

Alkyl- und Arylfluorosphine als Liganden in Übergangsmetallkomplexen mit Metallen in positiver Oxidationsstufe, II¹⁾

Penta- und hexakoordinierte Komplexe des Difluorphenylphosphins mit Kobalt- und Nickelhalogeniden

Othmar Stelzer

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, D-3300 Braunschweig, Pockelsstr. 4

Eingegangen am 18. Februar 1974

Difluorphenylphosphin bildet mit Nickel(II)- und Kobalt(II)-bromid und -jodid pentakoordinierte Komplexe des Typs $\text{MX}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{X} = \text{Br}, \text{J}$). Durch Redoxdisproportionierung von Co^{II} werden bei Einwirkung von Difluorphenylphosphin auf Kobalt(II)-chlorid die Komplexe $\text{Co}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_4$ und $\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ gebildet. Die analogen Bromkomplexe erhält man durch Reaktion von überschüssigem $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ mit Kobalt(II)-bromid. Die Struktur der Komplexe wird anhand ihrer ¹⁹F-NMR-, UV- und IR-Spektren diskutiert.

Alkyl- and Arylfluorophosphines as Ligands in Transition Metal Complexes with Metals in the Positive Oxidation State, II¹⁾

Penta- and Hexacoordinated Complexes of Difluorophenylphosphine with Cobalt and Nickel Halides

Difluorophenylphosphine forms stable complexes of the type $\text{MX}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (where $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ and $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) with nickel(II) and cobalt(II) bromide and iodide. The complexes $\text{Co}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_4$ and $\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ are formed in a redox disproportionation in the reaction of cobalt(II) chloride and difluorophenylphosphine. The analogous bromo complexes are obtained by reaction between cobalt(II) bromide and excess difluorophenylphosphine. The structures of the complexes are discussed on the basis of their ¹⁹F n.m.r., u.v., and i.r. spectra.

Halogenphosphine $\text{R}_{3-n}\text{PX}_n$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, n = 1, 2, 3$) reagieren bevorzugt mit denjenigen Schwermetallatomen oder -ionen, die nach *Pearson*²⁾ als weiche Säuren bezeichnet werden. Die bisher in der Literatur beschriebenen Übergangsmetallkomplexe der Fluorosphine³⁾, die in erster Linie Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe 0 und + 1 enthalten, scheinen dies zu bestätigen.

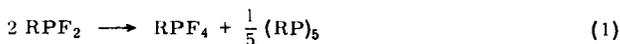
Nach der Synthese einiger Komplexe des Di-*tert*-butylfluorosphins mit Nickel(II)- und Kobalt(II)-halogeniden war es daher interessant, die Ligandeneigenschaften von Difluorosphinen, RPF_2 , gegenüber Metallen in der Oxidationsstufe + 2 oder + 3 zu studieren.

¹⁾ I. Mittel.: O. Stelzer und E. Unger, J. C. S. Dalton **1973**, 1783.

²⁾ R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963); Science **151**, 172 (1966).

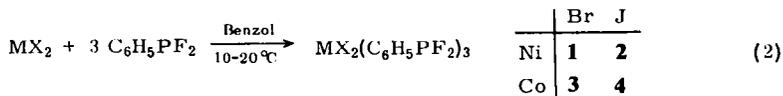
³⁾ J. F. Nixon, Advan. Inorg. Chem. Radiochem. **31**, 363 (1970); Endeavour **32**, 19 (1973).

Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde das Difluorphenylphosphin⁴⁾ verwendet, da es synthetisch gut zugänglich und relativ stabil in bezug auf die für Alkyl- und Aryldifluorosphine typische Redoxdisproportionierung⁵⁾ ist:



Darstellung von pentakoordinierten Komplexen des Typs $\text{MX}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$

1. Difluorphenylphosphin reagiert rasch mit überschüssigen wasserfreien Halogeniden NiX_2 und CoX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) in benzolischer Suspension unter Bildung von intensiv gefärbten Komplexen der oben angegebenen Zusammensetzung:

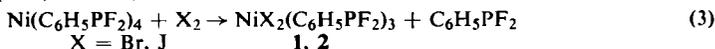


Nickel(II)-chlorid reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Difluorphenylphosphin nicht, wohl aber mit Di-*tert*-butylfluorosphin¹⁾. Hierfür dürfte die im Vergleich zum Nickelbromid und -jodid höhere Gitterenergie⁶⁾ des Nickelchlorids sowie die geringere Basizität des Difluorphenylphosphins verantwortlich sein. Als ein Maß für die Basizität (oder besser die σ -Donorfähigkeit) des Phosphinliganden kann die aus den Photoelektronenspektren zu entnehmende vertikale Ionisierungsenergie für das „freie Elektronenpaar“ am Phosphoratom dienen. Man findet dabei generell, daß diese Ionisierungsenergien für Difluorosphine RPF_2 um etwa 1 eV höher⁷⁾ als für die entsprechenden Monofluorosphine R_2PF sind⁷⁾.

Nowlin und *Cohn*⁸⁾ erhielten durch Umsetzung von (Dimethylamino)difluorosphin mit Kobalt(II)-halogeniden Komplexe des Typs $\text{CoX}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2\}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$). Die Bromverbindung $\text{CoBr}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2\}_3$ ist bei Raumtemperatur nur in Anwesenheit von überschüssigem $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$ stabil.

Die Komplexe **1**, **2** sind rotviolett, **3**, **4** grün bzw. grünbraun. Sie sind kristallin und unterliegen an der Luft langsam der Hydrolyse. Lösungen in Dichlormethan leiten den elektrischen Strom nicht.

2, **1** und **2** erhält man in guten Ausbeuten auch durch Oxidation von Tetrakis(difluorphenylphosphin)nickel(0)⁴⁾ mit Brom oder Jod in Dichlormethan:



Die Oxidation von Phosphinkomplexen des nullwertigen Nickels wurde zuerst von *Reppe* und *Schweckendiek*⁹⁾ am Beispiel von $\text{Ni}(\text{CO})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ durchgeführt, die zu $\text{Br}_2\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ führt. Die Oxidation von Dicarbonylbis(trimethylphosphin)-nickel(0) mit Jod ergibt den pentakoordinierten Komplex $\text{NiJ}_2(\text{CO})[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹⁰⁾.

