

Fluoraustauschreaktionen an Metalltrifluorosphin-Komplexen, VI¹⁾

Peripheriereaktionen von Tetrakis(trifluorosphin)nickel(0) mit N-Basen²⁾

Thomas Kruck*, Hans Jung, Mathias Höfler und Heinrich Blume

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

Eingegangen am 24. Dezember 1973

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (**1**) reagiert mit monofunktionellen primären und sekundären Aminen sowie mit Amidien, Hydrazin und Äthylendiamin in glatter Reaktion gemäß Gl. (1) zu den Aminodifluorosphin-Komplexen des Nickels(0) **2–17**. Der Fluor-Substitutionsgrad x ($x = 1$ bis 4 pro ein Molekül **1**) wird dabei in erster Linie von sterischen Faktoren bestimmt. Hydrazin zeigt monofunktionelles Verhalten bei der Bildung von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{N}_2\text{H}_3$. Äthylendiamin reagiert dagegen bifunktionell zu den Komplexen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PFen})$ und $\{(\text{PF}_3)_3\text{NiPF}_2\}_2\text{en}$ ($\text{en} = \text{HN}[\text{CH}_2]_2\text{NH}$). Diisopropylamin reagiert mit **1** nicht. Mischungen diesesamins mit Wasser eignen sich jedoch zum F/OH-Austausch an **1** unter Bildung des Difluorosphinito-Komplexes $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}]$ (**18**). Analog bewirkt ein Hydrazin/Methanol-Gemisch einen F/OCH₃-Austausch zum $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{OCH}_3)_4$.

Fluorine Exchange Reactions in Metaltrifluorophosphine Complexes, VI¹⁾

Periphery Reactions of Tetrakis(trifluorophosphine)nickel(0) with N-Bases²⁾

$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (**1**) reacts with monofunctional primary and secondary amines and amides as well as with hydrazine and ethylenediamine to yield in a smooth reaction the aminodifluorophosphine complexes of Ni^0 **2–17** according to equation (1). Hydrazine displays monofunctional behaviour, whereas ethylenediamine in a bifunctional type of reaction yields $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PFen})$ ($\text{en} = \text{HN}[\text{CH}_2]_2\text{NH}$) and the binuclear complex $\{(\text{PF}_3)_3\text{NiPF}_2\}_2\text{en}$. The degree of F-substitution according to reaction (1) is primarily determined by steric factors. While pure diisopropylamine shows no reaction with **1**, mixtures of this amine with water open a new route to F/OH-exchange by means of which $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2][\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\text{PF}_2\text{O}]$ (**18**) is prepared. Similarly mixtures of hydrazine with methanol lead to F/OCH₃-exchange with formation of $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{OCH}_3)_4$.

Umsetzungen des freien Trifluorosphins mit Aminen wurden erstmals von Cavell³⁾ durchgeführt. Er gewann dabei unter milden Bedingungen mit Dimethylamin (Dimethylamino)difluorosphin, $\text{F}_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$, und bei höherer Temperatur in langsamer Reaktion Bis(dimethylamino)fluorosphin, $\text{FP}\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_2$. Analoge Umsetzungen mit primären Aminen zu (Monoalkylamino)difluorosphinen wurden kürzlich von Harman und Sharp⁴⁾ eingehend untersucht.

¹⁾ V. Mitteil. (zugleich 43. Mitteil. über Metalltrifluorosphin-Komplexe): Th. Kruck, M. Höfler und H. Jung, Chem. Ber. 107, 2133 (1974), vorstehend.

²⁾ 44. Mitteil. über Metalltrifluorosphin-Komplexe. Über diese Ergebnisse wurde 1970 in München, Berlin und Bern vorgetragen; vgl. Autorreferat: Th. Kruck, Chimia 24, 375 (1970).

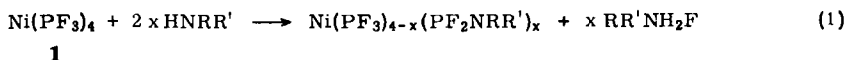
³⁾ R. G. Cavell, J. Chem. Soc. 1964, 1992.

⁴⁾ J. S. Harman und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A 1970, 1935.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Fluoraustauschreaktionen an Metall-trifluorphosphinen berichteten wir bereits kurz über das Reaktionsverhalten von Tetrakis(trifluorphosphin)nickel(0) (**1**) gegenüber Aminen⁵. Nachstehend wird nun im Anschluß an die F/OH- und F/OR-Austauschreaktionen^{1,6} ein Überblick über die Peripheriereaktionen dieses Metall(0)-trifluorphosphins mit unterschiedlichen N-Basen gegeben.

Reaktionen mit primären und sekundären Aminen

Die Umsetzungen von **1** mit diesen Aminen verlaufen entsprechend der allgemeinen Gleichung (1).



(R = Alkyl, R' = Alkyl oder H; x = 1-4)

Die dabei in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und Molverhältnis der Reaktanden gebildeten (Aminodifluorphosphin)nickel(0)-Komplexe gibt Tab. 1 wieder.

