

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 8

S. 2421—2796

Fluoraustauschreaktionen an Metalltrifluorosphin-Komplexen, VIII¹⁾

Synthese und Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen des Liganden [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorosphin²⁾

Thomas Kruck*, Günter Mäueler und Gerd Schmidgen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
D-5000 Köln-41, Haedekampstraße 2

Eingegangen am 30. Januar 1974

F-Substitutionsreaktionen an $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ finden nicht mit $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$, wohl aber mit seinem Natriumsalz **3** statt, wobei $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**4**) und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**5**) anfallen. Die Thermolyse von **5** macht den freien Liganden $\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ leicht zugänglich. Mit Wasser und Diphenylchlorphosphin erhält man aus **4** die Komplexe $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_3)$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}_2)$ und $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PClPh}_2)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$. Die Mechanismen der N—Si-Spaltungsreaktionen werden diskutiert.

Fluorine Exchange Reactions in Metal Trifluorophosphine Complexes, VIII¹⁾

Synthesis and Reactions of Nickel(0) Complexes of the Ligand [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorophosphine²⁾

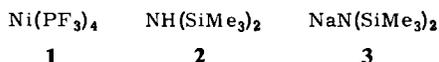
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ does not react with $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$, but it does react with the sodium salt of the latter (**3**); the fluorine exchange reactions produce $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**4**) and $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (**5**). The free ligand $\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ is readily accessible by thermolysis of **5**. Treatment of **4** with water or diphenylchlorophosphine leads to the formation of the nickel(0) complexes $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_3)$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NH}_2)$, and $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PClPh}_2)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$. The mechanism of the N—Si cleavage is discussed.

Systematische Untersuchungen von F-Substitutionsreaktionen mit N- und O-Basen^{1,3-6)} an der Modellsubstanz $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ (**1**) führten zu dem Ergebnis, daß diese

- 1) VII. Mitteil.: Th. Kruck, H. Jung, M. Höfler und H. Blume, Chem. Ber. **107**, 2156 (1974).
- 2) 47. Mitteil. über Metalltrifluorosphin-Komplexe; 46. Mitteil.: Th. Kruck und H.-U. Hempel, Angew. Chem. **86**, 233 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 201 (1974).
- 3) Th. Kruck und M. Höfler, Angew. Chem. **79**, 582 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 563 (1967).
- 4) Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes und K. Glinka, Chem. Ber. **101**, 3827 (1968).
- 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, H. Jung und M. Höfler, Chem. Ber. **107**, 2133 (1974).

Chem. Ber. **107**, 2421—2426 (1974)

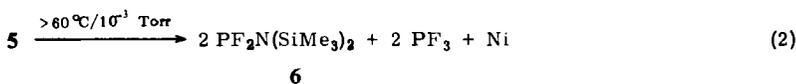
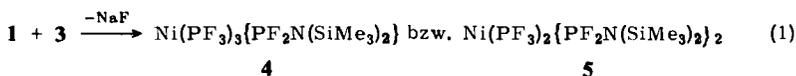
Peripheriereaktionen von einem nucleophilen Angriff der Base am Phosphoratom eingeleitet werden. Der F-Substitutionsgrad hängt von sterischen Faktoren und der Basizität des nucleophilen Agens⁶⁾ ab. Nur die harten Basen RO⁻ lassen eine totale F-Substitution^{3,7)} zu. Mit den N-Basen NHR₂, NH₂R (R = organ. Rest) und Amidinen konnten lediglich die Aminodifluorphosphin-Komplexe Ni(PF₃)_{4-n}(PF₂NHR)_n bzw. Ni(PF₃)_{4-n}(PF₂NR₂)_n (n = 1–4) synthetisiert werden⁶⁾. Daran anschließend interessierten wir uns für das F-Substitutionsvermögen der schwachen Base Bis(trimethylsilyl)amin (**2**) im Vergleich zu seinem Natriumsalz **3**. Als Substrat wurde wiederum das Metalltrifluorphosphin **1** gewählt.