⁴⁾ R. Schmutzler, Chem. Ber. **98**, 552 (1965).

⁵⁾ V. N. Kulakova, Yu. M. Zinovev und L. Z. Soborovskii, Zh. Obschh. Khim. **29**, 3957 (1959) [C. A. **54**, 20846e (1960)].

⁶⁾ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 57, Nickel, Teil B — Lfg. 2, S. 542ff.

⁷⁾ M. F. Lappert, B. Pedley, B. T. Wilkins, E. Unger und O. Stelzer, J. C. S. Dalton, in Vorbereitung.

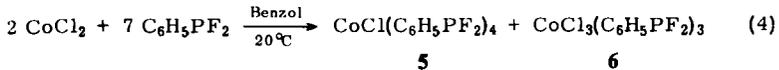
⁸⁾ T. Nowlin und K. Cohn, Inorg. Chem. **10**, 2801 (1971).

⁹⁾ W. Reppe und W. J. Schweckendiek, Liebigs Ann. Chem. **560**, 104 (1948).

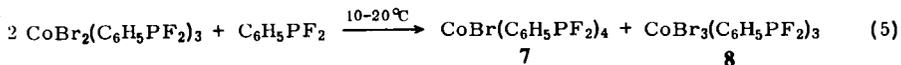
¹⁰⁾ M. Pankowski und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **35**, 397 (1972).

Darstellung von penta- und hexakoordinierten Komplexen des Typs $\text{CoX}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_4$ bzw. $\text{CoX}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$

Difluorphenylphosphin reagiert mit wasserfreiem Kobalt(II)-chlorid in benzolischer Suspension exotherm unter Bildung einer intensiv roten Lösung und eines orange-roten Niederschlags. Durch Redoxdisproportionierung von Co^{II} unter dem Einfluß des Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ werden die Komplexe **5** und **6** von Kobalt in der Oxidationsstufe + 1 und + 3 gebildet.

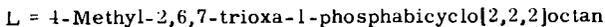
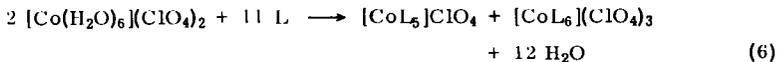


Im Falle von CoCl_2 ist es nicht möglich, den Komplex mit pentakoordiniertem Kobaltatom, $\text{CoCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$, zu isolieren. Man beobachtet bereits unter den milden Bedingungen der Synthese der analogen Bromverbindung $\text{CoBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ Redoxdisproportionierung. Wird der Komplex $\text{CoBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ in Benzol oder Dichlormethan mit Difluorphenylphosphin umgesetzt oder läßt man Kobalt(II)-bromid mit überschüssigem Difluorphenylphosphin reagieren, so bilden sich in langsam verlaufener Reaktion die Produkte der Redoxdisproportionierung **7** und **8**.



Difluorphenylphosphin verhält sich damit gegenüber Kobalt(II)-bromid und -chlorid als Ligand wesentlich anders als das von *Nowlin* und *Cohn*⁸⁾ untersuchte (Dimethylamino)difluorphosphin.

Redoxdisproportionierung von Co^{II} unter dem Einfluß von Verbindungen des dreiwertigen Phosphors wurde bisher nur für wenige Phosphite beobachtet, wobei allerdings stets ionische Produkte gebildet wurden^{11,12,13)}, z. B. nach



Die Verbindungen **5**–**8** leiten in Dichlormethan den elektrischen Strom nicht. Die molaren Leitfähigkeiten der etwa 10^{-2} M Lösungen liegen bei etwa 10^{-4} [$\Omega^{-1} \text{cm}^2$]. Die Komplexe **5** und **7** sind in allen inerten organischen Lösungsmitteln hervorragend löslich, während **6** und **8** nur sehr wenig löslich sind. **5** und **7** werden an der Luft rasch zersetzt, **6** und **8** sind dagegen völlig stabil. Die Zusammensetzung der Kristalle (bei -30°C aus Dichlormethan/Toluol) entspricht der Formel $\text{CoX}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Im Massenspektrum von **6** und **8** findet man bei m/e 92 den für Toluol zu erwartenden Peak bereits bei Erhitzen der Proben auf 80°C . Die Flüchtigkeit der Verbindun-

11) *T. J. Huttemann, B. M. Foxman, C. R. Sperati* und *J. G. Verkade*, *Inorg. Chem.* **4**, 950 (1965).

12) *J. G. Verkade* und *T. S. Piper*, *Inorg. Chem.* **2**, 944 (1963).

13) *K. J. Coskran, T. J. Huttemann* und *J. G. Verkade*, *Amer. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.* **62**, 590 (1966).

gen 1–8 ist selbst bei 300°C zu gering für die Aufnahme von Massenspektren. Beginnend ab etwa 150°C Probeneinlaßtemperatur erscheint bei m/e 146 der dem Difluorphenylphosphin entsprechende Peak und dessen Bruchstücke bei m/e 127 ($C_6H_5PF^+$), 108 ($C_6H_5P^+$), 107 ($C_6H_4P^+$) und 77 ($C_6H_5^+$).

