

Fluoraustauschreaktionen an Metalltrifluorosphin-Komplexen, V¹⁾

Darstellung von Trialkoxyphosphin- und Fluoralkoxyphosphin-Komplexen von Nickel(0) durch Peripheriereaktionen mit Alkoholat-Ionen^{2,3)}

Thomas Kruck*, Mathias Höfler und Hans Jung

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln,
D-5000 Köln-41, Haedenkampstr. 2

Eingegangen am 24. Dezember 1973

Fluor-Austauschreaktionen („Peripheriereaktionen“) an Trifluorosphin-Komplexen von Nickel(0) mit Alkoholaten liefern homogene (3, 4) und heterogene (7–10) Fluoralkoxyphosphin-Komplexe. Ein totaler Halogen/OR-Austausch zu den Trialkoxyphosphin-Komplexen $\text{Ni}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_4$ (2, 5) wurde am $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) und $\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ und C_2H_5) mit Methylat bzw. Äthylat erzielt. Die präparativen und mechanistischen Aspekte dieser Reaktionen werden untersucht. Es wird gezeigt, daß neben der elektronischen Beladung von Zentralmetall und Liganden auch die sterischen Verhältnisse am Komplex für den F-Substitutionsgrad von Bedeutung sind. NMR-, Massen- und IR-Spektren der neuartigen Verbindungen werden diskutiert.

Fluorine Exchange Reactions in Metaltrifluorophosphine Complexes, V¹⁾

Synthesis of Trialkoxyphosphine and Fluoroalkoxyphosphine Complexes of Nickel(0) by Periphery Reactions with Alkoxides^{2,3)}

The fluorine atoms of trifluorophosphine complexes of nickel(0) can be partially substituted by alkoxy ions to yield homogeneous (3, 4) and heterogeneous (7–10) fluoroalkoxyphosphine complexes. Trialkoxyphosphine complexes $\text{Ni}\{\text{P}(\text{OR})_3\}_4$ (2, 5) are similarly prepared by reaction of $\text{Ni}(\text{PX}_3)_4$ with RO^- ($\text{X} = \text{F}$: $\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{Cl}$: $\text{R} = \text{CH}_3$ and C_2H_5). The degree of F-substitution is shown to be dependent on the structure of the trifluorophosphine complex and on the base, thus revealing the importance of electronic and steric factors. N. m. r., mass, and i. r. spectra of the newly prepared compounds are discussed.

Syntheseverfahren

Substitutionsreaktionen an Liganden von Übergangsmetall-Komplexen, die unter Erhaltung der Metall-Ligand-Bindung eine Veränderung des Liganden bewirken (wir schlagen dafür die Bezeichnung „Peripheriereaktionen“ vor), sind zum weitaus überwiegenden Teil elektrophilen Charakters (z. B. Substitution an Ferrocen). Da-

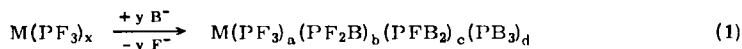
¹⁾ IV. Mitteil. (zugleich 42. Mitteil. über Metalltrifluorosphin-Komplexe): Th. Kruck, J. Waldmann, M. Höfler, G. Birkenhäger und Ch. Odenbrett, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 16 (1973).

²⁾ 43. Mitteil. über Metalltrifluorosphin-Komplexe.

³⁾ Diese Ergebnisse wurden 1970 in München, Berlin und Bern vorgetragen; vgl. Autorreferat: Th. Kruck, Chimia 24, 375 (1970).

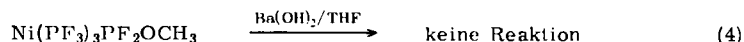
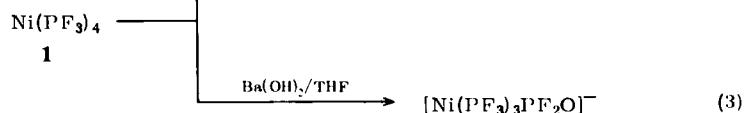
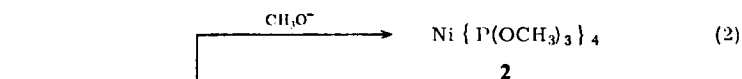
gegen sind derartige Reaktionen, die man als nucleophil klassifizieren kann, bisher nur sporadisch in der Literatur vermerkt. Systematische Untersuchungen dieses Reaktionstyps fehlen sogar völlig. Die Reihe der Trifluorphosphin-Komplexe hat hier — insbesondere wegen der Stabilität der Metall-Phosphor-Bindung bei hinreichender Reaktivität der Phosphor-Fluor-Bindung — eine Wende gebracht. Man kann bei diesen Komplexen mit Basen ausreichender Phosphornucleophilie einen Fluoraustausch erzielen gemäß Reaktionsschema (1).

Schon früher^{4,5)} konnte gezeigt werden, daß dabei die Größen a, b, c und d vom Typ der Base B⁻ abhängen (vgl. (2), (3) und (4)).



M = Metall + eventuell vorhandene Zweitliganden

$$a + b + c + d = x$$

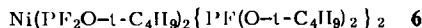
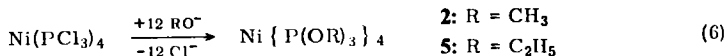
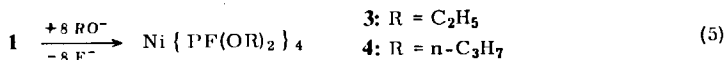


Dabei zeigen die Umsetzungen (3) und (4), daß bereits eine geringfügige Änderung des Komplexes bei einem Basensystem geringer Effektivstärke zu einschneidenden Reaktivitätsänderungen führt. In der vorliegenden Arbeit wird an der Modellsubstanz Tetrakis(trifluorphosphin)nickel(0) (1) und einigen seiner Derivate die Abhängigkeit des Fluoraustauschgrades bei Peripheriereaktionen mit starken Basen hoher Konzentration untersucht.