Peripheriereaktionen mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid

Bekanntlich wird im Silylamin **2** das Elektronenpaar des Stickstoffs durch die N–Si- π -Bindung^{8,9)} (Bindungsgrad 1.18¹⁰⁾) weitgehend vom Stickstoff abgezogen, woraus letztlich auch eine weitgehend planare Struktur der Molekel resultiert. **1** wurde von **2** in Äther bei 20°C sowie lösungsmittelfrei bei 20°C bzw. unter Rückfluß von **2** (Sdp. 126°C) nicht angegriffen. Die Gründe hierfür dürften sowohl in der geringeren Basizität von **2** als auch in seiner sterischen Behinderung liegen, die mit der des Diisopropylamins vergleichbar ist, das ebenfalls mit **1** trotz seiner hohen Basizität nicht reagiert¹⁾.

Hingegen gelingen F-Substitutionen an **1** leicht mit dem Natriumsalz **3** in Benzol, das **1** nur schlecht, **3** jedoch gut löst. In glatter Reaktion werden bei 5°C ein bzw. zwei F-Atome gemäß Gl. (1) gegen die N(SiMe₃)₂-Gruppe ausgetauscht.



Bei einer äquimolaren Umsetzung von **1** und **3** fällt das Monofluorsubstitutionsprodukt **4** noch in ca. 45proz. Ausbeute als farblose, ölige Flüssigkeit an, während **5** selbst bei einem 4-molaren Überschuß an **3** nur mehr mit 5proz. Ausbeute als blaßgelbe, langsam kristallisierende Substanz erhalten wird. Ein dreifacher F-Austausch konnte nicht erzielt werden. Diese Befunde zeigen die durch den Eintritt der N(SiMe₃)₂-Gruppe in das Molekül von **1** resultierende Erhöhung der Elektronendichte an den P-Atomen der noch intakten PF₃-Liganden auf, wodurch diese für einen nucleophilen Angriff von **3** unzugänglich werden¹⁾.

Die Konstitution dieser wie auch der nachfolgenden Nickel(0)-Komplexe geht eindeutig aus ihren Massenspektren hervor. Charakteristisch ist der Abbau speziell der F-substituierten PF₃-Liganden, wie am Beispiel der Komplexe **4** und **7** (siehe experimenteller Teil) gezeigt

⁷⁾ Th. Kruck und U. Brand, in Vorbereitung.

⁸⁾ R. Fessenden und J. Fessenden, Chem. Rev. **1961**, 362.

⁹⁾ H. Kriegsmann und G. Engelhardt, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 320 (1961).

¹⁰⁾ H. Kriegsmann, Z. Elektrochem. **61**, 1088 (1957).

wird. Aus der Intensitätsverteilung geht hervor, daß der Ligand [Bis(trimethylsilyl)amino]-difluorphosphin (**6**) aufgrund seines besseren Donorvermögens die positive Ladung Ni-haltiger Ionen besser stabilisiert als das Trifluorphosphin. Die IR-Spektren der Komplexe zeigen größtenteils sehr breite, unstrukturierte Banden, deren Zuordnung nicht gelang.

[Bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin (**6**) war bis zum Zeitpunkt der vorliegenden Untersuchungen noch nicht in der Literatur beschrieben¹¹⁾. Da speziell sein Nickel(0)-Komplex **5** mit ca. 60°C einen relativ niedrigen Zersetzungspunkt aufweist, wurde – analog zum Zerfall von **1** in Nickel und Trifluorphosphin ab 155°C¹²⁾ – eine thermische Freisetzung von **6** aus **5** versucht. In der Tat läßt sich **6** bei langsamer Erwärmung von **5** im Vakuum auf eine Badtemperatur von 120°C gemäß Gl. (2) entbinden und als farblose Flüssigkeit in reiner Form isolieren.