Besonders bemerkenswert sind die Komplexe 6 und 8, in denen Fluorphosphinliganden erstmals an ein Übergangsmetall der Oxidationszahl + 3 koordiniert sind. Die relativ hohe thermische Stabilität wirft die Frage nach deren Ursache auf. (d_π - d_π)-Wechselwirkungen zwischen Metall und Phosphoratom im Sinne einer π -Rückbindung^{3,14,15} dürften hier wohl aufgrund der dreifach positiven Ladung und der Stabilisierung der d-Elektronen am Metall durch das Feld der sechs Liganden kaum eine Rolle spielen. Die Stärke der Übergangsmetall-Phosphor-Bindung scheint in erster Linie durch die Metall-Phosphor- σ -Bindung und die Stabilisierung bzw. Destabilisierung der nichtbindenden d-Elektronen am Metall bestimmt zu werden. Die Stärke der Metall-Phosphor- σ -Bindung sollte mit wachsender Oxidationsstufe des Metalls zunehmen. Neben den unterschiedlichen Koordinationszahlen erklären diese beiden Faktoren die relativ hohe Stabilität der Verbindungen 6 und 8 im Vergleich zu den pentakoordinierten Komplexen $CoX_2(C_6H_5PF_2)_3$ (3 und 4) mit niedriger Oxidationsstufe des Metalls und geringerer Ligandenfeldstabilisierungsenergie^{16,17}.

Es ist damit auch verständlich, daß Komplexe des Typs $CoX_2(C_6H_5PF_2)_4$ gegenüber 6 und 8 erheblich weniger stabil sind. Hexakoordinierte Komplexe dieses Typs ließen sich als Zwischenstufe der Redoxdisproportionierungen (4) und (5) weder isolieren noch spektroskopisch nachweisen.

NMR-Spektren und Struktur der Komplexe

Tris(difluorphenylphosphin)nickel(II)-halogenide (1 und 2)

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von 1 bzw. 2 in Dichlormethan erscheint bei Raumtemperatur jeweils ein Dublett von etwa 50 Hz Halbwertsbreite für die Dublettlinien (Verschiebungen und Kopplungskonstanten s. Tab. 1). Beim Zusatz von freiem Liganden, Difluorphenylphosphin, ist eine starke Verbreiterung der Dublettlinien zu beobachten. Gleichzeitig ändert sich deren chemische Verschiebung. Beim Abkühlen auf ca. $-20^\circ C$ werden die Linien wieder schärfer, und man beobachtet bei $\delta_F = 91.8$ ppm zusätzlich das Dublett des Liganden $C_6H_5PF_2$ mit $J_{PF} = 1164$ Hz (Tab. 1). Dieser Vorgang ist reversibel. Bei $-30^\circ C$ weist das bei $\delta_F = 66$ ppm liegende Dublett von 1 Feinstruktur auf. Für Lösungen von 2 mit Difluorphenylphosphin beobachtet man schon bei $0^\circ C$ eine entsprechende Feinstruktur an dem Dublett bei $\delta_F = 60.6$ ppm. Auch in reinen Lösungen von 1 und 2 werden ab etwa -30 bzw. $0^\circ C$ die Feinstrukturen beobachtet.

¹⁴ J. G. Verkade, *Coord. Chem. Rev.* **9**, 1 (1972).

¹⁵ F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Kap. 27, Wiley, New York 1968.

¹⁶ J. S. Wood, *Progress in Inorganic Chemistry* **16**, 227, 334 (1972), Herausg. S. J. Lippard, John Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972; P. L. Orioli, *Coord. Chem. Rev.* **6**, 285 (1971).

¹⁷ H. L. Schäfer und G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, S. 329ff., Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/M. 1967.

Tab. 1. NMR-Spektren der Verbindungen 1–8 in Dichlormethanlösung

Verbindung	Temp. (°C)	^{19}F -NMR δ_{F} (ppm)	$J_{\text{PF}^{\text{a}}}$ (Hz)	^{31}P -NMR δ_{P} (ppm)	$J_{\text{PF}^{\text{a}}}$ (Hz)
$\text{NiBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (1)	25	64.0	1183	–180.6	1180
	–20	64.0	1111		
1 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ -Zusatz	25	86.7	1160	–201	1166
	–10	66.0	1120		
		91.8	1164		
$\text{NiI}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (2)	30	60.3	1130	–190.3	1126
	0	60.5	1105		
2 mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ -Zusatz	32	64.0	1170	–206.5	1165
	0	60.6	1107		
		91.9	1163		
$\text{CoBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (3)	20	49.0	1118		
$\text{CoI}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (4)	20	48.0	1122		
$\text{CoCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_4$ (5)	20	49.9	1099	–208	1136
$\text{CoCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (6)	20	51.4	1150		
$\text{CoBr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_4$ (7)	20	48.0	1092	–211.2	1119
$\text{CoBr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (8)	28	47.8	1147		

^{a)} Als J_{PF} ist der Abstand der jeweils intensivsten Linien der Dubletts angegeben.

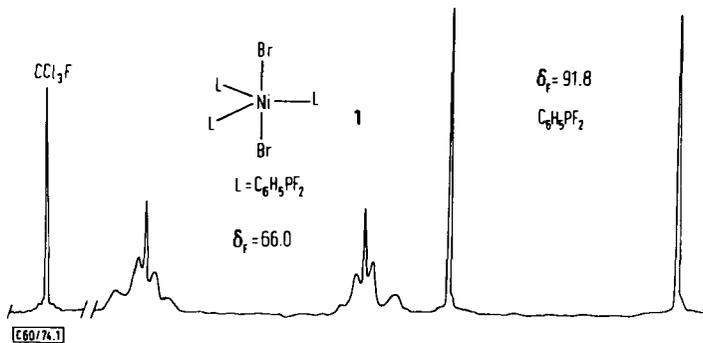


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von 1 in Dichlormethan bei -30°C unter Zusatz von Difluorphenylphosphin

Offensichtlich spielt sich bei Raumtemperatur ein rascher intermolekularer Ligandenaustausch ab, der durch Zusatz von freiem Liganden beschleunigt wird. Die Komplexe 1 und 2 unterliegen in verdünnter Lösung der Dissoziation, die über mehrere Zwischenstufen bis zur Ausfällung von Nickelhalogenid (aus sehr verdünnten Lösungen etwa 10^{-5} bis 10^{-6} M) verläuft. Die Bildung hexakoordinierter paramagnetischer Spezies, etwa $\text{NiX}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_4$ in nennenswerter Konzentration bei Zusatz von Ligand kann aufgrund der Ergebnisse der magnetischen Messungen an diesen Lösungen ausgeschlossen werden (siehe magnetische Messungen).