1. Variation des Alkoholates: Der im Hinblick auf eine vergleichende Betrachtung wünschenswerten Reaktionsführung unter gleichen Bedingungen stand zunächst im Wege, daß die vollständige F-Substitution an 1 mit dem Methanolat-Ion gemäß (2) bei erhöhter Temperatur erzielt worden war⁴⁾, die Reaktionen mit anderen Alkoholaten jedoch unter dieser Bedingung zu erheblicher Zersetzung führen, wodurch ein Reaktivitätsvergleich erschwert würde. Wir fanden jedoch später, daß die Reaktion (2) auch schon bei Raumtemperatur glatt abläuft. Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden daher stets bei 20°C (Molverhältnis Substrat: Base = ca. 1:12) im betreffenden Alkohol durchgeführt. Unter diesen Bedingungen führt die Reaktion mit Natriumäthylat und Natriumpropylat gemäß (5) zu einem Austausch von zwei Fluoratomen pro PF₃-Gruppe.

⁴⁾ Th. Kruck und M. Höfler, *Angew. Chem.* **79**, 582 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 563 (1967).

⁵⁾ Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes und K. Glinka, *Chem. Ber.* **101**, 3827 (1968).



Die dabei gebildeten Komplexe — Tetrakis(diäthoxyfluorosphin)nickel(0) = Tetrakis(diäthyl-fluorophosphit)nickel(0) (3) und Tetrakis(fluordipropoxyphosphin)nickel(0) = Tetrakis(dipropyl-fluorophosphit)nickel(0) (4) — wurden durch Elementaranalyse sowie ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren charakterisiert.

Bei Alkoholaten mit mehr als drei C-Atomen wird die Isolierung der Reaktionsprodukte zunehmend schwieriger. Lediglich im Falle des Natrium-*tert*-butylates konnten farblose, noch durch Alkoholat verunreinigte Kristalle in geringen Ausbeuten isoliert werden, bei denen es sich auf Grund der massenspektroskopischen Befunde um 6 handelt.

Auf Grund der höheren Reaktivität der P—Cl-Bindung verglichen mit der P—F-Bindung war zu erwarten, daß durch Peripheriereaktion am Tetrakis(trichlorphosphin)nickel(0) generell höher X/OR-substituierte Komplexe zugänglich sein sollten. Tatsächlich wurde hier nicht nur eine Bildung von 2, sondern sogar Totalsubstitution zum Tetrakis(triäthoxyphosphin)nickel(0) (5) erzielt (Gleichung (6)).

2. *Variation des Ausgangskomplexes*: Um die Abhängigkeit der Reaktivität und des F-Substitutionsgrades vom Typ des Ausgangskomplexes zu untersuchen, legten wir Triphenylphosphin- und Triphenoxyphosphin-substituierte Derivate von 1 zugrunde (vgl. auch Tab. 1).

Im Falle der Reaktion von Bis(trifluorosphin)bis(triphenylphosphin)nickel(0) (8a) mit Natriummethylat beweisen Analysen und Spektren, daß hierbei reines Bis(difluormethoxyphosphin)bis(triphenylphosphin)nickel(0) (8) entstanden ist. Bringt man dagegen Tris(trifluorosphin)(triphenylphosphin)nickel(0) (7a) mit Natriummethylat zur Reaktion, so erhält man zunächst nur ein Gemisch aus $Ni\{PF(OCH_3)_2\}_3PPh_3$ (7) (Ph = C_6H_5) und $Ni(PF_2OCH_3)\{PF(OCH_3)_2\}_2PPh_3$. Zum reinen Komplex 7 gelangt man bei homogener Reaktionsführung in Tetrahydrofuran.

Die beiden Verbindungen 7 und 8 sind geruch- und farblos, weitgehend luft- und feuchtigkeitsstabil und löslich in polaren Mitteln wie Aceton und THF; nur wenig löslich sind sie in Alkoholen.

Ein ganz analoges F-Substitutionsverhalten zeigen diese heterogenen Substrate auch mit Natriumäthylat. Setzt man es mit 8a um, so erhält man in fast quantitativer Reaktion durch Substitution zweier Fluoratome Bis(äthoxydifluorosphin)bis(triphenylphosphin)nickel(0) (9).

Der Austausch von nur einem Fluoratom pro PF_3 -Gruppe wird auch beobachtet, wenn man von Bis(trifluorosphin)bis(triphenoxyphosphin)nickel(0) (10a) ausgeht. Setzt man diesen Komplex, in Methanol teilweise gelöst, mit Natriummethylat um, so erhält man in glatter Reaktion Bis(difluormethoxyphosphin)bis(triphenoxyphosphin)nickel(0) (10), das vollkommen luft- und feuchtigkeitsstabil ist.

