = 21$ ppm, $J_{\text{F-H}} = 10.5$ Hz, $J_{\text{P-H}} = 31$ Hz. — ^{19}F -NMR (bez. auf CFCl_3 extern): $\delta = +3.4$ ppm, $J_{\text{P-F}} = 1250$ Hz. — ^{31}P -NMR (bez. auf H_3PO_4 extern): $\delta = -149$ ppm.

Mössbauer-Parameter (bez. auf Natriumprussiat): $\delta = +0.1$ mm/sec, $\epsilon = 0.4$ mm/sec.

Umsetzungen von **1**

1. *Fällungsreaktionen des $[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]^-$ -Ions (3)*: In einem Schlenk-Rohr wird zu einer Lösung von **1** 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 Schüttelmaschine. Dann wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Tetrahydrofuran(THF)/Äther umkristallisiert. Ausb. an analysenreiner Substanz ca. 50–70% (bez. auf **1**).

a) *Mit Tris(o-phenanthrolin)eisen(II)-sulfat*: $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] [\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]_2$, rote Kristalle, die sich bei 200° zersetzen.

$[\text{FeC}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6]\text{Fe}_2\text{H}_2\text{F}_{24}\text{P}_8$ (1415.5) Ber. Fe 11.89 C 30.52 N 5.94 H 1.98

Gef. Fe 12.2 C 32.3 N 6.5 H 2.5

b) *Mit Tetraäthylammoniumchlorid*: $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4] [\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$, farblose Kristalle, die sich bei 210° zersetzen.

$[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}]\text{FeHF}_{12}\text{P}_4$ (538.8) Ber. Fe 10.40 C 17.81 N 2.60 H 3.90

Gef. Fe 10.3 C 17.3 N 2.6 H 3.0

c) *Mit Triäthylamin*: $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] [\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$, farblose Kristalle, Schmp. 60°.

$[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]\text{FeHF}_{12}\text{P}_4$ (510.8) Ber. Fe 10.95 C 14.08 N 2.74 H 3.32

Gef. Fe 11.5 C 14.3 N 2.9 H 3.6

2. Kalium-hydrogen-tetrakis(trifluorosphin)-ferrat(–II) (3, K als Kation)

a) In einem Schlenk-Rohr werden 5.0 g (12.2 mMol) **1** in ca. 500 ccm Diäthyläther mit einem Überschuß von ca. 1% Kaliumamalgam bei Raumtemp. 2 Stdn. geschüttelt, wobei der entstehende Wasserstoff von Zeit zu Zeit abgelassen wird. Die farblose Lösung wird dekantiert, filtriert und i. Wasserstrahlvak. zur Trockene gebracht. Die farblosen Kristalle werden aus Äther/Pentan mehrmals umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 30% (bez. auf **1**).

b) In einem Schlenk-Rohr werden 5.0 g (12.2 mMol) **1** in ca. 100 ccm THF gelöst. Dazu wird sehr langsam unter ständigem Rühren bei ca. 0° eine Lösung von $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ in THF (1.35 g entspr. 12.0 mMol $\text{KC}_4\text{H}_9\text{O}$ in ca. 100 ccm THF) getropft. Nach etwa 30 Min. wird das entstandene Salz mit Pentan gefällt, abfiltriert und aus Äther/Pentan umkristallisiert. Ausb. ca. 90% $\text{K}[\text{HFe}(\text{PF}_3)_4]$ (bez. auf **1**), farblose Kristalle, die sich bei 205° zersetzen.

$\text{KFeHF}_{12}\text{P}_4$ (447.9) Ber. Fe 12.50 P 27.65 K 8.91 Gef. Fe 12.3 P 28.0 K 8.5

IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{Fe-H}}$ 1920, $\nu_{\text{P-F}}$ 925 sw, 820 sst, b.

¹⁰ Für die Durchführung der Messungen mit einem Kernspektrometer C 60-HL der Firma J. E. O. L. danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Sandmann.

$^1\text{H-NMR}$ (in THF gegen TMS $\delta = 10$ ppm, extern): $\delta = 22.5$ ppm. — $^{19}\text{F-NMR}$ (in THF gegen CFCl_3 extern): $\delta = 2.06$ ppm, $J_{\text{F-H}} = 10.5$ Hz, $J_{\text{P-F}} = 1165$ Hz.

Mössbauer-Parameter bei -168° (bez. auf Natriumprussiat): $\delta = 0.17$ mm/sec, $\epsilon = 1.38$ mm/sec.