Da für **1** und **2** bis -40°C ein zu $\delta_{\text{F}} = 66$ bzw. 60.5 ppm symmetrisch liegendes Spektrum des Typs $[\text{AXX}']_3$ ¹⁸⁾ (s. Abb. 1) beobachtet wurde, wird für beide Moleküle in Lösung eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung mit zwei axialen Halogenatomen und drei äquatorialen Difluorphenylphosphinmolekülen angenommen. Für **1** wurde bis -60°C keine Veränderung des ^{19}F -NMR-Spektrums festgestellt. Ein im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasch verlaufender intramolekularer Platzwechsel der Liganden (Pseudorotation)¹⁹⁾ kann jedoch bei dieser Temperatur nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die für diesen Prozeß dann zur Verfügung stehende niedrige Aktivierungsenergie läßt ihn jedoch für Komplexe des Typs **1** bzw. **2** wenig wahrscheinlich erscheinen.

Eine Analyse des ^{19}F -NMR-Spektrums, das wegen der magnetischen Nichtäquivalenz der Fluorkerne eines jeden Ligandenmoleküls ein $[\text{AXX}']_3$ -Spinsystem darstellt, ist mit Hilfe der NMR-Programme LACX¹⁸⁾ bzw. UEA NMR²⁰⁾ nicht befriedigend möglich²¹⁾.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** und **2** in Dichlormethan beobachtet man ein Triplett bei $\delta_{\text{P}} = -180.6$ bzw. -190.3 ppm. Zusatz von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ bewirkt eine Verschiebung der Triplettensignale in Richtung auf die Lage der Signale des freien Liganden, die selbst nicht beobachtet werden.

Tris(difluorphenylphosphin)kobalt(II)-bromid und -jodid (3 und 4)

Diese Verbindungen zeigen im ^{19}F -NMR-Spektrum aufgrund ihres Paramagnetismus ein breites Dublett (Halbwertsbreite $30-50$ Hz). Zwischen 20 und -40°C wird keine Temperaturabhängigkeit beobachtet.

^{31}P -NMR-Spektren konnten wegen der begrenzten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht erhalten werden. Dabei ist noch der Einfluß des paramagnetischen Koordinationszentrums zu berücksichtigen, das über die Beschleunigung der longitudinalen Relaxation der ^{31}P -Kerne zu starker Linienverbreiterung führt²²⁾.

Tetrakis(difluorphenylphosphin)kobalt(I)-chlorid und -bromid (5 und 7)

5 und **7** zeigen im ^{19}F -NMR-Spektrum ein zu $\delta_{\text{F}} = 49.9$ bzw. 48.0 ppm symmetrisches Spektrum höherer Ordnung. Ligandenaustausch wird im Bereich zwischen $+30$ und -60°C nicht beobachtet. Die für **5** und **7** erhaltenen ^{19}F -NMR-Spektren stellen Beispiele für $[\text{AXX}']_4$ -Spinsysteme dar, die bisher noch nicht analysiert wurden. Eine quadratisch-pyramidale Struktur mit vier äquivalenten Fluorphosphinliganden an der Basis und einem Halogenatom an der Spitze wäre mit den symmetrisch zu $\delta_{\text{F}} = 49.9$ bzw. 48.0 ppm liegenden ^{19}F -NMR-Spektren der Komplexe vereinbar (s. Abb. 2).

In bezug auf den hier zu diskutierenden intramolekularen Positionswechsel der Liganden gilt das bereits für die Verbindungen **1** und **2** Gesagte.

Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen ein Triplett, wobei jede der Triplettlinien eine komplizierte Feinstruktur aufweist, die nur teilweise aufgelöst werden konnte.

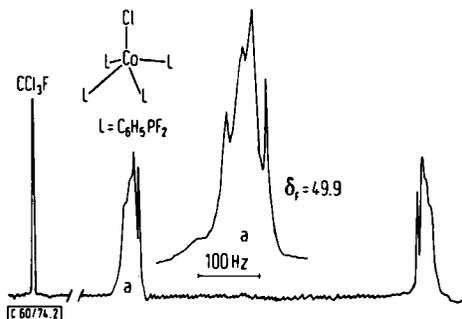
¹⁸⁾ C. W. Haigh in Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 4, S. 346, Academic Press, London, New York 1971.

¹⁹⁾ R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).

²⁰⁾ Dieses Programm wurde freundlicherweise von Dr. R. K. Harris, School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich, England, zur Verfügung gestellt.

²¹⁾ R. K. Harris, Privatmitteilung.

²²⁾ H. J. Keller in NMR-Grundlagen und Fortschritte, Band 2, S. 53, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg, New York 1970.

Abb. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von **5** in Dichlormethan**Tris(difluorphenylphosphin)kobalt(III)-chlorid und -bromid (6 und 8)**

Die geringe Löslichkeit dieser Verbindungen verhinderte die Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren. Die ^{19}F -NMR-Spektren der Dichlormethanolösungen zeigen ein verbreitertes Dublett bei $\delta_{\text{F}} = +51.4$ ppm für **6** und $\delta_{\text{F}} = +47.8$ ppm für **8**.

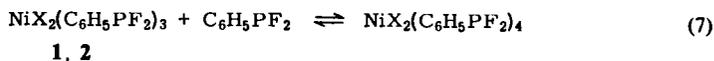
Der intermolekulare Ligandenaustausch in Dichlormethanolösungen von **6** bzw. **8**, denen wenig Difluorphenylphosphin zugesetzt wurde, kann erst ab -50°C eingefroren werden. Bei 20°C beobachtet man außerordentlich stark verbreiterte Signale, die beginnend ab -20°C schärfer werden. Bei -50°C zeigen die ^{19}F -NMR-Spektren dieser Lösungen das wohlausgeprägte Dublett des Difluorphenylphosphins ($\delta_{\text{F}} = 92$ ppm, $J_{\text{PF}} = 1160$ Hz) sowie ein verbreitertes Dublett, das den Komplexverbindungen **6** bzw. **8** zugeordnet werden kann. Feinstruktur wird andeutungsweise für Lösungen von **8** beobachtet.