Tab. I. Abhängigkeit des F- bzw. Cl-Substitutionsgrades von Base und Substrat
 (Molverhältnis Substrat: Base = ca. 1:12; 20°C)

Ausgangskomplex	Base	Reaktionsprodukt	F(Cl)-Substitution/ PF ₃ (PCl ₃)- Ligand
Ni(PF ₃) ₄ (1)	CH ₃ O ⁻	Ni{P(OCH ₃) ₃ } ₄ (2)	3
1	C ₂ H ₅ O ⁻	Ni{PF(OC ₂ H ₅) ₂ } ₄ (3)	2
1	n-C ₃ H ₇ O ⁻	Ni{PF(OC ₃ H ₇) ₂ } ₄ (4)	2
Ni(PF ₃) ₃ PPh ₃ (7a)	CH ₃ O ⁻	Ni{PF(OCH ₃) ₂ } ₃ PPh ₃ (7)	2
Ni(PF ₃) ₂ (PPh ₃) ₂ (8a)	CH ₃ O ⁻	Ni(PF ₂ OCH ₃) ₂ (PPh ₃) ₂ (8)	1
8a	C ₂ H ₅ O ⁻	Ni(PF ₂ OC ₂ H ₅) ₂ (PPh ₃) ₂ (9)	1
Ni(PF ₃) ₂ {P(OPh) ₃ } ₂ (10a)	CH ₃ O ⁻	Ni(PF ₂ OCH ₃) ₂ {P(OPh) ₃ } ₂ (10)	1
1	tert-C ₄ H ₉ O ⁻	Ni(PF ₂ OC ₄ H ₉) ₂ {PF(OC ₄ H ₉) ₂ } ₂ (6)	1 u. 2
Ni(PCl ₃) ₄	CH ₃ O ⁻	2	3
Ni(PCl ₃) ₄	C ₂ H ₅ O ⁻	Ni{P(OC ₂ H ₅) ₃ } ₄ (5)	3

Diskussion der präparativen Befunde

Bei einer Erklärung des differenzierten F-Substitutionsverhaltens in Abhängigkeit von Ausgangskomplex und Base, wie dies Tab. 1 zeigt, ist zwischen zwei (elektronischen) Effekten zu unterscheiden:

1. Beeinflussung der Reaktivität eines Fluoratoms durch die unmittelbar an das gleiche Phosphoratom gebundenen Alkoxygruppen.
2. Beeinflussung der Reaktivität eines F-haltigen Phosphinliganden durch die Zweitliganden über das Zentralmetall.

Von besonderem Interesse ist dabei der komplexspezifische 2. Effekt, über den unseres Wissens bisher keine Untersuchungen vorliegen. Für sein Studium bieten nucleophile Peripheriereaktionen an Metallkomplexen den idealen Ausgangspunkt. Im vorliegenden Fall der F-Substitution mit Alkoholat-Ionen gibt es für diese Informationsübertragung über mehrere Bindungen hinweg nur Hinweise. Eindeutige Beweise hierfür werden wir im Zusammenhang mit der Aminolyse von Metalltrifluorphosphin-Komplexen liefern⁶⁾.

Zur weiteren Diskussion sei kurz auf die Verhältnisse an nicht koordinierten Phosphorverbindungen eingegangen. Für eine Substitution am — in diesem Zusammenhang besonders interessanten — Phosphor mit vier Bindungspartnern (Phosphinoxide, Phosphoniumsalze, Phosphate) wird ähnlich wie bei PX₃-Verbindungen ein S_N2-Mechanismus angenommen, nach dem das Phosphoratom den elektrophilen Partner darstellt⁷⁾. Als wahrscheinlichste Struktur des Übergangszustandes wird dabei eine trigonale Bipyramide akzeptiert. Die verschiedenen sterischen Möglichkeiten werden ausführlich von Hudson und Green⁸⁾ diskutiert.

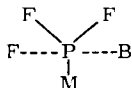
Wie bereits eine Betrachtung an Kalottenmodellen zeigt, dürfte beim komplex gebundenen PF₃ — anders als bei den freien Spezies PX₃ und OPX₃ — allerdings eine starke Einschränkung der Angriffsmöglichkeiten der Base vorliegen. Dies ist auf die

⁶⁾ Th. Kruck, H. Jung, M. Höfler und H. Blume, Chem. Ber. **107**, 2145 (1974), nachstehend.

⁷⁾ J. D. Edwards, Inorganic Reaction Mechanism, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1964.

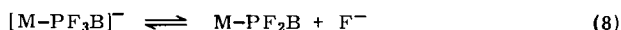
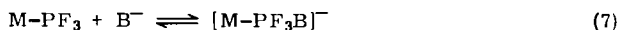
⁸⁾ R. F. Hudson und M. Green, Angew. Chem. **75**, 47 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 11 (1963).

große Raumerfüllung des Komplexrestes M zurückzuführen, die einen Angriff in einem Winkel $< 90^\circ$ zum Metall nicht zuläßt, so daß folgende trigonal-bipyramidale Konfiguration in der Zwischenverbindung (vgl. Gl. (7) und (8)) bzw. im Übergangszustand am wahrscheinlichsten ist:



(M = Metall + restliche Liganden, B = angreifende Base)

Unter milden Bedingungen kommt es zur Eliminierung von Fluor; bei höherer Temperatur ist auf Grund der geschwächten M–P-Bindung Eliminierung von M möglich mit anschließendem Weiterzerfall unter Metallabscheidung. Entsprechend dieser Vorstellung wird dann die Gesamtreaktion des Fluoraustausches am Komplex durch die folgenden Gleichungen beschrieben:



