

Alkyl- und Arylfluorophosphine als Liganden in Übergangsmetallkomplexen mit Metallen in positiver Oxidationsstufe, IV¹⁾

Ligandenaustausch- und Redoxreaktionen an Eisen-, Cobalt- und Nickelhalogenid-Komplexen

Rainer Bartsch, Marcel Hausard und Othmar Stelzer*

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

Eingegangen am 5. Juli 1977

Die Cobalt(II)- und Nickel(II)-halogenid-Komplexe $\text{CoX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ und $\text{NiX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) werden durch überschüssiges Difluorphenylphosphin zu Cobalt(I)- bzw. Nickel(0)-Komplexen $\text{CoX}(\text{PhPF}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) bzw. $\text{Ni}(\text{PhPF}_2)_4$ reduziert. Diese Komplexe entstehen auch, wenn anstelle der Komplexe des PhPF_2 die des Di-*tert*-butylfluorophosphins, $\text{MX}_2(\text{tBu}_2\text{PF})_2$ ($\text{M} = \text{Co, Ni}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), bzw. Tributylphosphins, $\text{NiBr}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2$, eingesetzt werden. Die Reduktion der Komplexe $\text{CoX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) mit Zink/Quecksilber liefert überraschenderweise den vollständig substituierten Komplex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{PhPF}_2)_4]_2$. Wird der kationische Eisen(II)-Komplex $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{FeCl}_4]$ mit Zink/Quecksilber reduziert, erhält man den Eisen(0)-Komplex $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$, während mit Eisenpulver die Eisen(II)-Verbindung *cis*- $\text{FeCl}_2(\text{PhPF}_2)_4$ gebildet wird. Oxidation von $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$ mit Brom oder Iod führt zu *cis*- $\text{FeX}_2(\text{PhPF}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Br, I}$). Die Komplexe $\text{Hg}[\text{Co}(\text{PhPF}_2)_4]_2$, $\text{Ni}(\text{RPF}_2)_4$ ($\text{R} = \text{tBu, Ph}$), $\text{CoI}(\text{PhPF}_2)_4$, $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$ und *cis*- $\text{FeCl}_2(\text{PhPF}_2)_4$ können auch direkt durch Einwirkung der überschüssigen Difluorophosphine auf die entsprechenden Übergangsmetallhalogenide in Gegenwart geeigneter Reduktionsmittel erhalten werden.

Alkyl- and Arylfluorophosphines as Ligands in Transition Metal Complexes with Metals in the Positive Oxidation State, IV¹⁾

Ligand Exchange and Redox Reactions of Iron-, Cobalt-, and Nickel Halide Complexes

The cobalt(II) and nickel(II) complexes $\text{CoX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ and $\text{NiX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) are reduced to the cobalt(I) and nickel(0) complexes $\text{CoX}(\text{PhPF}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) and $\text{Ni}(\text{PhPF}_2)_4$ by excess difluorophenylphosphine. These complexes are also obtained if instead of the PhPF_2 complexes those of di-*tert*-butylfluorophosphine, $\text{MX}_2(\text{tBu}_2\text{PF})_2$ ($\text{M} = \text{Co, Ni}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), or tributylphosphine, $\text{NiBr}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2$, are employed. Reduction of the complexes $\text{CoX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ ($\text{X} = \text{Br, I}$) with zinc/mercury affords unexpectedly the completely substituted complex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{PhPF}_2)_4]_2$. Reduction of the cationic iron complex $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{FeCl}_4]$ with zinc/mercury affords the iron(0) complex $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$, while with iron powder as reducing agent the iron(II) complex *cis*- $\text{FeCl}_2(\text{PhPF}_2)_4$ is obtained. Oxidation of $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$ with bromine or iodine leads to the compounds *cis*- $\text{FeX}_2(\text{PhPF}_2)_4$ ($\text{X} = \text{Br, I}$). The complexes $\text{Hg}[\text{Co}(\text{PhPF}_2)_4]_2$, $\text{Ni}(\text{RPF}_2)_4$ ($\text{R} = \text{tBu, Ph}$), $\text{CoI}(\text{PhPF}_2)_4$, $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$, and *cis*- $\text{FeCl}_2(\text{PhPF}_2)_4$ can also be prepared directly by the interaction of excess difluorophosphine with the corresponding transition metal halides in the presence of suitable reducing agents.