Das zu $\delta_{\text{F}} = 51.4$ bzw. 47.8 ppm symmetrische Erscheinungsbild der ^{19}F -NMR-Spektren bei niedriger Temperatur spricht für die chemische Äquivalenz der Phosphinliganden. Diese ist für die *cis*-Form zu erwarten, wengleich auch hier wiederum auf möglicherweise vorhandenes fluktuierendes Verhalten hingewiesen werden muß, das ebenfalls die Äquivalenz der Liganden bedingen kann.

Die ^1H -NMR-Spektren aller Verbindungen **1–8** zeigen das breite Multipllett der aromatischen Protonen des Phenylrestes bei etwa der gleichen chemischen Verschiebung; $\delta_{\text{H}} \cong 10$ ppm in bezug auf internen Tetramethylsilan-Standard.

Magnetische Messungen

Die Komplexverbindungen **1**, **2** sowie **5–8** sind in Lösung und im festen Zustand diamagnetisch. Bei Zugabe von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ zu Lösungen von **1** und **2** bis zu einem Molverhältnis 1:20 (Komplex: $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$) erhält man stets diamagnetische Lösungen. Die Bildung paramagnetischer hexakoordinierter Nickel(II)-Komplexe nach



in nennenswerter Konzentration kann somit ausgeschlossen werden.

3 und **4** sind paramagnetisch in Dichlormethanolösung. Die mittels der NMR-Methode nach Evans²³⁾ erhaltenen magnetischen Momente sind in Tab. 2 zusammengefasst. ²³⁾ D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003; J. L. Deutsch und S. M. Polling, J. Chem. Educ. 46, 167 (1969).

gefaßt. Sie unterscheiden sich nur wenig von dem Wert $\mu_{\text{eff}} = 1.73$ eines ungepaarten Elektrons. Für die festen Komplexe **3** und **4** wurden die magnetischen Momente nach der Methode von Gouy²⁴⁾ erhalten, die nahe bei den Werten für die Komplexe in Dichlormethanlösungen liegen (Tab. 2). Das effektive magnetische Moment wurde aus den jeweiligen paramagnetischen molaren Suszeptibilitäten χ_M mit Hilfe der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2.8279 (\chi_M T)^{1/2}$ ermittelt. Die Messung der magnetischen Momente von **3** und **4** muß an Lösungen relativ hoher Konzentration ($\sim 10^{-1}$ M) erfolgen, da sich bei verdünnten Lösungen die Dissoziation der Komplexe unter Abscheidung von geringen Mengen an Kobalthalogenid störend bemerkbar macht. Zusatz von wenig $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ ($\sim 1\%$) kann die Dissoziation zurückdrängen. Wird jedoch mehr Difluorphenylphosphin zugegeben, so werden durch die sich dann abspielenden Redoxdisproportionierungen (4) und (5) die diamagnetischen Kobaltverbindungen **5** und **6** bzw. **7** und **8** gebildet.

Tab. 2. Magnetische Messungen an den Komplexen **3** und **4**. Die Werte in Klammern geben den maximalen Fehler an

	$\text{CoBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (3)			$\text{CoJ}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (4)		
	Temp. (K)	$\chi_M \cdot 10^3$	μ_{eff}	Temp. (K)	$\chi_M \cdot 10^3$	μ_{eff}
Dichlormethanlösung	298	1.36 (0.04)	1.79	298	1.27 (0.02)	1.73
Festkörper	299	1.27 (0.04)	1.74	296	1.67 (0.01)	1.99
	243	1.72 (0.06)	1.82	173	1.80 (0.02)	1.98
	195	1.85 (0.07)	1.71	195	2.58 (0.02)	2.00

Spektren im Sichtbaren und im UV-Bereich (250–2000 nm)

Die Lage der Absorptionsbanden der Komplexe in Dichlormethanlösung und im festen Zustand (Nujolverreibung) ist nahezu gleich (Tab. 3). Das deutet darauf hin, daß sich beim Übergang vom festen in den gelösten Zustand die Geometrie der Ligandenanordnung nicht drastisch ändert.

Für alle Komplexe findet man jeweils eine Verschiebung der Absorptionsmaxima mit wachsendem Atomgewicht der Halogenatome ins Langwellige.

Die Zahl und Intensität der Absorptionsbanden der Nickelkomplexe **1** und **2** entsprechen der für eine trigonal-bipyramidale Ligandenanordnung zu erwartenden^{25,26,27)}. Den beiden Banden, 494 und 421 nm für **1** sowie 530 und 380 nm für **2**, werden die elektronischen Übergänge $4e' \rightarrow 4a'_1$ ($d_{x^2-y^2}, d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$) bzw. $3e'' \rightarrow 4a'_1$ ($d_{yz}, d_{xz} \rightarrow d_{z^2}$) zugeordnet, wobei der erste erlaubt, der zweite jedoch verboten ist. Das Auftreten einer weiteren Bande bei 626 nm (**1**) und 675 nm (**2**) kann als Hinweis auf eine geringfügige (eventuell dynamische) Verzerrung der trigonalen Bipyramide in Richtung auf C_{2v} -Symmetrie am Nickel²⁵⁾ angesehen werden. Die unterhalb von 350 nm liegenden Absorptionen entsprechen Charge-Transfer-Banden.

Die Spektren von **3** und **4** lassen sich auf der Basis eines Energieniveaudiagramms interpretieren, das von Norgett, Thornley und Venanzi²⁸⁾ für pentakoordinierte Co^{II} -Komplexe

²⁴⁾ P. W. Seelwood in *Magnetochemistry*, Kap. 8, Interscience, New York 1956; E. Wychera, *Allg. prakt. Chem.* **1967**, 321.