Damit ergibt sich jetzt eine vernünftige Erklärung für die beobachtete Abhängigkeit des F-Substitutionsgrades. Durch den Austausch von PF_3 -Gruppen gegen Donatoren, wie Triphenylphosphin und Triphenoxyphosphin, erhöht sich die Elektronendichte am Zentralmetall und damit gleichzeitig am Phosphor der PF_3 -Gruppen. Mit wachsender F-Substitution nimmt die Elektronendichte weiter zu, und zwar direkt durch die unmittelbar mit dem Phosphor verbundenen Alkoxygruppen, und indirekt durch Ladungsübertragung von einer Phosphitgruppe zur anderen, wobei das Zentralmetall als Leitstelle fungiert. Insgesamt werden die Phosphoratome der PF_3 -Gruppen also weniger elektrophil. Dies führt bei **8a** dazu, daß bereits nach dem Austausch eines Fluoratoms pro PF_3 -Gruppe das Gleichgewicht gemäß (7) bei einem zweiten RO^- -Angriff ganz nach links verschoben ist. Bei **7a** ist dies erst nach Austausch zweier Fluoratome pro PF_3 -Gruppe der Fall. Diese Überlegung ist allerdings nur dann gültig, wenn sich Gleichgewicht (8) mit wachsender P-Elektronendichte im Übergangszustand $[\text{M-PF}_3\text{B}]^-$ nicht stark nach rechts verschiebt. Dies ist auch vernünftig unter der Annahme, daß die P–F-Bindung mit wachsender Elektronegativität des Phosphors fester wird (effektivere Überlappung der freien 3d-Orbitale des Phosphors mit den 2p-Orbitalen des Fluors). Die Verschiebung beider Gleichgewichte nach links führt letztlich dazu, daß von einem bestimmten F-Substitutionsgrad an kein weiterer Fluoraustausch mehr erfolgt.

Eine genauere Analyse der Reaktionsergebnisse zeigt jedoch, daß die gegenseitige Beeinflussung der Liganden bei Peripheriereaktionen nicht nur elektronische, sondern auch sterische Ursachen hat. So entspricht zwar das unterschiedliche F-Substitutionsvermögen von CH_3O^- und $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ der Tatsache, daß $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ein schwächeres Elektrophil als PF_2OCH_3 ist. Dieser Effekt sollte jedoch durch die größere Nucleophilie des Äthylat-Ions weitgehend kompensiert werden. Schwerer noch wiegt folgender Einwand: Es ist nicht einzusehen, wieso die weitere F-Substitution an dem Trimethoxy-

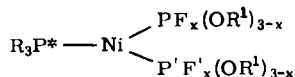
phosphinkomplex $\text{Ni}\{\text{PF}(\text{OCH}_3)_2\}_2\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2$ — der ja bei der totalen F-Substitution an **1** mit CH_3O^- zum Endprodukt **2** intermediär auftreten sollte — glatt verläuft, während der Triphenoxyphosphin-Komplex **10** die Endstufe des F/OCH₃-Austausches an **10a** darstellt. Tatsächlich darf man davon ausgehen, daß die elektronische Beladung im Falle des Triphenoxyphosphin-Komplexes deutlich geringer ist, da die Phenoxy- gegenüber der Methoxygruppe als ein schwächerer Donator⁹⁾ fungiert. Hier zeigt sich deutlich die Beeinflussung des F-Substitutionsgrades durch den Platzbedarf der Liganden. Die gegenseitige Behinderung bei Peripheriereaktionen ist im Zwischenprodukt bzw. Übergangszustand $[\text{M}-\text{PF}_3\text{B}]^-$ besonders groß, da hier eine Aufweitung der Struktur am Phosphor von der tetraedrischen zur trigonalbipyramidalen Koordination erfolgt. Gewiß sind sterischer wie elektronischer Effekt am Reaktionsgeschehen additiv beteiligt, denn nur so ist die starke Differenzierung im Reaktionsverhalten verständlich.

Spektroskopische Untersuchungen

1. NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren¹⁰⁾ der homogenen Fluordialkoxyposphin-Komplexe **3** und **4** stellen Beispiele für 8-Spin-Systeme dar, in denen auf Grund der long-range-Kopplungen die Fluor- und Phosphoratome zwar symmetrisch, nicht aber magnetisch äquivalent sind. Die Spektren dieser Substanzen weisen daher einen großen Linienreichtum auf, der sich meist in relativ breiten Banden zu erkennen gibt (Abb. 1 und 2). Mit den von *Lynden-Bell*¹¹⁾ angegebenen Matrixelementen ergeben sich in den ¹⁹F-Spektren in erster Näherung zwei zu ν_F symmetrische Gruppen aus je vier Linien mit den Frequenzen $\nu_1 = (1/2 L + 2 J_{\text{PF}'})$; $\nu_2 = (1/2 L + J_{\text{PF}'})$; $\nu_3 = 1/2 L$; $\nu_4 = (1/2 L - J_{\text{PF}'})$; ($L = J_{\text{PF}} - J_{\text{PF}'}$). Unter diesen Linien sind besonders bemerkenswert diejenigen der Energie $\pm (1/2 L + 2 J_{\text{PF}'})$, die also im Abstand $J_{\text{PF}} + 3 J_{\text{PF}'}$ spiegelbildlich zu ν_F angeordnet sind. Sie sind unabhängig von long-range-Kopplungen, besitzen daher eine geringe Halbwertsbreite und entsprechen Übergängen am Fluor bzw. Phosphor bei Parallelstellung aller Phosphor- bzw. Fluorspins (Parallelsplinlinien, PSL). Die übrigen (jeweils drei) Banden sind durch die Kopplungen $J_{\text{FF}'}$ und $J_{\text{PP}'}$ weiter aufgespalten. Auch die ³¹P-Spektren von **3** und **4** zeigen jeweils vier Linien der Intensität 1:3:3:1, die jeweils um $J_{\text{PF}'}$ verschoben sind. Eine weitere Aufspaltung dieser Linien ist hier jedoch nicht mehr zu erkennen.