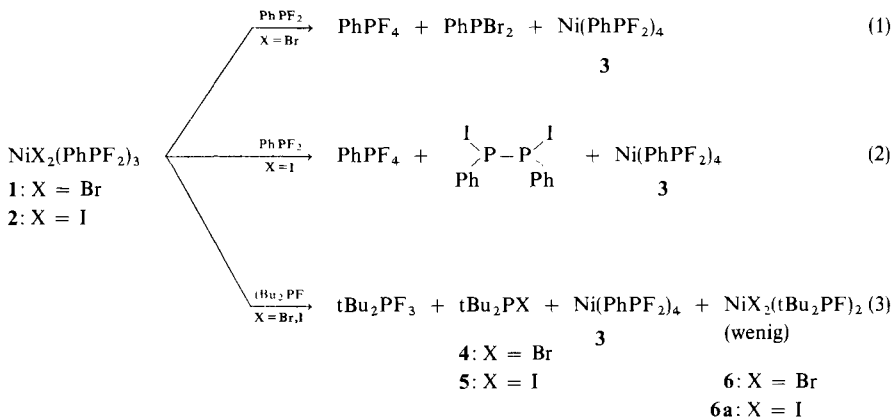
¹⁾ III. Mittell.: W. S. Sheldrick und O. Stelzer, Chem. Ber. 110, 3421 (1977).

Im Rahmen unserer bisherigen Arbeiten über die Koordinationschemie der Alkyl- und Arylfluorosphine beschrieben wir die Synthese, spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Eisen(II)-¹⁾, Cobalt(II)- bzw. Cobalt(III)- und Nickel(II)-halogenid-Komplexen²⁻⁵⁾. Diese Koordinationsverbindungen ließen wegen der besonders ausgeprägten Fähigkeit der Fluorosphine, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen (z. B. 0, oder +1, -1) zu stabilisieren⁶⁾, interessante Redoxreaktionen erwarten. Als Reduktionsmittel kamen einmal die Fluorosphine selbst, sowie unedle Metalle oder deren Amalgame in Betracht.

Redoxreaktionen unter dem Einfluß überschüssigen Fluorosphins

Difluorphenylphosphin⁷⁾ wirkt, wie die Reaktionen (1), (2) und (8) in Schema 1 zeigen, gegenüber seinen Cobalt(II)- und Nickel(II)-halogenid-Komplexen **1**, **2** und **13**⁴⁾ als Reduktionsmittel. Es erfolgt Reduktion von Ni^{II} zu Ni⁰ bzw. von Co^{II} zu Co^I unter Oxidation von PhPF₂ zu Tetrafluorphenylphosphoran⁸⁾ und 1,2-Diod-1,2-diphenyldiphosphan⁹⁾ bzw. Dibromphenylphosphin¹⁰⁾.

Schema 1



²⁾ W. S. Sheldrick und O. Stelzer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 926.

³⁾ O. Stelzer und E. Unger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1783.

⁴⁾ O. Stelzer, Chem. Ber. 107, 2329 (1974).

⁵⁾ W. S. Sheldrick, J. Subramanian und O. Stelzer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 966.

⁶⁾ J. F. Nixon, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 31, 363 (1970); Endeavour 32, 19 (1973).