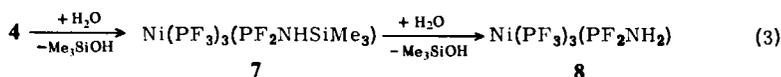
Die Synthese von Metallkomplexen mit am Stickstoff silylierten Aminofluorphosphin-Liganden erschien uns insofern von Bedeutung, als N–Si-Spaltungsreaktionen¹³⁾ weitere Ligandenkonstruktionen am Metallkomplex ermöglichen sollten.

N–Si-Spaltungsreaktionen am [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin-Liganden

a) Mit Wasser

Stickstoff-Silicium-Bindungen, wie sie im Silylamin **2** vorliegen, lassen sich mit Wasser spalten¹⁴⁾. Allerdings ist **2** selbst gegenüber siedendem Wasser noch so beständig, daß letztlich nur eine SiMe₃-Gruppe zum Trimethylsilylamin¹³⁾ abhydrolysiert werden kann.

Hingegen geht die N(SiMe₃)₂-Gruppierung im Komplex **4** bereits bei Raumtemperatur mit feuchtem Äther hydrolytische N–Si-Spaltungen ein. Diese lassen sich präparativ einheitlich gestalten, wenn man **4** und Wasser in einem vorgegebenen Molverhältnis 1:1 bzw. 1:2 umsetzt. In siedendem Äther liefern diese Reaktionen gemäß Gl. (3) mit 80proz. Ausbeute den Difluor(trimethylsilylamino)phosphin- und mit über 50proz. Ausbeute den Aminodifluorphosphin-nickel(0)-Komplex **7** bzw. **8**.



IR-Spektroskopisch¹⁵⁾ erkennt man an den charakteristischen Banden (**7**: 3480 cm⁻¹ (NH); **8**: 3480, 3380 cm⁻¹ (antisymm. und symm. NH) und 1550 cm⁻¹ (δ NH)), daß die Hydrolyse der N–Si-Bindungen schrittweise abläuft; primär entsteht ausschließlich der Komplex **7**, die Spaltung der zweiten N–Si-Bindung zum Aminodifluorphosphin-Komplex **8** erfolgt anschließend.

b) Mit Chlorphosphinen

N–Si-Spaltungen an N(SiR₃)₂-Gruppierungen sind auch mit Chlorphosphinen durchführbar, wobei der Silylrest als R₃SiCl austritt. Ein Vergleich der Reaktions-

¹¹⁾ E. Niecke und W. Flick, Angew. Chem. **85**, 586 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 585 (1973).

¹²⁾ Th. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 53 (1967).

¹³⁾ R. Sauer und R. Hasek, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).

¹⁴⁾ M. Becke-Goehring und G. Wunsch, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 (1958).

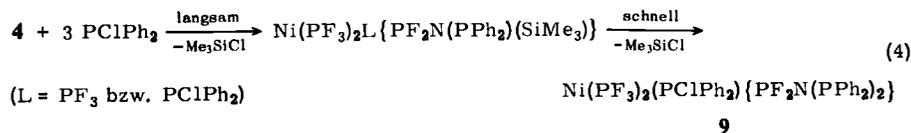
¹⁵⁾ Gerät Beckman IR 10, NaCl-Optik.

weisen von Bis(trimethylsilyl)amin (**2**) und komplex gebundenem [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin (**6**) mit den Chlorphosphinen PCl_3 und PClPh_2 ergibt den aus Tab. 1 ersichtlichen gravierenden Unterschied zwischen diesen beiden Spaltungsreagentien.

Tab. 1. N-Spaltungsreaktionen von Trimethylsilylamin-Gruppierungen mit Chlorphosphinen (Äther, 20°C)

Substrat		PCl_3	PClPh_2
$\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$	(2)	$\text{NH}(\text{PCl}_2)(\text{SiMe}_3)$	$\text{NH}(\text{PPh}_2)_2$
$\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}$	(4)	keine Spaltung	$\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PClPh}_2)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2\}$ (9)