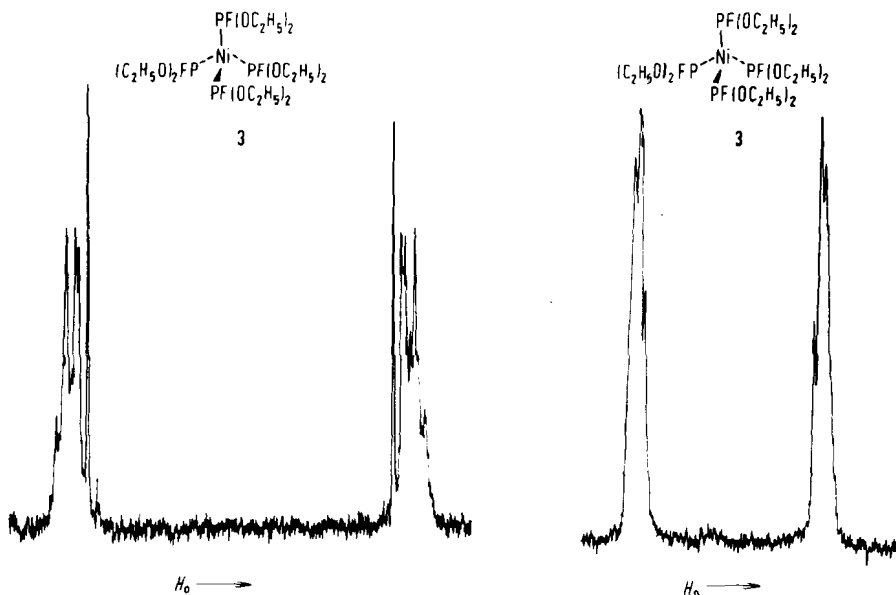
Bezeichnet man in den heterogenen Fluoralkoxyposphin-Komplexen **7–10** den Phosphor der Triphenylphosphin- bzw. Triphenoxyphosphingruppen mit P*, so ergeben sich hier folgende Kopplungsmöglichkeiten: J_{PF} , $J_{\text{PF}'}$, $J_{\text{PP}'}$, $J_{\text{FF}'}$, $J_{\text{P*F}}$, $J_{\text{P*P}}$. Der Einfluß von $J_{\text{P*F}}$ zeigt sich besonders klar in der Aufspaltung der Parallelsplinlinien in den ¹⁹F-Spektren (Abb. 3 und 4).



⁹⁾ G. S. Reddy und R. Schmutzler, Z. Naturforsch. **20B**, 104 (1965).

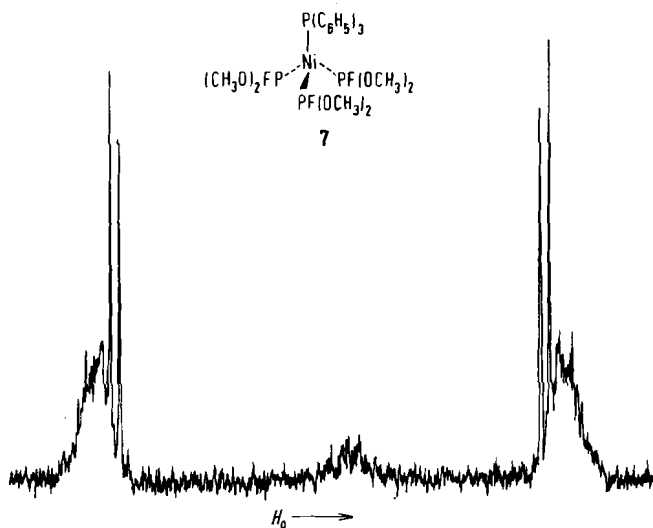
¹⁰⁾ Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren danken wir Herrn Dr. P. Junkes.

¹¹⁾ R. M. Lynden-Bell, Mol. Phys. **15**, 523 (1968).



C513/73.1v.2

Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}\{\text{PF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_4$ (3) (60% in Pentan) (links)
 Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Ni}\{\text{PF}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\}_4$ (3) (60% in Pentan) (rechts)



C513/73.3

Abb. 3. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}\{\text{PF}(\text{OCH}_3)_2\}_3\text{PPh}_3$ (7) (50% in THF)

Im Komplex 7 erfolgt Dublettaufspaltung der PSL auf Grund der Kopplung mit einem P^* , während bei den übrigen Komplexen die Kopplung mit den beiden P^* zu einer Triplettaufspaltung führt. Dies macht deutlich, daß sich die Gruppierung P^*R_3 im ^{19}F -Spektrum als Störung erster Ordnung bemerkbar macht.