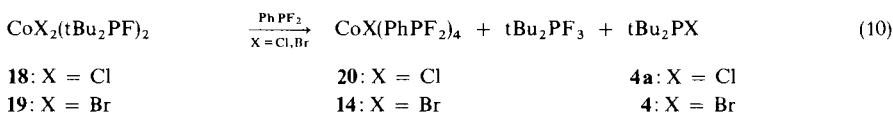
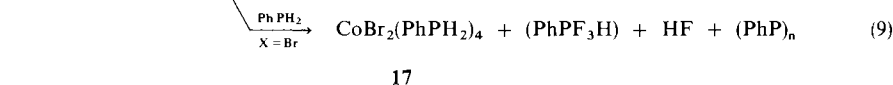
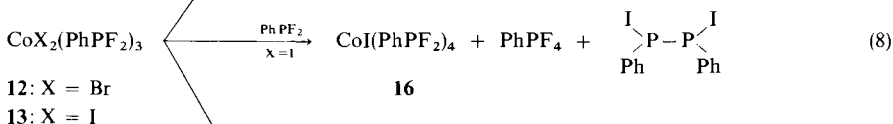
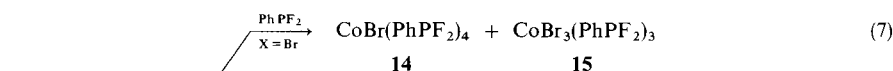
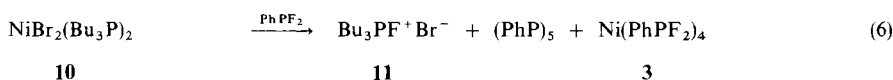
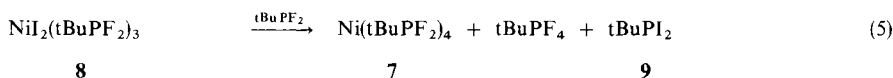
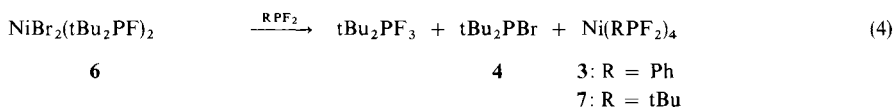
⁷⁾ R. Schmutzler, Chem. Ber. 98, 352 (1965).

⁸⁾ R. Schmutzler, in Advances in Fluorine Chemistry, Herausg. M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, Bd. 5, S. 257 ff., Butterworths, London 1965.

⁹⁾ N. G. Feshchenko, T. V. Kovaleva und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 39, 2184, 2188 (1969) [Chem. Abstr. 72, 43 796 t (1970)]; N. G. Feshchenko, Zh. K. Gorbatenko, T. V. Kovaleva und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 42, 284 (1972) [Chem. Abstr. 77, 48 590 j (1972)]; N. G. Feshchenko, T. V. Kovaleva und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 42, 287 (1972) [Chem. Abstr. 77, 48 569 j (1972)]; N. G. Feshchenko, T. V. Kovaleva und E. A. Melnichuk, Zh. Obshch. Khim. 46, 252 (1976) [Chem. Abstr. 85, 5779 a (1976)].

¹⁰⁾ M. Fild und R. Schmutzler, in Organic Phosphorus Compounds, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 4, S. 119, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

Schema 1 (Fortsetzung)



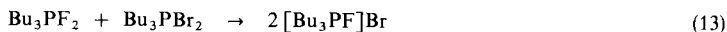
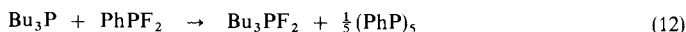
Die unter (1), (2), (6) und (8) beschriebenen Redoxreaktionen verlaufen bei Raumtemperatur erheblich rascher als die Redoxdisproportionierung von Difluorphenylphosphin⁷⁾. Das bei der letztgenannten Reaktion gebildete Pentaphenylcyclopentaphosphan, $(\text{PhP})_5$, dürfte daher als Reduktionsmittel bei den Umsetzungen nach (1), (2), (6) und (8) nicht in Frage kommen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß intermediär nach $2 \text{PhPF}_2 \rightleftharpoons \text{PhP} + \text{PhPF}_4$ gebildetes „PhP“ diese Rolle übernimmt.