Tab. 1. Umsetzungen von Ni(PF₃)₄ (**1**) mit primären und sekundären Aminen

Amin	Reakt.- Temp. (°C)	Molverhältnis Ni(PF ₃) ₄ / Amin	Reaktionsprodukt	Ausb. (%)
HN(CH ₃) ₂	0	1:22	Ni{PF ₂ N(CH ₃) ₂ } ₄ ^{a)}	2 87
HN(C ₂ H ₅) ₂	0	1:1.7	Ni(PF ₃) ₃ {PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ }	3 80
HN(C ₂ H ₅) ₂	0	1:5	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₂	4 65
HN(C ₂ H ₅) ₂	55	1:34	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₃ ^{b)}	5 86
HN(n-C ₃ H ₇) ₂	20	1:17	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ N(n-C ₃ H ₇) ₂ } ₂	7 93
HN(n-C ₄ H ₉) ₂	20	1:15.5	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ N(n-C ₄ H ₉) ₂ } ₂	8 85
HNC ₅ H ₁₀	20	1:17.5	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ (NC ₅ H ₁₀) ₂ } ₃	9 42
HN(i-C ₃ H ₇) ₂	83	1:32	keine Reaktion	
HN(C ₆ H ₁₁) ₂	150	1:32	keine Reaktion	
H ₂ N(n-C ₃ H ₇)	0	1:1.75	Ni(PF ₃) ₃ (PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇)	10 80
H ₂ N(n-C ₃ H ₇)	20	1:32	Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ₄	11 33
H ₂ N(i-C ₃ H ₇)	20	1:50	Ni(PF ₂ NH-i-C ₃ H ₇) ₄	12 40
H ₂ N(tert-C ₄ H ₉)	20	1:50	Ni(PF ₃) ₂ (PF ₂ NH-tert-C ₄ H ₉) ₃	13 40
H ₂ NC ₆ H ₅	20	1:32	keine Reaktion	
α-H ₂ NC ₁₀ H ₇ (1-Naphthyl-NH ₂)	20	1:32	keine Reaktion	

a) Die Verbindung wurde erstmals von Schmutzler⁷⁾ durch Ligandenaustausch am Ni(CO)₄ dargestellt.

b) Mit zunehmender Reaktionsdauer Bildung von Ni{PF₂N(C₂H₅)₂}₄ (**6**); Komplex 5 erhält man rein bei kurzer Reaktionsdauer.

5) Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, *Angew. Chem.* **81**, 533 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 522 (1969).

6) Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes und K. Glinka, *Chem. Ber.* **101**, 3827 (1968); Th. Kruck, J. Waldmann, M. Höfler, G. Birkenhäger und Ch. Odenbrett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **402**, 16 (1973).

7) R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 415 (1964).

Die Reaktionen wurden entweder durch Vermischen der Reaktanden bei -190°C und anschließendes Auftauen oder durch Zutropfen des Amins zur ätherischen Lösung von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ durchgeführt.

Im Falle der sekundären Amine beginnt die Reaktion bei etwa 0°C , bei den primären Aminen jedoch schon bei -20°C und mit größerer Heftigkeit.

Die Reaktionsprodukte wurden chromatographisch bzw. durch Destillation gereinigt. Wie das Beispiel des Diäthylamins zeigt, können durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (Molverhältnis der Reaktanden, Temperatur) verschiedene F-Substitutionsgrade erreicht werden, die jedoch nie über 4 hinausgehen, d. h. eine zweite F-Substitution an einem PF_3 -Liganden wurde nicht beobachtet. Sekundäre Amine tauschen mit Ausnahme des Dimethylamins bei Raumtemperatur maximal 2 Fluoratome aus. Mit primären Aminen ist dagegen ein höherer F-Substitutionsgrad (3 und 4) zu erreichen.

Tetrakis[(dimethylamino)difluorphosphin]nickel(0) (**2**) ist auch aus aktiviertem Nickel und dem Liganden unter milden Bedingungen zugänglich⁸⁾. Wie unsere Untersuchungen ergaben, wird **2** auch aus käuflichem Nickelpulver im Autoklaven bei 250°C in Gegenwart katalytischer Mengen Jod in ca. 80proz. Ausbeute erhalten. Dies steht ganz im Gegensatz zu der analog durchgeführten Reaktion von Nickel mit (Diäthylamino)difluorphosphin, bei der man selbst bei sehr hohen Reaktionstemperaturen ($> 350^{\circ}\text{C}$) lediglich ein viskoses, jedoch nickelfreies Öl erhält.

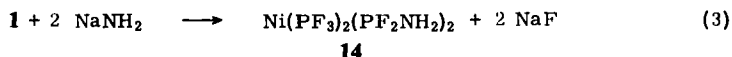
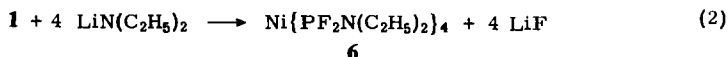
Aus Tab. 1 ist ersichtlich, daß sich primäre Amine — bis auf den höheren F-Substitutionsgrad — bei den Peripheriereaktionen wie sekundäre Amine verhalten. Eine Bildung von mehrkernigen oder gar polymeren Komplexen mit $-\text{PF}_2-\text{NR}-\text{PF}_2$ -Brücken, die durch eine intermolekulare Kondensationsreaktion der primär gebildeten Komplexe $\text{Ni}(\text{PF}_3)_{4-x}(\text{PF}_2\text{NHR})_x$ aufgrund der in diesem Fall ja noch vorhandenen N-H-Bindung stattfinden könnte, wurde nicht beobachtet.

Dies legt die Frage nahe, ob diese Indifferenz der PF_2NHR -Liganden nicht nur gegenüber komplex gebundenem PF_3 , sondern auch gegenüber reaktionsfreudigeren Molekeln besteht. Tatsächlich beobachtet man auch bei mehrstündigem Erhitzen von z. B. **13** mit Phosphortrichlorid keinerlei Reaktion. Dies ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs in diesen PF_2NHR -Liganden zur Bildung einer partiellen P-N-Doppelbindung herangezogen wird und damit für einen weiteren nucleophilen Angriff an einer PF_3 -Gruppe nicht mehr zur Verfügung steht.