²⁵⁾ A. Merle, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 87; *J. Mol. Struct.* **13**, 413 (1972).

²⁶⁾ B. B. Chastain, D. W. Meek, E. Billig, J. E. Hix und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **7**, 2412 (1968).

²⁷⁾ B. B. Chastain, E. A. Rick, R. L. Pruett und H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3994 (1968).

²⁸⁾ M. J. Norgett, J. H. M. Thornley und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 540.

Tab. 3. Absorptionsspektren von 1–8 im Bereich 250–2000 nm (molare Extinktionskoeffizienten in Klammern)

1	a	320 (3175)	421 (1160)	494 (3030)	626 (820)	—
	b	325	415	485	625	—
2	a	~330	380 (1780)	530 (2280)	675 (850)	—
	b		375 (Sch)	540	660	—
3	a	270 (>10000)	367 (2095)	435 (1570)	609 (750)	855 (~20) 1575 (110)
	b	370	370	435	605	
4	a	275 (Sch)	350 (Sch)	430 (3630) 480 (Sch)	650 (825)	920 (~70) 1640 (200)
	b	270	340	440 490	660	
5	a	265 (4780) 272 (3825)	375 (Sch)	500 (410)		
	b	270	~400 (br)	~500 (br)		
6	a	275 (20615)	340 (Sch)	450 (3125)		
	b	290	~350	460		
7	a	300 (~6000) (Sch)	370 (Sch)	518 (330)		
	b	290	~400 (Sch)	520		
8	a	292 (17400)	395 (Sch)	472 (3195)		
	b	310	~380 (Sch)	490		

a = Dichlormethanlösung
 b = Nujolsuspension
 Sch = Schulter
 br = breit

der Mikrosymmetrie D_{3h} am Kobalt aufgestellt wurde. Den kurzwelligsten Ligandenfeldbanden (367 bzw. 350 nm in 3 bzw. 4) entspricht der Einelektronenübergang $(e'')^4(e')^3 \rightarrow (e'')^3(e')^3a_1'$; den langwelligsten (1575, 1640 nm in 3 bzw. 4) der Übergang $(e'')^4(e')^3 \rightarrow (e'')^3(e')^4$. Die Absorptionen zwischen 1000 und etwa 400 nm sind mit den Übergängen $(e'')^4(e')^3 \rightarrow (e'')^4(e')^2a_1'$ verknüpft.

Die Verbindungen 1 und 3 sind nach den vorläufigen Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse isomorph und isostrukturell²⁹⁾. Damit liegt für beide Komplexverbindungen eine vergleichbare Koordinationsgeometrie am pentakoordinierten Metallatom Co bzw. Ni vor.

Die Komplexe 5 und 7 besitzen d^8 -Konfiguration. Sie sollten in Ligandenfeldern gleicher Symmetrie zu Ni^{II} -Komplexen analoge Aufspaltungsschemata für die d-Elektronenniveaus zeigen. Aus der symmetrischen Erscheinungsform der ¹⁹F-NMR-Spektren dieser beiden Verbindungen wurde auf eine quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung geschlossen.

Quadratisch-pyramidale Nickelkomplexe sind in größerer Zahl bekannt¹⁶⁾. Ihre Elektronenspektren weisen drei typische „ C_{4v} “-Banden³⁰⁾ in den Bereichen 645–590, 465–435 und 370–345 nm auf. Liganden mit elektronegativen Substituenten bewirken eine kurzwellige Verschiebung der Absorptionsbanden. Damit tritt aber eine Überlappung mit Charge-Transfer- und Ligandenbanden ein, die „ C_{4v} “-Banden verlieren damit ihren diagnostischen Wert. Immerhin liegen die langwelligen Absorptionsbanden der Verbindungen 5 und 7 in einem für d^8 -Komplexe mit quadratisch-pyramidaler Koordinationsgeometrie typischen Bereich³¹⁾. Die Banden bei 500 nm für 5 bzw. 518 nm für 7 werden dem Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ ($d_{xy,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) zugeordnet.

²⁹⁾ W. S. Sheldrick und O. Stelzer, in Vorbereitung.

³⁰⁾ D. W. Meek, G. Dyer und M. O. Workman, Inorg. Chem. 6, 1543 (1967).

³¹⁾ B. R. Cook, C. A. McAuliffe und D. W. Meek, Inorg. Chem. 10, 2676 (1971).

Die Verbindungen **6** und **8** stellen lowspin-Komplexe der ungefähren Symmetrie C_{3v} , mit der Elektronenkonfiguration t_{2g}^6 dar. t_{2g}^6 transformiert im regulären Oktaederfeld wie $^1A_{1g}$; die nach Anregung eines Elektrons in den e_g -Zustand entstehende Konfiguration $t_{2g}^5 e_g$ zerfällt in $^3T_{1g} + ^1T_{1g} + ^1T_{2g} + ^3T_{2g}$. Symmetrierniedrigung von O_h nach C_{3v} führt zu deren Aufspaltung in einfach und zweifach entartete Niveaus³². Entsprechend diesen Überlegungen werden die langwelligsten Banden in den Spektren von **6** und **8** dem Übergang zwischen dem 1A_1 - und dem aus $^1T_{1g}$ entstandenen 1E -Zustand zugeordnet.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren der Verbindungen **1–8** in Nujolverreibung zeigen im Bereich von $4000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ die zum Teil nur geringfügig verschobenen Banden des Difluorphenylphosphins³³. Den beiden P–F-Valenzschwingungen (Rasse a' und a'') dieser Verbindung werden Banden bei 817 und 793 cm^{-1} zugeordnet. Die γ CH-Schwingungen³⁴ der Phenylgruppe liegen bei 990 , 913 , 746 (Rasse a') und 960 , 874 (Rasse a'') cm^{-1} . In den Infrarotspektren von **1** bis **8** beobachtet man zwischen 800 und 900 cm^{-1} jedoch ein ziemlich kompliziertes Bandenmuster. Wegen der möglichen Koinzidenz von PF-Valenzschwingungen mit γ CH-Schwingungen der Phenylgruppen, dem Vorliegen von Konformeren (in bezug auf die Rotation des Liganden $C_6H_5PF_2$ um die Metall-Phosphor-Bindungsachse) und Festkörperwechselwirkungen ist eine eindeutige Zuordnung dieser Banden nicht möglich. Der Schwerpunkt dieser Banden ist gegenüber den beiden P–F-Valenzschwingungsfrequenzen des freien Liganden um etwa $20\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben. Im Falle von **6** und **8** findet man bei 885 bzw. 865 cm^{-1} eine sehr starke Bande, die den P–F-Valenzschwingungen (Rasse a' und a'') zugeordnet werden kann.