Wie die Reaktionen (5) und (4) für $R = tBu$ zeigen, vermag auch $tBuPF_2$ ¹¹⁾, das nicht der für Difluorphosphine typischen Redoxdisproportionierung unterliegt, gegenüber den Nickelhalogenid-Komplexen $NiI_2(tBuPF_2)_3$ (8) und $NiBr_2(tBu_2PF)_2$ (6)^{2,3)} als Reduktionsmittel zu wirken. In beiden Fällen wird neben den Fluorphosphoranen $tBuPF_4$ ¹¹⁾ und tBu_2PF_3 ¹¹⁾ und den Halogenphosphinen $tBuPI_2$ bzw. tBu_2PBr der Nickel(0)-Komplex $Ni(tBuPF_2)_4$ (7) gebildet.

Interessant ist der Vergleich der bei den Reaktionen (3) und (4) (für $R = Ph$) gebildeten Produkte: Gleichgültig, ob Difluorphenylphosphin als Nickelhalogenid-Komplex (Reaktion 3) oder in freier Form (im Überschuß) eingesetzt wird, dient es ausschließlich zur Stabilisierung von Nickel(0) in $Ni(PhPF_2)_4$ (3)¹²⁾. Als Reduktionsmittel wirkt in beiden Fällen Di-*tert*-butylfluorphosphin¹¹⁾ und liefert neben Di-*tert*-butyltrifluorphosphoran¹¹⁾ Di-*tert*-butylbrom- bzw. -iodphosphin (4 bzw. 5).

Die Charakterisierung der bisher unbekanntenen Halogenphosphine tBu_2PBr (4), tBu_2PI (5) bzw. $tBuPI_2$ (9) erfolgte durch Vergleich ihrer NMR-Parameter mit denen von unabhängig dargestellten Proben. Bromdi-*tert*-butylphosphin (4) wurde durch Umsetzung von Phosphortribromid mit *tert*-Butylmagnesiumbromid gewonnen, die Iodphosphine 5 und 9 wurden durch Chlor-Iod-Austausch in tBu_2PCI ¹³⁾ bzw. $tBuPCI_2$ ¹³⁾ mit Natriumiodid erhalten.

Tetrakis(difluorphenylphosphin)nickel(0) (3)¹²⁾ entsteht in exothermer Reaktion neben Pentaphenylcyclopentaphosphan¹⁴⁾ und Tributylfluorphosphonium-bromid, $[Bu_3PF]Br$ (11)¹⁵⁾, wenn $NiBr_2(Bu_3P)_2$ (10)¹⁶⁾ mit überschüssigem Difluorphenylphosphin umgesetzt wird. Das Auftreten von $(PhP)_5$ und $[Bu_3PF]Br$ läßt sich durch die Reaktionen (11)–(13) plausibel machen.



Das nach Gl. (11) freigesetzte Tributylphosphin bildet mit Difluorphenylphosphin Tributyl-difluorphosphoran^{8,17)} neben Pentaphenylcyclopentaphosphan¹⁴⁾. Zu Gl. (12) analoge Reaktionen wurden in der Literatur bereits beschrieben¹⁸⁾. Tributylfluorphosphonium-bromid kann aus den nach Gl. (11) und (12) gebildeten Phosphor(V)-Verbindungen Bu_3PBr_2 und Bu_3PF_2 in quantitativer Ausbeute dargestellt werden [Gl. (13)]¹⁵⁾.

¹¹⁾ M. Fild und R. Schmutzler, J. Chem. Soc. A 1970, 2359.

¹²⁾ F. Seel, K. Ballreich und R. Schmutzler, Chem. Ber. 94, 1173 (1961); R. Schmutzler, Adv. Chem. Ser. 37, 150 (1963).

¹³⁾ M. Hoffmann und P. Schellenbeck, Chem. Ber. 100, 692 (1967); M. Fild, O. Stelzer und R. Schmutzler, Inorg. Synth. 14, 4 (1973).

¹⁴⁾ L. Maier in Lit.¹⁰⁾, Bd. 1, S. 399.