Reaktionen mit Alkalimetallamiden

Um die Abhängigkeit des F-Substitutionsgrades von der Basenstärke des **1** angreifenden Agens zu prüfen, wurde auch die Reaktion von Alkalimetallamiden mit **1** untersucht. Die Verwendung von Lithiumdiäthylamid führt bei einem Molverhältnis von Amid/**1** wie 5:1 bereits bei Raumtemperatur zu einem vierfachen F/NR₂-Austausch gemäß (2).

⁸⁾ J. F. Nixon und M. D. Sexton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 275 (1968).



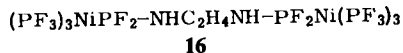
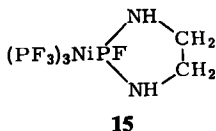
Wird dagegen Natriumamid im Überschuß mit **1** bei Raumtemperatur in Äther umgesetzt, so erhält man ein Substanzgemisch, aus dem sich Bis(aminodifluorphosphin)bis(trifluorphosphin)nickel(0) (**14**) gewinnen läßt (3).

Ebensowenig wie die mit primären Aminen dargestellten Komplexe **10**–**13** zeigt **14** irgendwelche Reaktionen mit PCl_3 oder Aldehyden. Der für eine so starke Base wie das Amid-Ion ungewöhnlich geringe F-Substitutionsgrad wird auf die im Vergleich zum Diäthylamid nur minimale Löslichkeit in Äther, d. h. die damit zwangsläufige heterogene Reaktionsführung, zurückgeführt.

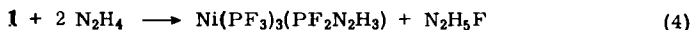
Reaktionen mit bifunktionellen Aminen

Unter der Annahme, daß pro PF_3 -Gruppe nur ein Fluoratom ausgetauscht wird, liegt in der Umsetzung von **1** mit Äthylendiamin ein potentiell 4×2 -funktionelles System vor. Um die damit verbundene Gefahr, ein untrennbares Produktgemisch zu erhalten, zu vermeiden, wurde die Reaktion nach dem *Ziegler*schen Verdünnungsprinzip in Pentan/Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Man erhält dabei ein farbloses Öl, das weder mit Acetylchlorid noch mit Benzoylchlorid/Pyridin reagiert. Dies deutet bereits darauf hin, daß beide Aminogruppen des Äthylendiamins an der Reaktion beteiligt waren.

Das Rohprodukt konnte in 2 Fraktionen destillativ aufgetrennt werden. Analyse und IR-Spektren der niedrigsiedenden Fraktion zeigen, daß es sich dabei um [Äthylendiamin-*N,N'*-(fluorophosphin)]tris(trifluorphosphin)nickel(0) (**15**) handelt. Die höher-siedende Fraktion besteht dagegen aus dem Zweikernkomplex μ -[Äthylendiamin-*N,N'*-bis(difluorphosphin)]-bis[tris(trifluorphosphin)nickel(0)] (**16**).



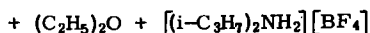
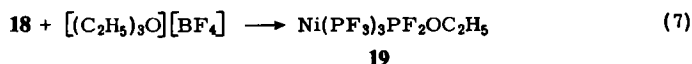
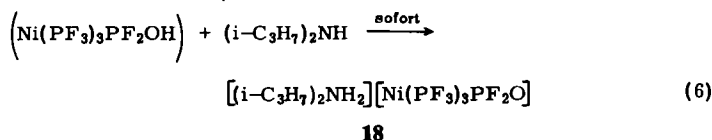
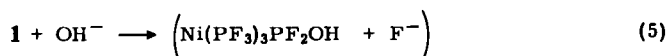
Setzt man einen Überschuß von **1** mit Hydrazin (Molverh. 1:0.9) in viel Äther bei Raumtemperatur um, so erhält man lange Nadeln. Diese gehen mit Acetaldehyd und PCl_3 eine heftige Reaktion ein, wodurch die Anwesenheit einer freien NH_2 -Gruppe bereits wahrscheinlich gemacht wird. Tatsächlich zeigt das Massenspektrum, daß reines [Difluor(hydrazino)phosphin]tris(trifluorphosphin)nickel(0) (**17**) gemäß (4) gebildet wurde.



Die vorstehend erwähnten Reaktionen mit PCl_3 und Acetaldehyd machen den Komplex **17** besonders interessant im Hinblick auf weitere Peripheriereaktionen vom elektrophilen Typ am Stickstoff des $\text{PF}_2\text{N}_2\text{H}_3$ -Liganden.

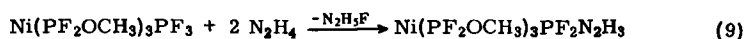
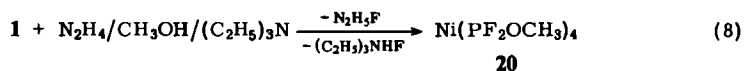
Reaktionen mit Aminen in protonischen Lösungsmitteln

Ausgehend von den beim Fluoraustausch mittels Hydroxid-Ionen erzielten Ergebnissen⁶⁾ war zu erwarten, daß sich die hierzu erforderliche OH^- -Konzentration auch mit Amin-Wasser-Mischungen einstellen läßt. Den meisten dieser Mischungen gegenüber verhält sich $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ inert; es sammelt sich in einer Schicht am Boden an und reagiert weder unter F/OH- noch unter F/NR₂-Austausch. Gibt man **1** aber zu Mischungen von Wasser mit Diisopropylamin, so fällt augenblicklich das zu erwartende farblose Diisopropylammonium-(difluorophosphito)tris(trifluorosphin)nickelat(0) (**18**) aus:



Anscheinend reicht also erst die bei diesem basischsten aller gebräuchlichen Amine ($\text{pK}_\text{B} = 1.95$) sich einstellende OH^- -Konzentration zum Fluoraustausch aus. Zur Identifizierung wurde das Salz **18** mit Triäthylxonium-tetrafluorborat in den bekannten⁶⁾ Äthoxydifluorophosphin-Komplex **19** übergeführt.