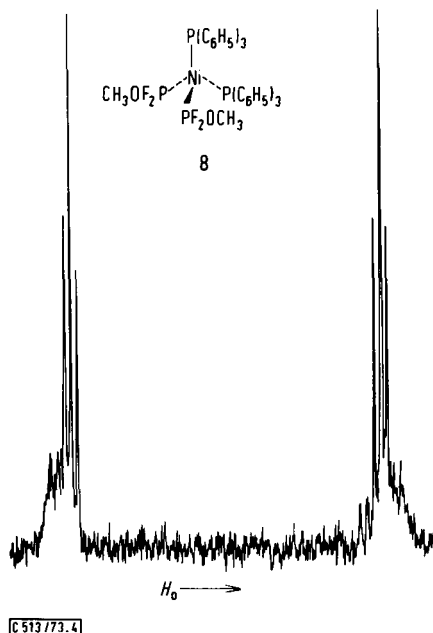


Abb. 4. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{OCH}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$ (**8**) (50% in THF)

Tab. 2 gibt die NMR-Daten der homogenen und heterogenen Fluoralkoxyphosphin-Komplexe wieder. Die „Interligandkopplungen“ $J_{\text{PF}'}$, $J_{\text{PP}'}$ und $J_{\text{FF}'}$ der heterogenen Komplexe lassen sich den Spektren nicht entnehmen.

Tab. 2. NMR-Daten der durch F/OR-Austausch dargestellten Fluoralkoxyphosphin-Komplexe von Nickel(0)

Komplex	$\delta_{\text{F}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{P}}^{\text{b)}$	$J_{\text{PF}}(\text{Hz})$	$J_{\text{PF}'}(\text{Hz})$	$J_{\text{PP}'}(\text{Hz})$	$J_{\text{PF}} + (n-1) \cdot J_{\text{PF}'}(\text{Hz})^{\text{c)}$	$J_{\text{P}^*\text{F}}(\text{Hz})$
3 ^{d)}	35.6	-159	-1145	32.7	11.6		
4 ^{d)}	35.7	-158	-1145	32.7	11.6		
7 ^{e)}	41.6					-1069	24.7
8 ^{e)}	35.6					-1196	23.5
9 ^{e)}	33.5					-1198	25.2
10 ^{e)}	33.7					-1139	33.1

a) In ppm rel. zu CCl_3F (extern).

b) In ppm rel. zu H_3PO_4 (extern).

c) n = Anzahl der Fluorophosphingruppen im Komplex.

d) 60proz. Lösung in Pentan.

e) 50proz. Lösung in THF.

2. Massenspektren

Die Struktur der Massenspektren¹²⁾ der Fluoralkoxyphosphin-Komplexe ist — besonders im Bereich geringer Anregungsenergie — äußerst einfach: Alle Ni-haltigen Ionen gehen aus dem Molekül-Ion durch Abspalten der Liganden Fluoralkoxyphos-

¹²⁾ Herrn Dr. K. Glinka danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

phin bzw. Triphenylphosphin und Triphenoxyphosphin hervor, wie dies Tab. 3 für die heterogenen Komplexe zeigt. Obwohl die Molekülpeaks in den meisten Fällen nicht beobachtet werden, kann von den auftretenden Bruchstücken auf die Konstitution der Komplexe geschlossen werden.

Tab. 3. Massenspektren der heterogenen Fluoralkoxyphosphin-Komplexe 7–10 bei 20 eV (nur Ni-haltige Ionen)

Ion	7		8		9		10	
	<i>m/e</i>	rel. <i>I</i>	<i>m/e</i>	rel. <i>I</i>	<i>m/e</i>	rel. <i>I</i>	<i>m/e</i>	rel. <i>I</i>
M	656	1.7	—	—	—	—	—	—
M — L ^{a)}	544	10.0	682	0.3	—	—	778	1
M — 2 L	—	—	582	2.5	—	—	—	—
M — L* ^{b)}	—	—	520	5.0	548	10.0	586	10.0
M — L* — L	432	7.0	420	10.0	434	9.0	468	3.3

^{a)} L = Fluoralkoxyphosphin-Ligand.

^{b)} L* = Triphenylphosphin- bzw. Triphenoxyphosphin-Ligand

Interessant ist ein Vergleich der Intensitäten von Bruchstücken gleicher Koordinationszahl. Von besonderer Intensität sind stets die Ni-haltigen Bruchstücke, die gleichzeitig Triphenylphosphin bzw. Triphenoxy- und Fluoralkoxyphosphin enthalten. Offensichtlich kommt dem PF₂OR ein im Vergleich zum PPh₃ und P(OPh)₃ ausgeprägter Akzeptorcharakter zu, so daß also das ausgewogene Donator-Akzeptor-Verhalten dieser Ligandenkombinationen das positive Ion maximal stabilisiert.

3. Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der F-substituierten Komplexe zeigen ebenso wie die der Ausgangskomplexe im Bereich zwischen 900 und 740 cm⁻¹ Banden, die den P—F-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Im Falle der homogenen Komplexe 3 und 4 sind diese sehr breit und unstrukturiert. Bei den übrigen Verbindungen sind sie dagegen gut aufgelöst (vgl. Tab. 4).

Tab. 4. P—F-Valenzschwingungen der heterogenen Fluoralkoxyphosphin-Komplexe 7–10 (KBr-Preßlinge)

Komplex	ν_{PF} (cm ⁻¹)			
7	813 m,	775 sst,	754 sst	
8	838 sst,	800 sst,	776 sst	
9	838 sst,	794 sst,	765 sst sh,	750 sst sh, 742 sst
10	820 m,	804 m sh,	790 m sh,	768 sst

Die Komplexe 8 und 10 mit lokaler C_{2v}-Symmetrie weisen drei ν_{PF} -Banden auf, wie dies theoretisch zu erwarten ist. Das davon abweichende Verhalten der Verbindung 9 ist möglicherweise auf eine gehinderte Drehbarkeit der Liganden oder einen Kristallfeldeffekt zurückzuführen. Bei 7 sind entsprechend einer lokalen C_{3v}-Symmetrie zwei IR-Schwingungen der Rasse A₁ und E aktiv. Die beobachtete dritte Bande wird einer Kristallfeldaufspaltung der E-Bande zugeschrieben. Ein Vergleich der P—F-Valenzschwingungen der F/OR-ausgetauschten Komplexe mit denen der Ausgangs-

verbindungen zeigt, daß alle Schwingungen langwellig verschoben sind. Dies läßt sich zwanglos durch die Annahme eines verminderten Doppelbindungscharakters der P—F-Bindung in den Fluoralkoxyphosphin-Liganden erklären.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, sind wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und N₂-gesättigt.