Tetrakis(trifluorphosphin)-eisendideuterid (5): Die Versuchsanordnung besteht aus zwei Schlenk-Rohren, die über ein Schlifffzwischenstück verbunden sind. In eines der Schlenk-Rohre werden 1.0 g (2.0 mMol) $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$ (4, 2 K als Kationen) mit flüss. Luft eingefroren und mit 10 ccm 70proz. D_2SO_4 (in D_2O) überschichtet. Dann wird die Apparatur evakuiert, das zweite Schlenk-Rohr mit flüss. Luft gekühlt und das Reaktionsgemisch langsam unter Magnetrührung auf 20° gebracht. Das gebildete $\text{D}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ kondensiert in das gekühlte Schlenk-Rohr und wird anschließend zur Reinigung über gekühltes P_2O_5 , vermischt mit Glaswolle, geleitet. Das mit einer Ausb. von 50% (bez. auf 4) erhaltene Deuterid 5 ist stets durch $\text{H}_2\text{Fe}(\text{PF}_3)_4$ (bis zu 10%) verunreinigt. Farblose Flüssigkeit analog 1.

IR (cm^{-1} , Gasaufnahme): $\nu_{\text{Fe-D}} 1395$ m.

3. *Dikalium-tetrakis(trifluorphosphin)-ferrat(-II) (4, 2 K als Kationen)*: Zu einer THF-Lösung von 5.0 g (12.2 mMol) 1 in 100 ccm THF werden entsprechend den unter 2b) beschriebenen Bedingungen 2.7 g (24.0 mMol) $\text{KC}_4\text{H}_9\text{O}$ in THF getropft. Das entstandene Dikaliumferrat wird mit Diäthyläther gefällt, abfiltriert und aus THF/Äther umkristallisiert. Ausb. ca. 80% $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{PF}_3)_4]$, farblose Kristalle, die sich bei 250° zersetzen.

$\text{K}_2\text{FeF}_{12}\text{P}_4$ (486.0) Ber. Fe 11.51 P 25.50 K 16.04 Gef. Fe 11.2 P 26.0 K 17.0

IR (cm^{-1}): $\nu_{\text{P-F}} 880$ sw, 800 sst, b.

$^{19}\text{F-NMR}$ (in THF gegen CFCl_3 extern): $\delta = 11.2$ ppm, $J_{\text{P-F}} = 1100$ Hz.

Mössbauer-Parameter bei -168° (bez. auf Natriumprussiat): $\delta = 0.22$ mm/sec, $\epsilon = 0.0$ mm/sec.

4. *π -Isopren-tris(trifluorphosphin)-eisen(0) (6)*: Eine Lösung von 5.0 g (12.2 mMol) 1 in 10 ccm Isopren wird unter Rückfluß erhitzt und ca. 4 Stdn. von außen mit der UV-Lampe Q 400, Quarzlampengesellschaft, Hanau, bestrahlt. Das Reaktionsgemisch färbt sich zuerst dunkelgrün und nach einiger Zeit blaßgelb. Anschließend wird das überschüss. Isopren i. Wasserstrahlvak. vorsichtig abgezogen. Nach Chromatographieren an einer Silicagelsäule mit Pentan erhält man mit 20% Ausb. (bez. auf 1) analysenreine, wachsartige Kristalle vom Schmp. 65° .

$\text{FeC}_5\text{H}_8\text{F}_9\text{P}_3$ (387.8) Ber. Fe 14.45 P 23.99 C 15.48 H 2.06

Gef. Fe 14.3 P 23.8 C 15.2 H 2.4

Mol.-Gew. 388 (massenspektrometr., bez. auf ^{56}Fe)

5. *Darstellung der Zweikernkomplexe $\text{Fe}_2(\text{PF}_2)(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{PF}_3)_6$ (7) und $\text{Fe}_2(\text{PF}_2)(\text{J})(\text{PF}_3)_6$ (8)*: Eine Lösung von 1 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ bzw. J_2 (Molverh. 12:14) in Diäthyläther wurde bei 20 und 35° unter Rühren mit der oben bezeichneten UV-Lampe bestrahlt. Nach 6 bis 8 Stdn. Reaktionszeit wurde der Äther i. Wasserstrahlvak. vorsichtig abgezogen. Anschließend wurde versucht, aus den tiefroten, öligen Rückständen durch Sublimation bzw. Chromatographie an einer Silicagelsäule mit Äther als Lösungsmittel eine Reinsubstanz zu isolieren. In beiden Fällen konnten schon wegen der geringen Ausbeuten (3–5%, bez. auf 1) keine analysenreinen Reaktionsprodukte erhalten werden. Somit war vorerst nur eine massenspektroskopische Identifizierung möglich:

$\text{Fe}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_{20}\text{P}_7\text{S}$ (769.6) Gef. 770 (bez. auf ^{56}Fe)

$\text{Fe}_2\text{F}_{20}\text{JP}_7$ (835.4) Gef. 836 (bez. auf ^{56}Fe)