¹⁵⁾ R. Bartsch, R. Schmutzler und O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse. ³¹P-NMR: $\delta = -146.5$ (H_3PO_4); $J_{PF} = 1020$ Hz. ¹⁹F-NMR: $\delta = +160$ ($CFCI_3$).

¹⁶⁾ K. K. Chow, W. Levason und C. A. McAuliffe, Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands, Herausg. C. A. McAuliffe, S. 134 ff., McMillan Press Ltd., London, Basingstoke 1973.

¹⁷⁾ E. L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963).

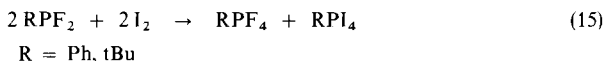
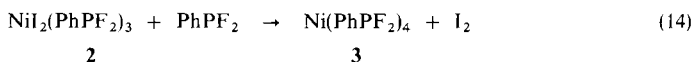
¹⁸⁾ F. Ramirez und E. A. Tsohis, J. Am. Chem. Soc. 92, 7553 (1970); J. C. Summers und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 9, 862 (1970).

Die Umsetzung der Bis(di-*tert*-butylfluorphosphin)cobalt(II)-Komplexe $\text{CoX}_2 \cdot (\text{tBu}_2\text{PF}_2)_3$ (**18**: X = Cl, **19**: X = Br) mit Difluorphenylphosphin verläuft analog zu der Reaktion (4). Als stabile Endprodukte entstehen hierbei die Cobalt(I)-Verbindungen **20** und **14**⁴⁾.

Die Natur des Halogens in den Komplexen $\text{CoX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ [X = Br (**12**), X = I (**13**)] bestimmt den Ablauf der Redoxreaktionen (7) und (8): Für X = Br spielt sich eine rasch verlaufende Redoxdisproportionierung (7)⁴⁾ ab, die die Cobalt(I)- und Cobalt(III)-Verbindungen **14** und **15** liefert, während für X = I Tetrakis(difluorphenylphosphin)cobalt(I)-iodid (**16**) unter gleichzeitiger Bildung von Tetrafluorphenylphosphoran⁸⁾ und 1,2-Diiodid-1,2-diphenyldiphosphan⁹⁾ erhalten wird. Phenylphosphin¹⁹⁾ reagiert mit **12** rasch im Sinne einer Ligandenverdrängungsreaktion zu smaragdgrünem Tetrakis(phenylphosphin)cobalt(II)-bromid, $\text{CoBr}_2(\text{PhPH}_2)_4$ (**17**) [Gl. (9)]. Hier unterbleibt eine Redoxreaktion, da **17** im Reaktionsmedium (Benzol) schwer löslich ist. **17** läßt sich nicht durch einfache Komplexbildungsreaktion zwischen Cobalt(II)-bromid und Phenylphosphin darstellen. *Issleib* et al.²⁰⁾ erhielten dabei eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{CoBr}_2(\text{PhPH}_2)_2$. Bei längerer Reaktionsdauer wird bei den Umsetzungen nach (9) in geringen Mengen die Bildung von Fluorwasserstoff sowie Pentaphenylcyclopentaphosphan¹⁴⁾ und Trifluorhydridophenylphosphoran, PhPF_3H ²¹⁾, beobachtet.

Die unter (1) bis (10) beschriebenen Reaktionen dürften wohl alle mit der Addition eines (oder zweier) zusätzlichen Phosphinliganden eingeleitet werden, da in den Ausgangskomplexen **1**, **2**, **6**, **8**, **10**, **12**, **13**, **18** und **19** die maximale Koordinationszahl (6) des Nickels bzw. Cobalts noch nicht erreicht ist.

Freies Iod, das z. B. bei der Umsetzung (2) nach Reaktion (14) intermediär entstehen könnte, läßt sich nicht für die Bildung von PhIP–PPhI verantwortlich machen. Difluorphenylphosphin setzt sich mit Iod entsprechend (15) um, wobei neben „Tetraiodphenylphosphoran“, PhPI_4 ⁹⁾ (das als ein Addukt von PhPI_2 ⁹⁾ und Iod, I_2 , zu beschreiben ist), PhPF_4 gebildet wird. *tert*-Butyldifluorphosphin¹¹⁾ reagiert in analoger Weise. Nach diesem Verfahren ist *tert*-Butyltetrafluorphosphoran¹¹⁾ auf einfache Weise zugänglich.