Der Effekt der Koordination auf die Lage der P–F-Valenzschwingungsfrequenzen der Komplexe im Vergleich zu denen des freien Difluorphenylphosphins ist abhängig von der Ladungszahl des Zentralatoms. So findet man für **5** und **7** die geringste ($\sim 20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$), für **6** und **8** dagegen die größte (etwa 70 cm^{-1}) Verschiebung der P–F-Valenzschwingungsfrequenzen nach höheren Wellenzahlen.

In Tab. 4 finden sich Vorschläge für die Zuordnung von IR-Banden **1–8** zu den Metall-Phosphor-Schwingungen. Wegen des gleichzeitigen Auftretens von inneren Schwingungen des Liganden in dem für Metall-Phosphor-Valenzschwingungen charakteristischen Bereich $460\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ³⁵ stößt eine eindeutige Zuordnung dieser Banden auf Schwierigkeiten.

Tab. 4. Metall-Phosphor-Valenzschwingungen für die Komplexe **1–8** in cm^{-1} (Nujol)

1	2	3	4	5	6	7	8
465	441	459	470	465	475	456	466
				450	468	472	470

Entsprechend der *cis*- (oder *fac*-)Struktur (Symmetrie C_{3v}) für $\text{CoCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2)_3$ (**6**) beobachtet man im IR-Spektrum zwei Banden bei 390 bzw. 342 cm^{-1} , die sich den Co–Cl-Valenzschwingungen der Rasse a_1 und e zuordnen lassen.

³² C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, S. 103, McGraw-Hill Book Comp., New York, San Francisco, Toronto, London 1962; A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, in Physical Inorganic Chemistry, S. 110, 302, Edit. M. F. Lippert, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam, London, New York 1968.

³³ J. H. S. Green, D. J. Harrison und H. A. Lauwers, Bull. Soc. Chim. Belg. **79**, 567 (1970).

³⁴ D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. **1956**, 1350.

³⁵ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, S. 320, E. Arnold Publishers, Ltd., London 1967.

Prof. R. Schmutzler danke ich für sein Interesse, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung einer Sachbeihilfe. Fräulein M. Blacha und V. Osterthun sowie Herrn G. Johannsen und A. Westerkamp danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der magnetischen Messungen. Prof. H. Bürger gilt mein Dank für die Aufnahme der IR-Spektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Stickstoff oder Argon in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Molare Leitfähigkeiten: Konduktoskop der Fa. Metrohm, Herisau; Molekülmassen: kryoskopisch an 10^{-1} bis 10^{-2} M benzolischen Lösungen; NMR-Spektren: Varian HA 60 A Spektrometer bei 60, 56.4 bzw. 24.3 MHz für ^1H , ^{19}F bzw. ^{31}P , und Bruker HFX 90 Gerät bei 84.67 MHz für ^{19}F (bzw. ^{31}P -Verschiebungswerte sind relativ zu internem CCl_3F - bzw. externem 85proz. H_3PO_4 -Standard angegeben); IR-Spektren: Beckman IR 11 Gerät (Nujol-Suspension zwischen CsJ-Scheiben); Elektronenspektren: Beckman Acta III- bzw. Zeiss DMR-Spektralphotometer (0.1-cm-Quarzzellen, Dichlormethanolösungen oder Nujolsuspensionen). Magnetische Messungen an Festkörpern wurden nach der *Gouy-Methode*²⁴⁾, in Lösung nach *Evans*²³⁾ durchgeführt (Lösungsmittel Dichlormethan, 5% Tetramethylsilan als Standard). Die diamagnetischen Suszeptibilitäten der Halogenid-Ionen, der Metallatome und des Difluorphenylphosphins wurden mit Hilfe der *Pascalschen Konstanten*²⁴⁾ berechnet.

*Difluorphenylphosphin*⁴⁾ wurde nach der Literaturvorschrift dargestellt.

Wasserfreie Nickel(II)- und Kobalt(II)-halogenide wurden in üblicher Weise³⁶⁾ aus den wasserhaltigen Halogeniden gewonnen und unmittelbar vor der Umsetzung i. Hochvak. etwa 1 h auf 100°C erhitzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Komplexe 1–4: Zur Suspension von 4.37 g NiBr_2 , 6.26 g NiJ_2 , 4.39 g CoBr_2 oder 6.26 g CoJ_2 (0.02 mol) in wasserfreiem Benzol wurden unter Rühren langsam 4.38 g (0.03 mol) Difluorphenylphosphin gegeben. Nach 8–10stdg. Rühren wurde über eine Umkehrfritte von überschüss. Metallhalogenid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die Ausb. betrug in allen Fällen etwa 100%, bezogen auf das eingesetzte Difluorphenylphosphin. Die Komplexe 1–4 ließen sich aus Dichlormethan/Toluol-Gemischen bei -40°C umkristallisieren. Sie sind in Dichlormethan und chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Kohlenwasserstoffen mäßig bis schlecht löslich. Die Schmelzpunkte wurden im abgeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Tris(difluorphenylphosphin)nickel(II)-dibromid (1): Ausb. 6.5 g, braunviolett, Schmp. 127 bis 130°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{F}_6\text{NiP}_3$ (656.8) Ber. C 32.90 H 2.28 F 17.35 P 14.15
Gef. C 33.11 H 2.48 F 17.30 P 14.13
Mol.-Masse 620