Das Silylamin **2** reagiert mit PCl_3 ¹⁶⁾ unter Spaltung einer, mit PClPh_2 ¹⁷⁾ dagegen unter sofortiger Spaltung beider N-Si-Bindungen. Unter gleichen Bedingungen reagiert PCl_3 nicht mit dem Komplex **4**, der indessen bei der Umsetzung mit PClPh_2 wiederum eine Substitution beider SiMe_3 - durch PPh_2 -Gruppen erfährt. Darüber hinaus erfolgt eine PF_3 -Substitution¹⁸⁾ durch PClPh_2 , so daß dem Endprodukt die Konstitution des [Bis(diphenylphosphino)amino]difluorphosphin-Komplexes **9** zukommt. Über die Reihenfolge der N-Spaltungs- und PF_3 -Substitutionsreaktionen kann keine Aussage gemacht werden. Bei der Umsetzung von **4** mit PClPh_2 wird ein einfacher $\text{SiMe}_3/\text{PPh}_2$ -Austausch nicht beobachtet, was mit den Befunden bei der Darstellung von Phosphazan¹⁷⁾ im Einklang steht. Demnach darf folgendes Reaktionsverhalten (**4**) angenommen werden:



Im Massenspektrum von **9** kann der Molekülpeak nicht gefunden werden, jedoch beweisen die Ionen $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\text{L}^+$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)\text{L}^+$, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{L}'-\text{F})^+$ und NiL'^+ ($\text{L}' = \text{PF}_2\text{N}(\text{PPh}_2)_2$) die Spaltung beider N-Si-Bindungen von **4** hinreichend.

Mechanistische Aspekte

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von PCl_3 und PClPh_2 gegenüber dem freien Silylamin **2** und dem an **4** komplex gebundenen [Bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin wird verständlich, wenn man die gewiß nicht gravierenden sterischen Verhältnisse außer acht läßt und den Säure-Base-Charakter der jeweiligen Reaktanden berücksichtigt. Dabei darf die Basizität des Stickstoffs in den betrachteten Verbindungen wie folgt eingeordnet werden: $-\text{N}(\text{PF}_2)(\text{SiMe}_3) \approx -\text{N}(\text{PCl}_2)(\text{SiMe}_3) < -\text{N}(\text{PPh}_2)(\text{SiMe}_3) < -\text{N}(\text{SiMe}_3)_2 < -\text{NHSiMe}_3 < -\text{NH}_2$; und für den Säurecharakter gilt: $\text{PCl}_3 > -\text{N}(\text{SiMe}_3)_2 > \text{PClPh}_2$.

Der Ersatz des H-Atoms in **2** durch die $(\text{PF}_3)_3\text{NiPF}_2$ -Gruppierung hat die Ausbildung eines Doppelbindungsanteiles zwischen Phosphor und Stickstoff¹⁾ zur Folge,

¹⁶⁾ M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961).

¹⁷⁾ H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. **349**, 225 (1967).

¹⁸⁾ K. Baur, Dissertation Techn. Hochschule München 1968.

so daß die ohnehin schwache Basizität des Stickstoffs noch mehr erniedrigt wird, und eine Reaktion mit der schwachen Säure PCl_3 nicht mehr erfolgen kann. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Reaktionsverhalten von PF_2NHR -Komplexen von Nickel(0), die gleichfalls mit PCl_3 keine Aminolysereaktionen eingehen¹⁾. Darüber hinaus wird verständlich, warum bei Reaktion (4) kein Nickel(0)-Komplex mit dem $\text{PF}_2\text{N}(\text{PPh}_2)(\text{SiMe}_3)$ -Liganden erhalten werden kann: die im ersten Reaktionsschritt für die SiMe_3 -eingeführte PPh_2 -Gruppe vermindert die Basizität des Stickstoffs weiter, so daß eine schnelle Folgereaktion mit weiterem PClPh_2 begünstigt ist.

Das relative Säure-Base-Verhältnis der Reaktanden macht gleichfalls den unterschiedlichen Verlauf der Umsetzungen von **2** und **4** mit Wasser verständlich. Die Basizitätserhöhung des Stickstoffs von **4** \rightarrow **8** gemäß Gl. (3) macht somit erst den Komplex **7** zugänglich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der BASF-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, danken wir für die Förderung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und N_2 -gesättigt. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Atlas-CH4, TO4-Ionenquelle und Rheniumkathode, aufgenommen.