Will man *Hydrazin* homogen mit **1** umsetzen, so muß man — wegen der geringen Löslichkeit von N_2H_4 — in einem Methanol/Äther-Gemisch mit Triäthylamin als HF-Fänger arbeiten. Analysen und Spektren der bei dieser Reaktion (Gl. (8)) isolierten Verbindung zeigten, daß kein Hydrazinderivat von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ vorlag, sondern überraschenderweise Tetrakis(difluormethoxyphosphin)nickel(0) (**20**).



Dieses Ergebnis ist umso erstaunlicher, als in einem Triäthylamin/Methanol-Gemisch selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit **1** keine Reaktion erfolgt, obwohl Triäthylamin eine weitaus stärkere Base ist als Hydrazin.

Unter der Annahme, daß die Reihenfolge der pK_B -Werte auch in Methanol gültig ist, kann also mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß der erste Schritt des F/OCH₃-Austausches im Angriff des Alkoholat-Ions an der PF₃-Gruppe besteht. Die Konzentration solcher Alkoholat-Ionen wäre im System Hydrazin/Methanol (pK -Wert der Reaktion $N_2H_4 + CH_3OH \rightarrow N_2H_5^+ + CH_3O^-$ in der Größenordnung von ca. 6) wohl auch viel zu gering, um das sofortige Eintreten der Reaktion verständlich zu machen. Es muß deshalb angenommen werden, daß die Reaktion (8) durch einen nucleophilen Angriff des Hydrazins am PF₃-Liganden eingeleitet wird unter Bildung von Ni(PF₃)₃(PF₂N₂H₃), worauf sofort die Alkoholyse zur Difluormethoxyphosphin-Gruppe nachfolgt. Sollte sich dieser Mechanismus bestätigen, so würde dies auf eine bemerkenswerte F-Substitutionskraft des Hydrazins hinweisen, da im Ablauf der Reaktion letztlich auch der Schritt (9) auftreten sollte.

Mechanistische Aspekte

Die mechanistischen Aspekte der Reaktionen von Metalltrifluorphosphin-Komplexen mit O-Basen wurden bereits ausführlich diskutiert^{1,6}). Demnach erfolgt hier der F-Austausch über einen nucleophilen Angriff der Sauerstoffbase am Phosphoratom des PF₃-Liganden. Der Verlauf dieser Reaktionen (Angriffsort und F-Austauschgrad) hängt dabei wesentlich von der Elektronendichte am Phosphor ab. Daneben konnte z. T. auch eine Steuerung des F-Substitutionsgrades durch sterische Effekte nachgewiesen werden.

Tab. 2. Vergleich der Resultate aus den Peripheriereaktionen von Ni(PF₃)₄ (I) mit N-Basen und Äthylat

Base	Reaktionsprodukt	
C ₂ H ₅ O ⁻	Ni{PF(OC ₂ H ₅) ₂ } ₄ ¹⁾	(I)
NH(C ₂ H ₅) ₂	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₂ (4)	(II)
C ₆ H ₅ NH ₂	keine Reaktion	(III)
(C ₂ H ₅) ₂ N ⁻	Ni{PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ } ₄ (6)	(IV)
NH(n-C ₃ H ₇) ₂	Ni(PF ₃) ₂ {PF ₂ N(n-C ₃ H ₇) ₂ } ₂ (7)	(V)
NH ₂ -(n-C ₃ H ₇)	Ni(PF ₂ NH-n-C ₃ H ₇) ₄ (11)	(VI)
NH ₂ -(i-C ₃ H ₇)	Ni(PF ₂ NH-i-C ₃ H ₇) ₄ (12)	(VII)
NH(i-C ₃ H ₇) ₂	keine Reaktion	(VIII)

Die jetzt vorliegenden Ergebnisse erlauben nun, die Diskussion des Reaktionsmechanismus auch auf schwache Basen auszudehnen. Ein Vergleich der Reaktionen I, VI und III bzw. II und IV (vgl. Tab. 2) zeigt, daß bei etwa vergleichbarer Größe der angreifenden Agentien der Substitutionsgrad von deren Basizität bestimmt wird, wie dies für nucleophile Austauschreaktionen zu erwarten ist (erhöhter Austausch mit zunehmender Basenstärke). Die zweite, den F-Austauschgrad bestimmende Größe ist der sterische Faktor. Bei vergleichbaren Basizitäten der verwendeten Nucleophile wird er reaktionsbestimmend (vgl. Reaktionen I und IV sowie II, V, VI, VII und VIII; Tab. 2). Daß der F-Substitutionsgrad bei Reaktion IV kleiner ist als bei I könnte auch darauf zurückzuführen sein, daß die N(C₂H₅)₂-Gruppe als stärker basischer Partner die Phosphoratome der PF₂N(C₂H₅)₂-Liganden so deaktiviert,

daß ein weiterer nucleophiler Angriff bei ihnen im Gegensatz zu den $\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ -Gruppen nicht mehr stattfinden kann. Diesem Effekt wirkt jedoch die größere Nucleophilie des $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^-$ entgegen, so daß sich beide Einflüsse in etwa ausgleichen und nicht zu so auffälligen Unterschieden im F-Substitutionsgrad führen sollten.