IR-Spektren: Beckman IR 10, NMR-Spektren: KIS 2 der Fa. Spectra Spin, Massenspektren: Atlas CH4, TO4 Ionenquelle und Rheniumkathode.

Tetrakis(trimethoxyphosphin)nickel(0) (2)

a) Über die Darstellung von **2** aus **1** wurde bereits früher⁴⁾ berichtet. **2** bildet sich allerdings schon bei 20°C, wenn man — unter sonst gleichen Bedingungen — die Reaktionszeit auf 10 h verlängert.

b) In einem Schlenkrohr mit Tropftrichter wird zunächst 1.0 g (1.64 mmol) rohes Ni(PCl₃)₄ gereinigt, indem man es in 20 ml Äther löst, die Lösung schnell auf –78°C abkühlt und vom überstehenden Äther abpipettiert. Sodann werden 10 ml Hexan zugefügt, und unter Magnetrührung wird bei –30°C eine Natriummethylatlösung aus 3.0 g Na (entspr. 150 mmol NaOCH₃) und 60 ml Methanol zugetropft, wobei sich die feste Ni(PCl₃)₄-Phase intensiv gelb färbt. Nach 15stdg. Rühren ist das Reaktionsgemisch farblos. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abgezogen, die zurückbleibende farblose Masse in Pentan suspendiert und das Pentan wieder abgezogen, um so den größten Teil des hartnäckig zurückbleibenden Methanols zu entfernen. Nun wird mit Pentan digeriert, vom unlöslichen Gemisch aus NaCl und Natriummethylat durch eine G-3-Fritte abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Der feste Rückstand wird wieder in Pentan gelöst, wobei wieder etwas Alkoholat zurückbleibt, von dem man abfiltriert. Lösen, Filtrieren und Abziehen des Pentans werden so oft wiederholt, bis sich das Produkt ohne Rückstand in Pentan löst und in Wasser neutral reagiert. Nach Trocknen i. Hochvak. erhält man farblose Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Ausb. 0.60 g (65%), Schmp. 230°C (leichte Zers.). Bei 280°C völlige Zers. unter Bildung eines Nickelspiegels.

NiC₁₂H₃₆O₁₂P₄ (554.9) Ber. Ni 10.58 C 25.97 H 6.54 Gef. Ni 10.3 C 26.3 H 6.1

Tetrakis(triäthoxyphosphin)nickel(0) (5): 1.0 g (1.6 mmol) Ni(PCl₃)₄ — wie oben mit Äther gereinigt — wird in 10 ml Pentan suspendiert und bei –30°C unter Magnetrührung tropfenweise mit einer Natriumäthylat-Lösung aus 3.0 g Na (entspr. 130 mmol C₂H₅ONa) und 80 ml Äthanol versetzt. Nach Beendigung des Zutropfens wird das Äthanol sofort i. Hochvak. unter Zwischenschaltung einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle abgezogen, der Rückstand mit 50 ml Benzol versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die nach Abziehen des Benzols zurückbleibende Masse wird mit Pentan behandelt und durch eine G-3-Fritte filtriert. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. hinterbleibt eine zähe, stark gefärbte Kristallmasse, die dreimal aus kaltem Methanol umkristallisiert wird. Nach Trocknen bei Raumtemp. i. Hochvak. erhält man 0.20 g (24%) farblose Kristalle, die in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sehr leicht, in Alkoholen begrenzt löslich sind. Schmp. 109°C, Zers. ab 154°C.

NiC₂₄H₆₀O₁₂P₄ (723.3) Ber. Ni 8.12 C 39.85 H 8.36 Gef. Ni 8.1 C 38.5 H 8.1

Tetrakis(diäthoxyfluorophosphin)nickel(0) (3): Zu 8.2 g (20 mmol) **1** in 50 ml THF läßt man unter Kühlung mit Eis/Kochsalz und unter Rühren in 1 h eine Lösung von 4.6 g (209 mmol) Natrium in 150 ml Äthanol tropfen. Nach mehrstdg. Nachrühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel ohne Erwärmen i. Wasserstrahlvak. abgezogen, der Rückstand mit Pentan digeriert und abfiltriert. Das Filtrat wird eingeengt und über getrocknetes Silicagel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 6.0 g (48 %) eines farblosen, nicht flüchtigen Öls, das bei -90°C glasig wird.

$\text{NiC}_{16}\text{H}_{40}\text{F}_4\text{O}_8\text{P}_4$ (619.1) Ber. Ni 9.48 C 31.04 H 6.51 Gef. Ni 9.1 C 31.9 H 6.9

Tetrakis(fluordipropoxyphosphin)nickel(0) (4): Eine Lösung von 4.5 g (11 mmol) **1** in 30 ml THF wird — wie bei **3** beschrieben — mit einer Lösung von 2.4 g (104 mmol) Natrium in 150 ml Propylalkohol umgesetzt. Man arbeitet wie dort angegeben auf und chromatographiert die konzentrierte Pentan-Lösung über Silicagel, wobei diesmal mit Aceton eluiert wird. Leicht grünliches, viskoses, nicht destillierbares Öl. Ausb. 2.5 g (31 %).