{[Bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin}tris(trifluorphosphin)nickel(0) (**4**): Zu einer Emulsion von 20.0 g (48.6 mmol) **1** in 50 ml Benzol werden bei 5°C unter Rühren in ca. 4 h 9.0 g (49.0 mmol) **3** in 150 ml Benzol getropft. Anfänglich fällt farbloses NaF aus, das sich schon nach wenigen min durch Nebenprodukte braun färbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h bei Raumtemp. nachgerührt, NaF abfiltriert und Benzol i. Ölpumpenvak. abgezogen. Das erhaltene gelbliche Öl wird zur Reinigung bei 10^{-3} Torr über eine Zincke-Apparatur destilliert. Ausb. 12.1 g (45%, bez. auf **1**). Farblose, ölige Flüssigkeit; Sdp. 49°C/ 10^{-3} Torr.

MS (aufgeführt sind die Peaks des Isotops ^{58}Ni , vermessen bei 20 eV): 551 [0.01% relat. Häufigkeit, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 536 [0.01%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NSi}_2\text{Me}_5)^+$], 478 [1.7%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NSiMe}_3)^+$], 463 [13%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 448 [5.5%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NSi}_2\text{Me}_5)^+$], 444 [0.01%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2\{\text{PFN}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 391 [13.6%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2)^+$], 375 [56%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 360 [14%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NSi}_2\text{Me}_5)^+$], 356 [1.4%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)\{\text{PFN}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 303 [29%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2)^+$], 287 [100%, $\text{Ni}\{\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 272 [0.6%, $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NSi}_2\text{Me}_5)^+$], 268 [0.6%, $\text{Ni}\{\text{PFN}(\text{SiMe}_3)_2\}^+$], 229 [2.9%, $\text{PF}_2\text{N}(\text{SiMe}_3)_2^+$], 215 [46%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)^+$], 210 [6.8%, $\text{PFN}(\text{SiMe}_3)_2^+$], 196 [4.3%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF})^+$], 180 [4.6%, $\text{Ni}(\text{PFNSiMe}_2)^+$], 88 [13%, PF_3^+], 73 [25%, SiMe_3^+].

$\text{NiC}_6\text{H}_{18}\text{F}_{11}\text{NP}_4\text{Si}_2$ (551.8) Ber. Ni 10.06 C 12.96 H 3.21

Gef. Ni 10.0 C 12.9 H 3.3

Mol.-Masse 551 (massenspektrometr., bez. auf ^{58}Ni)

Bis{[bis(trimethylsilyl)amino]difluorphosphin}bis(trifluorphosphin)nickel(0) (**5**): Wie bei **4** werden 16.8 g (41.0 mmol) **1** mit 30.0 g (164.0 mmol) **3** in 400 ml Benzol umgesetzt. Nach Aufarbeitung verbleibt ein zähflüssiges, braunes Öl, das an einer Silicagelsäule (1 m, $\varnothing = 2-3$ cm) mit Benzol als Eluierungsmittel chromatographiert wird. Man isoliert ein hellgelbes, nicht

destillierbares Öl, aus dem **5** bei -10°C nach einigen Tagen auskristallisiert. Ausb. 1.8 g (5%). Blaßgelbe Kristalle, Zers.-P. ca. 60°C .

$\text{NiC}_{12}\text{H}_{36}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{P}_4\text{Si}_4$ (692.9) Ber. Ni 8.40 C 20.78 H 5.21 N 4.04
Gef. Ni 8.3 C 20.9 H 5.3 N 4.3

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]difluorosphin (**6**): 3.0 g (4.3 mmol) **5** werden bei 10^{-3} Torr langsam in einem Ölbad auf eine Badtemp. von 120°C erhitzt. In einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle läßt sich **6** auffangen. Ebenfalls dort ausgefrorenes PF_3 wird bei -100°C abdestilliert. Farblose Flüssigkeit. Ausb. 1.3 g (65%).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_2\text{NPSi}_2$ (229.2) Ber. C 31.40 H 7.81 N 6.11
Gef. C 31.4 H 7.6 N 6.2

Mol.-Masse 229 (massenspektrometr.)