Völlig klar ist jedoch das Austauschverhalten mit primären und sekundären Aminen, denn hier sind die Basizitätsunterschiede viel zu klein, um die unterschiedlichen F-Austauschgrade aufgrund elektronischer Beladungen auch nur annähernd erklären zu können. Überdies zeigt ein Molekülmodell, daß der Stickstoff einer Diisopropylamin-Molekel sich dem Phosphor einer PF_3 -Gruppe nicht mehr weit genug nähern kann, um eine Reaktion einzuleiten (Reaktion VIII). Das andere Extrem stellt die Umsetzung von $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ mit dem sterisch anspruchslosen NH_3 dar, bei der als Primärprodukt das nicht isolierbare $\text{Ni}\{\text{P}(\text{NH}_2)_3\}_4$ ⁹⁾ angenommen wird.

Die Bedeutung sterischer Faktoren wird weiterhin unterstrichen durch das auffallende Reaktionsverhalten des Äthylendiamins, das — im krassen Gegensatz zu den monofunktionellen Aminen — zwei Fluoratome ein und derselben PF_3 -Gruppe unter Ringschluß austauscht, obwohl im Hinblick auf die elektronische Beladung des bereits F-substituierten Phosphors der zweite Austauschschritt an einer der drei noch intakten PF_3 -Gruppen erfolgen sollte.

Vergleicht man nun zusammenfassend die Reaktionen der Metalltrifluorphosphin-Komplexe mit N- und O-Basen, so nimmt die sterische Kontrolle der Fluoraustauschreaktionen von OH- über OR-, NHR- zu NR_2 -Basen zu (in Abhängigkeit von der Größe und Sperrigkeit von R), während die Beeinflussung der Reaktionen durch elektronische Beladung abnimmt. Dieser Befund unterstützt die früher⁵⁾ getroffene Annahme des Vorliegens von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen, denn diese erfordern im Übergangszustand einen Hybridisierungswechsel am Phosphor von sp^3 zu sp^3d . Dies führt zu einer Aufweitung der Struktur und damit zu erhöhtem Platzbedarf des angegriffenen PF_3 - (bzw. des bereits teilsubstituierten PF_2R - und PFR_2 -) Liganden, der offensichtlich schon im Falle von $\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ nicht mehr ausreichend ist. Der mit einer Base erreichbare F-Substitutionsgrad wird somit bestimmt durch ihre Nucleophilie (Basizität) und Größe.

Über die umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen zu den vorliegenden präparativen Befunden wird nachstehend zusammenfassend berichtet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche (s. auch Tab. I) wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und mit N_2 gesättigt. Alle dargestellten Verbindungen mit Ausnahme von **18** sind in polaren und unpolaren org. Lösungsmitteln gut löslich, lediglich die Löslichkeit in Äthanol ist gering.

⁹⁾ F. Seel, K. Ballreich und R. Schmutzler, Chem. Ber. **94**, 1173 (1961).

Tetrakis[(dimethylamino)difluorphosphin]nickel(0) (2)

a) Aus $Ni(PF_3)_4$ (1): Zu 40.0 g (0.1 mol) **1**¹⁰⁾ werden unter Rühren bei $-40^\circ C$ aus einem mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter 100 g (2.2 mol) Dimethylamin getropft. Man läßt auf ca. $0^\circ C$ erwärmen und lockert das ausfallende Dimethylammoniumfluorid mehrfach mit dem Spatel auf. Anschließend hält man ca. 2 h bei Raumtemp. unter Rückfluß, wobei mit einem Trockeneiskühler gekühlt wird, läßt dann das Amin absieden und digeriert den Rückstand dreimal mit je 200 ml Äther. Die vereinigten Ätherextrakte werden eingengt und die ausfallenden hellgelben Kristalle zweimal aus heißem Pentan umkristallisiert. Ausb. 44 g (87%), Schmp. $103-104^\circ C$.

b) Aus elementarem Nickel: 11.7 g (0.29 mol) käufliches Nickelpulver und 1 g Jod werden vermischt und im Rotierautoklaven bei $200^\circ C$ 12 h mit 22.6 g (0.2 mol) $PF_2N(CH_3)_2$ umgesetzt. Man nimmt in Pentan auf und filtriert vom überschüss. Nickel ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die hellgelben luftstabilen Kristalle bei 103 bis $104^\circ C$. Ausb. 15 g (60%). Keine Reaktion beim Erhitzen mit NH_3/H_2O_2 .

$Ni_8H_{24}F_8N_4P_4$ (510.9) Ber. Ni 11.49 C 18.80 H 4.74 N 10.97
Gef. Ni 11.3 C 19.3 H 4.9 N 10.8
Mol.-Masse 511 (massenspektrometr.)

[(Diäthylamino)difluorphosphin]tris(trifluorphosphin)nickel(0) (3): Unter Eiskühlung tropft man zu 52.0 g (0.13 mol) **1** in 100 ml Äther eine Lösung von 16.0 g (0.22 mol) Diäthylamin in 50 ml Äther, rührt 3 h im Eisbad nach, dekantiert die gesättigte Lösung des Ammoniumsalzes, wäscht den öligen Rückstand zweimal mit Äther und engt die Ätherextrakte i. Vak. ein. Die erhaltene hell-rotbraune Flüssigkeit (Rohausb. 90%) wird über eine kurze Kolonne destilliert, Sdp. $67.2-68.2^\circ C/12$ Torr, Ausb. 41.5 g (80%). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

$Ni_4H_{10}F_{11}NP_4$ (463.7) Ber. Ni 12.66 C 10.36 H 2.17 N 3.02
Gef. Ni 12.3 C 11.1 H 2.7 N 3.1
Mol.-Masse 464 (massenspektrometr.)