Tris(difluorphenylphosphin)nickel(II)-dijodid (2): Ausb. 7.4 g, blauviolett, Schmp. 113 bis 115°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{J}_2\text{F}_6\text{NiP}_3$ (750.7) Ber. C 28.79 H 2.01 F 15.18 P 12.37
Gef. C 28.90 H 2.22 F 15.10 P 12.31
Mol.-Masse 700

Tris(difluorphenylphosphin)kobalt(II)-dibromid (3): Ausb. 6.5 g, grün, Schmp. $120-122^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CoBr}_2\text{F}_6\text{P}_3$ (656.9) Ber. C 32.91 H 2.30 F 17.35 P 14.14
Gef. C 32.93 H 2.39 F 17.10 P 13.97
Mol.-Masse 670

³⁶⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. II, S. 1326–1346, Enke Verlag, Stuttgart 1962.

Tris(difluorphenylphosphin)kobalt(II)-dijodid (4): Ausb. 7.3 g, grünbraun, Schmp. 115 bis 117°C.

$C_{18}H_{15}CoF_6J_2P_3$ (750.9) Ber. C 28.79 H 2.01 F 15.18 P 12.37
Gef. C 28.60 H 2.18 F 15.50 P 11.38

Oxidation von Tetrakis(difluorphenylphosphin)nickel(0) mit Brom bzw. Jod: Zur Lösung von 6.43 g (0.01 mol) $Ni(C_6H_5PF_2)_4$ in 30 ml Dichlormethan wurden bei 0–20°C langsam 1.60 g (0.01 mol) Brom bzw. 2.54 g (0.01 mol) Jod, gelöst in Dichlormethan, getropft. Es trat sofort die intensive Färbung der Verbindungen 1 bzw. 2 auf. Nach 8stdg. Rühren wurde etwa ein Drittel des CH_2Cl_2 abgesaugt und durch Toluol ersetzt. Beim Abkühlen auf –70°C kristallisierten 1 und 2 in Form feiner tief violetter Kristalle aus. Identifizierung erfolgte durch UV-, IR- und NMR-Spektren.

Umsetzung von Difluorphenylphosphin im Verhältnis 4:1 mit Kobaltchlorid und -bromid: Zur Suspension von 6.5 g (0.05 mol) $CoCl_2$ bzw. 10.95 g (0.05 mol) $CoBr_2$ in 100 ml Benzol wurden unter intensivem Rühren 29.22 g (0.20 mol) Difluorphenylphosphin gegeben. Unter exothermer Reaktion färbten sich die Reaktionsgemische intensiv rot, gleichzeitig wurde ein orangeroter Niederschlag gebildet. Nach 24 h wurde der Niederschlag über eine Umkehrfritte abgesaugt und mehrmals mit kleinen Portionen Benzol nachgewaschen. Man erhielt 16.0 g (98%) 6 bzw. 18.0 g (92%) 8 als orangerote Kristalle, die sich durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Toluol bei –40°C in hoher Reinheit gewinnen ließen. Nach Abziehen des Benzols aus den Filtraten wurden rotbraune Öle erhalten, die beim Anreiben mit wenig Pentan kristallin wurden. Umkristallisation aus Pentan/Toluol-Gemischen bei –70°C lieferte 14.8 g (87.3%) 5 bzw. 15.1 g (83.7%) 7 als rotbraune Kristalle. Die Schmelzpunkte von 5–8 wurden im abgeschmolzenen Röhrchen ermittelt.

Tetrakis(difluorphenylphosphin)kobalt(I)-chlorid (5): Schmp. 60–63°C.

$C_{24}H_{20}ClCoF_8P_4$ (678.7) Ber. C 42.47 H 2.97 F 22.39 P 18.26 Cl 5.22
Gef. C 42.25 H 2.95 F 22.65 P 18.26 Cl 5.28
Mol.-Masse 650

Tris(difluorphenylphosphin)kobalt(III)-trichlorid (6): Zers. ab 119°C.

$C_{18}H_{15}Cl_3CoF_6P_3 \cdot 0.5 C_7H_8$ (649.6) Ber. C 39.75 H 2.95 F 17.55 P 14.30 Cl 16.37
Gef. C 39.65 H 2.94 F 17.70 P 14.46 Cl 16.92

Tetrakis(difluorphenylphosphin)kobalt(I)-bromid (7): Schmp. 82–84°C.

$C_{24}H_{20}BrCoF_8P_4$ (723.1) Ber. C 39.86 H 2.79 F 21.02 P 17.13 Br 11.05
Gef. C 39.77 H 2.80 F 21.30 P 17.00 Br 11.19
Mol.-Masse 710

Tris(difluorphenylphosphin)kobalt(III)-tribromid (8): Zers. ab 150°C.

$C_{18}H_{15}Br_3CoF_6P_3 \cdot 0.5 C_7H_8$ (782.9) Ber. C 32.98 H 2.45 F 14.56 P 11.87 Br 30.62
Gef. C 33.60 H 2.43 F 14.70 P 11.98 Br 30.62

Umsetzung von 3 mit Difluorphenylphosphin: Die Lösung von 6.57 g (0.01 mol) 3 in 20 ml Benzol wurde tropfenweise mit 2.92 g (0.02 mol) Difluorphenylphosphin versetzt. Dabei schlug die ursprünglich grüne Farbe der Lösung langsam nach rot um, während gleichzeitig ein rotorangefarbener Niederschlag ausfiel. Nach etwa 3–4 h wurde abfiltriert. Man erhielt 3.5 g (90%) 8 als schwerlösliche orange gefärbte Kristalle. Nach Einengen des Filtrats und Zugabe von Pentan konnten nach Umkristallisation bei –78°C 2.8 g (78%) 7 erhalten werden. Identifizierung durch die ^{19}F -NMR- und UV-Spektren.