$\text{NiC}_{24}\text{H}_{56}\text{F}_4\text{O}_8\text{P}_4$ (731.3) Ber. Ni 8.03 C 39.42 H 7.72 Gef. Ni 7.9 C 39.6 H 8.7

Bis(tert-butoxydifluorophosphin)bis(di-tert-butoxyfluorophosphin)nickel(0) (6): 8.2 g (20 mmol) **1** werden analog zur Synthese von **4** mit 4.8 g (209 mmol) Natrium in 400 ml *tert*-Butylalkohol umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der Auszug über getrocknetes Silicagel chromatographiert (Laufmittel: Äther). Man erhält 0.7 g **6** (5 %), hartnäckig durch geringe Mengen an Butylat verunreinigt.

$\text{NiC}_{24}\text{H}_{54}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_4$ (735.3): Massenspektrum (70 eV, bez. ^{58}Ni): 734 (0.1 % rel. Häufigkeit, $\text{NiL}_2\text{L}'_2^+$), 592 (5 %, NiLL'_2^+), 450 (100 %, NiL'_2^+) (L = $\text{PF}_2\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9$, L' = $\text{PF}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$).

Bis(difluormethoxyphosphin)bis(triphenylphosphin)nickel(0) (8): 2.3 g (3.0 mmol) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ (**8a**) werden in einem Gemisch aus 15 ml Benzol und 30 ml Methanol suspendiert und bei 0°C tropfenweise unter Magnetrührung mit einer Natriummethylatlösung aus 2.0 g Na (entspr. 87 mmol CH_3ONa) in 50 ml Methanol versetzt. Nach 15stdg. Rühren, Abziehen des Lösungsmittels i. Vak., Aufnehmen des Rückstandes mit Benzol und Filtrieren durch eine G-3-Fritte erhält man nach Einengen gelbe Kristalle, die man aus benzolischer Lösung zweimal mit Pentan fällt. Ausb. 2.0 g (85 %) farblose Kristalle, die bei $156-158^{\circ}\text{C}$ schmelzen, in aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht, in Alkoholen schwer löslich und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich sind.

$\text{NiC}_{38}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{O}_2\text{P}_4$ (783.3) Ber. Ni 7.49 C 58.27 H 4.63 Gef. Ni 7.5 C 58.5 H 4.7

Bis(äthoxydifluorophosphin)bis(triphenylphosphin)nickel(0) (9): Bei Raumtemp. werden zu 2.0 g (2.6 mmol) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$ (**8a**), suspendiert in 15 ml Benzol und 30 ml Äthanol, unter Magnetrührung 1.5 g Natrium in 40 ml Äthanol (entspr. 65 mmol $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$) getropft. Danach wird das Lösungsmittel sofort abgezogen, der Rückstand in 50 ml Benzol aufgenommen und 12–15 h gerührt. Man filtriert durch eine G-3-Fritte und entfernt das Benzol i. Vak. Der feste Rückstand wird zweimal aus Pentan/Benzol (3:1) umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.5 g (71 %) hellgelbe Kristalle, die in Aromaten löslich, in Pentan und Alkoholen unlöslich sind. Schmp. 178°C .

$\text{NiC}_{40}\text{H}_{40}\text{F}_4\text{O}_2\text{P}_4$ (811.4) Ber. Ni 7.25 C 59.21 H 4.97 Gef. Ni 7.5 C 59.1 H 5.2

Bis(difluormethoxyphosphin)bis(triphenoxyphosphin)nickel(0) (10): In einem Schlenkrohr werden 4.0 g (4.7 mmol) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2$ (**10a**) in 50 ml Methanol teilweise gelöst und eine Lösung von 0.5 g (26 mmol) Natrium in 50 ml Methanol unter Rühren zugetropft. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit Benzol auf und filtriert vom festen Rückstand ab. Das Filtrat wird eingeengt, das Produkt

mit Pentan ausgefällt und aus heißem Methanol mehrfach umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (48%) feine farblose Nadeln, Schmp. 85°C.

$\text{NiC}_{38}\text{H}_{36}\text{F}_4\text{O}_8\text{P}_4$ (879.3) Ber. Ni 6.68 C 51.91 H 4.13 Gef. Ni 6.7 C 52.2 H 4.1

Tris(fluordimethoxyphosphin)(triphenylphosphin)nickel(0) (**7**): 2.0 g (3.4 mmol) $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**7a**) werden, wie bei **8** beschrieben, mit einer Lösung von 5.4 g (100 mmol) Natrium-methylat in 50 ml Methanol umgesetzt. Nach dem zu **10** analogen Aufarbeiten erhält man zunächst eine stark gefärbte Kristallmasse, die man wieder in Benzol löst. Man filtriert und engt ein. Die zurückbleibenden gelblichen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet: ca. 1.2 g (54%) farblose Kristalle, die bei 186°C unter schwacher Braunfärbung schmelzen, sich bei 190°C zersetzen und bei 210°C Nickel abscheiden.

$\text{NiC}_{24}\text{H}_{33}\text{F}_3\text{O}_6\text{P}_4$ (657.1) Ber. Ni 8.94 C 43.87 H 5.06

Gef. Ni 9.3 C 43.0 H 5.4

Mol.-Masse 656 (massenspektrometr.)

[513/73]