Bis[(diäthylamino)difluorphosphin]bis(trifluorphosphin)nickel(0) (4): Zu 75.0 g (0.18 mol) **1** in 80 ml Pentan werden unter Kühlen mit flüssiger Luft 67.0 g (0.92 mol) Diäthylamin in 80 ml Pentan gegeben. Man läßt dann langsam auf $0^\circ C$ erwärmen. Bei dieser Temp. ist die Reaktion innerhalb 1 h beendet, das Reaktionsgemisch wird dabei zunehmend pastöser. Man filtriert ab, wäscht mehrmals mit 50 ml Pentan nach und entfernt i. Wasserstrahlvak. das Lösungsmittel. Rohausb. 86 g. Bei $110^\circ C$ Badtemp. wird über eine kurze Kolonne i. Hochvak. fraktioniert. Die Fraktion zwischen 50 und $77^\circ C$ wird erneut fraktioniert. Die Hauptmenge geht dabei zwischen $76-77^\circ C/0.5$ Torr als klare, farblose Flüssigkeit über. Ausb. 61 g (65%).

$Ni_8H_{20}F_{10}N_2P_4$ (516.9) Ber. Ni 11.35 C 18.58 H 3.90 N 5.42
Gef. Ni 11.6 C 19.6 H 4.3 N 5.4
Mol.-Masse 517 (massenspektrometr.)

Tris[(diäthylamino)difluorphosphin](trifluorphosphin)nickel(0) (5): 50.0 g (0.68 mol) Diäthylamin werden wie vorstehend mit 10.0 g (0.02 mol) **1** umgesetzt. Nach Auftauen der Mischung wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt ($55^\circ C$). Nach Abziehen des überschüss. Amins und Chromatographieren mit Pentan an Silicagel (1 m \times 2–3 cm) erhält man ein farbloses, klares, nicht destillierbares Öl. Ausb. 12 g (86%).

$Ni_{12}H_{30}F_9N_3P_4$ (570.0) Ber. Ni 10.3 C 25.28 H 5.31 N 7.37
Gef. Ni 10.8 C 24.0 H 5.1 N 6.8
Mol.-Masse 570 (massenspektrometr.)

¹⁰⁾ Th. Kruck, K. Baur und W. Lang, Chem. Ber. **101**, 138 (1968).

Bis[(dipropylamino)difluorphosphin]bis(trifluorphosphin)nickel(0) (7): Zu 35.0 g (0.35 mol) mit flüssiger Luft gekühltem Dipropylamin werden 10.0 g (0.02 mol) **1** hinzugefügt. Man bringt das Gemisch auf Eisbadtemp., rührt nach dem Auftauen noch 30 min bei Raumtemp., filtriert ab und zieht das überschüss. Amin bei Raumtemp. ab. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird über eine Silicagelsäule (1 m × 2–3 cm) mit Pentan chromatographiert. Klares, farbloses, nicht destillierbares, viskoses Öl. Ausb. 13 g (93%).

NiC₁₂H₂₈F₁₀N₂P₄ (573.0) Ber. Ni 10.25 C 25.15 H 4.93 N 4.89

Gef. Ni 10.4 C 25.5 H 5.1 N 4.9

Mol.-Masse 573 (massenspektrometr.)

Bis[(dibutylamino)difluorphosphin]bis(trifluorphosphin)nickel(0) (8): 40.0 g (0.31 mol) Dibutylamin werden mit 10.0 g (0.02 mol) **1** wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Klares, farbloses, nicht destillierbares, viskoses Öl, Ausb. 13 g (85%).

NiC₁₆H₃₆F₁₀N₂P₄ (629.1) Ber. Ni 9.33 C 30.55 H 5.77 N 4.45

Gef. Ni 9.2 C 31.8 H 6.0 N 4.5

Mol.-Masse 629 (massenspektrometr.)

Tris(difluorpiperidinophosphin)(trifluorphosphin)nickel(0) (9): Man tropft zu 10.0 g (0.02 mol) **1** unter Eiskühlung 30.0 g (0.35 mol) Piperidin, rührt 12 h bei Raumtemp., zieht das überschüss. Piperidin ab, extrahiert den weißen Rückstand mehrfach mit viel Pentan (insgesamt ca. 400 ml), engt die vereinigten Extrakte ein und chromatographiert das farblose Öl mit Pentan an Silicagel (Säule 1 m × 2–3 cm). Das zunächst ausfallende farblose Öl beläßt man mehrere Tage i. Hochvak., wobei sich farblose Kristalle bilden. Ausb. 6.2 g (42%), Schmp. 45°C.

NiC₁₅H₃₀F₉N₃P₄ (606.0) Ber. Ni 9.69 C 29.73 H 4.99 N 6.93

Gef. Ni 9.3 C 30.2 H 5.1 N 6.8

Mol.-Masse 606 (massenspektrometr.)

Bis(aminodifluorphosphin)bis(trifluorphosphin)nickel(0) (14): Zu einer Aufschlammung von 15.0 g (0.38 mol) käuflichem Natriumamid in 80 ml Äther tropft man unter Eis/Kochsalz-Kühlung 10.0 g (0.02 mol) **1** in 50 ml Äther. Man rührt mehrere h bei Raumtemp. nach, bis die leichte Erwärmung des Reaktionsgemisches wieder abklingt. Nach Abfiltrieren und Einengen hinterbleiben 8 g eines tiefblauen Öls, aus dem durch mehrstdg. Überkondensieren bei Raumtemp. in eine mit flüssiger Luft gekühlten Falle eine farblose, leicht bewegliche, luftstabile Flüssigkeit gewonnen wird. Diese destilliert man über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne mit Dephlegmator, Sdp. 46.5°C/0.8 Torr, Ausb. 4.0 g (40%).