[*Difluor(trimethylsilylamino)phosphin*]tris(trifluorosphin)nickel(0) (**7**): 4.1 g (7.4 mmol) **4** werden in 30 ml Äther mit 0.13 ml (7.4 mmol) H_2O 2 h unter Rückfluß erwärmt. Man filtriert vom Me_3SiOH ab und entfernt den Äther i. Wasserstrahlvak.; **7** wird bei 10^{-3} Torr und einer Badtemp. von $60-70^{\circ}\text{C}$ in eine eisgekühlte Vorlage überdestilliert. Die farblose Flüssigkeit fällt mit einer Ausb. von 3.5 g (80%) an.

$\text{NiC}_3\text{H}_{10}\text{F}_{11}\text{NP}_4\text{Si}$ (479.6)

7 wurde IR- und massenspektroskopisch identifiziert. Ferner läßt sich im Massenspektrometer bei 50°C ein fast quantitat. H/D-Austausch zum $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NDSiMe}_3)$ nachweisen, wenn man **7** und D_2O gemeinsam eingibt.

MS (aufgeführt sind die Peaks des Isotops ^{58}Ni , vermessen bei 70 eV): 479 [4% relat. Häufigkeit, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_3)^+$], 391 [18%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_3)^+$], 376 [3%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_2)^+$], 372 [5%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2(\text{PFNHHSiMe}_3)^+$], 322 [14%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3^+$], 303 [35%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_3)^+$], 288 [12%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_2)^+$], 284 [9%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)(\text{PFNHHSiMe}_3)^+$], 234 [19%, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_2^+$], 215 [100%, $\text{Ni}(\text{PF}_2\text{NHSiMe}_3)^+$].

(*Aminodifluorosphin*)tris(trifluorosphin)nickel(0) (**8**): Wie bei der Darstellung von **7** werden 3.0 g (5.4 mmol) **4** mit 0.19 ml (10.6 mmol) H_2O unter Ätherrückfluß umgesetzt. Zur Reinigung wird über eine kurze Brücke bei Raumtemp. in eine mit Eis gekühlte Vorlage umkondensiert. Man erhält 1.2 g (55%) **8** als farblose Flüssigkeit, die eine mit **1** vergleichbare Flüchtigkeit aufweist.

$\text{NiH}_2\text{F}_{11}\text{NP}_4$ (407.2) Ber. H 0.49 N 3.44
Gef. H 0.55 N 3.0

Mol.-Masse 407 (massenspektrometr., bez. auf ^{58}Ni)

{ [*Bis(diphenylphosphino)amino*]difluorosphin } (*chlordiphenylphosphin*) bis(*trifluorosphin*) - nickel(0) (**9**): Zu 5.5 g (10.0 mmol) **4** in 50 ml Äther werden bei Raumtemp. in ca. 2 h 6.6 g (30.0 mmol) PClPh_2 in 50 ml Äther getropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 6 h nachgerührt, wobei sich die Lösung langsam gelb färbt. Die flüssige Phase wird i. Vak. abgezogen und der verbleibende gelbe Rückstand mit 10 ml Äther digeriert. Die gelben Kristalle werden von der orangefarbenen Lösung abfiltriert, auf der Fritte fünfmal mit je 5 ml Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.4 g (60%), Zers.-P. $108-110^{\circ}\text{C}$.

$\text{NiC}_{36}\text{H}_{30}\text{ClF}_8\text{NP}_6$ (908.3) Ber. Ni 6.53 H 3.30 Cl 3.90 N 1.54 P 20.45
Gef. Ni 6.4 H 4.0 Cl 4.8 N 1.8 P 19.1

[29/74]