NiH₄F₁₀N₂P₄ (404.7) Ber. Ni 14.51 H 1.00 N 6.92

Gef. Ni 14.7 H 1.2 N 6.9 Mol.-Masse 405 (massenspektrometr.)

[Difluor(propylamino)phosphin]tris(trifluorphosphin)nickel(0) (10): Zu 26.0 g (0.06 mol) **1** in 100 ml Äther tropft man bei 0°C 6.5 g (0.11 mol) n-Propylamin in 60 ml Äther. Es fällt zunächst rein weißes Ammoniumsalz aus, das sich aber bei 12stdg. Nachrühren bei Raumtemp. wieder auflöst. Man engt die gelbe Reaktionslösung i. Wasserstrahlvak. ein, digeriert den Rückstand mit Äther, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand i. Vak., wobei man die Fraktion zwischen 42–46°C/5 Torr auffängt. Erneute Fraktionierung über eine kurze Kolonne mit Dephlegmator – wobei die Hauptmenge bei 56.5°C/12 Torr übergeht – liefert eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Ausb. 17.6 g (80%).

NiC₃H₈F₁₁NP₄ (449.7) Ber. Ni 13.06 C 8.01 H 1.79 N 3.11

Gef. Ni 13.3 C 7.8 H 1.4 N 3.1

Mol.-Masse 450 (massenspektrometr.)

Tetrakis[(diäthylamino)difluorphosphin]nickel(0) (**6**): Die Lösung von Lithiumdiäthylamid in Äther wurde nach Ziegler¹¹⁾ bereitet. Der Äther wurde abgedampft, der zurückbleibende braune Brei wiederholt mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Von dem so erhaltenen gelben Pulver wiegt man unter peinlichstem Luftausschluß 16.0 g (0.2 mol) in ein Schlenkrohr ein und schlämmt in 80 ml Äther auf. Unter Eis/Kochsalz-Kühlung tropft man hierzu eine Lösung von 10.0 g (0.02 mol) **1** in 50 ml Äther und läßt auf Raumtemp. auftauen. Eine dabei auftretende braunschwarze Färbung ist unwesentlich. Nach Abfiltrieren und Nachwaschen dampft man den Hauptteil des Äthers ab, gibt 10–20 ml Pentan hinzu und chromatographiert über SiO₂ mit Pentan (Säule 1 m × 2–3 cm). Die ersten Fraktionen können noch mit Dihydronaphthalin aus der Amidherstellung verunreinigt sein. Die nachfolgenden Fraktionen liefern reine, farblose, luftstabile Kristalle, die aus Petroläther umkristallisiert werden können. Ausb. 11 g (73 %). Keine Reaktion beim Erhitzen mit NH₃/H₂O₂.

NiC₁₆H₄₀F₈N₄P₄ (623.1) Ber. Ni 9.42 C 30.84 H 6.47 N 8.99
Gef. Ni 9.8 C 31.2 H 6.7 N 9.0
Mol.-Masse 623 (massenspektrometr.)

Tetrakis[difluor(propylamino)phosphin]nickel(0) (**11**): Man gibt zu 25.5 g (0.06 mol) **1** unter Kühlen mit flüssiger Luft 118.0 g (2 mol) n-Propylamin und taut auf. Die Reaktion setzt bei 0°C unter Ausflockung von Ammoniumsalz ein. Man führt sie unter Eiskühlung zu Ende und schüttelt die entstehende pastöse Masse 15 h in einer Schüttelente. Nach Abziehen des überschüss. Amins und Aufnehmen des Rückstandes in 150 ml Äther wird abfiltriert und mit viel Äther (ca. 300 ml) nachgewaschen. Zieht man den Äther ab, so hinterbleibt ein farbloses, nicht destillierbares und nicht kristallisierbares Öl, das sich bereits mit Spuren von Luft intensiv grün färbt. Das Öl wird über Silicagel mit Pentan chromatographiert (Säule 1 m × 2–3 cm), wobei erhebliche Zers. eintritt. Die ersten 100 ml Eluat werden verworfen, der Hauptteil des Produktes befindet sich in den nächsten 150 ml. Farblose Flüssigkeit, die unterhalb 0°C stark viskos wird. Ausb. 11 g (33 %).

NiC₁₂H₃₂F₈N₄P₄ (567.0) Ber. Ni 10.35 C 25.42 H 5.69 N 9.88
Gef. Ni 10.1 C 24.1 H 6.7 N 9.9
Mol.-Masse 567 (massenspektrometr.)

Tetrakis[difluor(isopropylamino)phosphin]nickel(0) (**12**): Darstellung wie bei **11**. Aus 10.0 g (0.02 mol) **1** und 59.0 g (1 mol) Isopropylamin gewinnt man nach dem Chromatographieren 5.6 g (40 %) farblose, klare, viskose Flüssigkeit.

NiC₁₂H₃₂F₈N₄P₄ (567.0) Ber. Ni 10.35 C 25.42 H 5.69 N 9.88
Gef. Ni 10.3 C 24.6 H 5.9 N 9.9
Mol.-Masse 567 (massenspektrometr.)

Tris[(*tert*-butylamino)difluorphosphin](trifluorphosphin)nickel(0) (**13**): 10.0 g (0.02 mol) **1** und 73.0 g (1 mol) *tert*-Butylamin werden analog zu **11** und **12** umgesetzt. Nach dem Chromatographieren erhält man 6 g (40 %) farblose Kristalle, die sich an der Luft gelb färben.

NiC₁₂H₃₀F₉N₃P₄ (570.0) Ber. Ni 10.30
Gef. Ni 9.6 Mol.-Masse 569 (massenspektrometr.)

[Äthylendiamin-*N,N'*-(fluorphosphin)]tris(trifluorphosphin)nickel(0) (**15**): Zu einem Gemisch aus 650 ml Pentan und 50 ml THF werden unter gutem Rühren innerhalb von 5–6 h aus zwei Tropftrichtern bei 0°C synchron 35.0 g (0.09 mol) **1** in 200 ml Pentan und 5.12 g (0.09 mol) Äthylendiamin, gelöst in einem Gemisch aus 180 ml Pentan und 20 ml THF, getropft. Anschließend rührt man noch mehrere h bei Raumtemp. nach, läßt 15 h stehen

¹¹⁾ K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. **511**, 64 (1934).

und dekantiert vom Ammoniumsalz. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 23.8 g eines farblosen Öls, das man grob fraktioniert (Fraktion I und II). **15** befindet sich in Fraktion I (33—51°C/10⁻³ Torr). Durch erneute Fraktionierung über eine kurze Kolonne mit Dephlegmator gewinnt man hieraus das Produkt als farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit. Ausb. 5.0 g (15%, bez. auf **1**).

$\text{NiC}_2\text{H}_6\text{F}_{10}\text{N}_2\text{P}_4$ (430.7) Ber. Ni 13.63 C 5.57 H 1.40 N 6.50
Gef. Ni 14.0 C 5.1 H 2.30 N 6.70
Mol.-Masse 431 (massenspektrometr.)

$\mu[\text{Äthylendiamin-}N,N'\text{-bis(difluorosphin)}]\text{-bis[tris(trifluorosphin)nickel(0)]}$ (**16**): Fraktion II (91—95°C/10⁻² Torr) aus der Darstellung von **15** wird über einen Dephlegmator erneut fraktioniert, wobei man die Fraktion zwischen 92—93°C/10⁻² Torr auffängt. Die farblosen Kristalle werden aus heißem Petroläther umkristallisiert. Ausb. 6.0 g (10%, bez. auf **1**).

$\text{Ni}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_{22}\text{N}_2\text{P}_8$ (841.3) Ber. Ni 13.96 C 2.86 H 0.72 N 3.33
Gef. Ni 13.8 C 3.3 H 1.1 N 3.33
Mol.-Masse 840 (massenspektrometr.)

$[\text{Difluor(hydrazino)osphin}]\text{tris(trifluorosphin)nickel(0)}$ (**17**): In einem auf der Schüttelmaschine befestigten Schlenkrohr werden 41.0 g (0.1 mol) **1** in 200 ml Äther gelöst und mit flüssiger Luft gekühlt. Man gibt vorsichtig 2.9 g (0.09 mol) wasserfreies Hydrazin hinzu und taut unter intensivem Schütteln langsam auf. Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemp. erreicht hat, wird das Lösungsmittel über einen auf -10°C gekühlten Rückflußkühler abgezogen. Es hinterbleibt eine farblose, trübe Flüssigkeit, die in eine Sublimationsapparatur übergeführt wird. Im Ölpumpenvak. kristallisieren an dem auf -30°C gekühlten Finger lange, farblose Nadeln. Ausb. 4.0 g (20%, bez. auf Hydrazin), Schmp. 31°C. Identifizierung anhand des Massenspektrums.

$\text{NiH}_3\text{F}_{11}\text{N}_2\text{P}_4$ (422.7) Ber. Ni 13.89
Gef. Ni 14.1 Mol.-Masse 423 (massenspektrometr.)

Diisopropylammonium-(difluorosphito)tris(trifluorosphin)nickelat(0) (**18**): Zu 50 ml einer gesätt. wäbr. Diisopropylamin-Lösung tropft man unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 2 min 5.0 g (12 mmol) **1**. Man neutralisiert sofort mit verd. Schwefelsäure, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser sulfatfrei und trocknet i. Hochvak. Ausb. 5.0 g (80%). Die Charakterisierung erfolgte durch Überführung in das Äthoxydifluorosphin-Derivat **19**.

(Äthoxydifluorosphin)tris(trifluorosphin)nickel(0) (**19**): In eine Suspension von 3.8 g (0.02 mol) Triäthylxonium-tetrafluorborat in 50 ml Äther werden bei Raumtemp. 5.4 g (0.01 mol) **18** eingetragen. Die weitere Verarbeitung erfolgt nach der früher gegebenen Vorschrift⁶⁾. Eigenschaften und Spektren der Verbindungen sind identisch.

Tetrakis(difluormethoxyosphin)nickel(0) (**20**): 24.6 g (0.06 mol) **1** werden unter Rühren zu einem Gemisch aus Äther, Methanol (mind. 15.4 g, entspr. 0.48 mol), Triäthylamin und wasserfreiem Hydrazin (Gew.-Verh. 70:30:20:2) getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemp. nach, filtriert vom Ammoniumsalz ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Anschließend wird über eine kurze Kolonne mit Dephlegmator fraktioniert, wobei man die farblose Fraktion zwischen 72.5—73.5°C/0.2 Torr auffängt. Ausb. 9.2 g (30%, bez. auf **1**), Schmp. 18°C.

$\text{NiC}_4\text{H}_{12}\text{F}_8\text{O}_4\text{P}_4$ (458.7) Ber. Ni 12.80 C 10.47 H 2.64
Gef. Ni 12.3 C 11.4 H 2.83
Mol.-Masse 459 (massenspektrometr.)