Für das intermediäre Auftreten von Komplexen des Typs $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{XL}_4]^+\text{X}^-$, die nach *Dartiquenave* et al.²²⁾ z. B. bei der Umsetzung überschüssigen Trimethylphosphins mit den Komplexen $\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{Me}_3\text{P})_3$ (X = Cl, Br, I) erhalten werden, ergeben sich bei den Reaktionen (1) bis (6) keine Hinweise. So wird z. B. die elektrische Leitfähigkeit der Komplexe $\text{NiX}_2(\text{PhPF}_2)_3$ (X = Br, I) in CH_2Cl_2 -Lösung auf Zusatz von PhPF_2 nicht erhöht.

¹⁹⁾ F. Pass und H. Schindlbauer, *Monatsh. Chem.* **90**, 148 (1959); W. Kuchen und H. Buchwald, *Chem. Ber.* **91**, 2871 (1958).

²⁰⁾ K. Issleib und G. Wilde, *Z. Anorg. Chem.* **312**, 287 (1961).

²¹⁾ E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* **3**, 1298 (1964).

²²⁾ P. Meier, M. Dartiquenave, Y. Dartiquenave und A. E. Kerbach, XVII. Int. Conf. on Coord. Chem., Hamburg 1976, *Disc. Abstr. S.* 221.

Das Ergebnis der Reaktionen (3), (4), (6) und (10) zeigt deutlich, daß Difluorosphine niedrige Oxidationsstufen von Übergangsmetallen besser zu stabilisieren vermögen als Monofluorosphine und tertiäre Phosphine. Die Bildung stabiler niederwertiger Metallkomplexe der Difluorosphine sowie der Energiegewinn bei Oxidation der Fluorosphine bzw. Trialkylphosphine zu Fluorphosphoranen bzw. Fluorphosphonium-halogeniden stellen die Triebkraft für die Reaktionen (1)–(6), (8) und (10) dar.

Das trifft auch für die Umsetzung von Eisen(III)-chlorid mit Difluorphenylphosphin zu. Hier tritt sofort Reduktion des Metallhalogenids FeCl_3 unter Bildung des kationischen Eisen(II)-Komplexes $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5]^+$ und Tetrafluorphenylphosphoran (neben Dichlorphenylphosphin²³⁾) ein¹⁾ [Gl. (16)].



21

Reduktion der *tert*-Butyl- und Phenyldifluorosphin-Komplexe 2, 8, 12, 13, 15, 21 und 22 mit unedlen Metallen und Amalgamen

Die Nickel(II)-Komplexe $\text{NiI}_2(\text{RPF}_2)_3$ 2 und 8 werden in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur durch Zinkpulver in Gegenwart von etwas Quecksilber rasch zu den Nickel(0)-Verbindungen $\text{Ni}(\text{RPF}_2)_4$ 3 und 7 reduziert. Dieses Verfahren läßt sich allgemein zur Synthese von Nickel(0)-Komplexen $\text{Ni}(\text{RPF}_2)_4$ unter schonenden Bedingungen einsetzen²⁴⁾. 3 und 7 können auch direkt, ausgehend von Nickel(II)-iodid und Zinkpulver in Gegenwart von überschüssigen Liganden in einer „Eintopfreaktion“ dargestellt werden.

Die zu (17) (Schema 2) analoge Umsetzung (19) der Cobalthalogenid-Komplexe 12, 13, 15 und 22⁴⁾ liefert überraschenderweise das vollständig substituierte Derivat 23 des Bis[tetracarbonylcobaltato(–I)]quecksilbers(II)²⁵⁾ in guter Ausbeute. Die Bildung von Komplexen des Typs 23 bei Redoxreaktionen nach Gl. (19) wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Führt man die Reduktion von 12 bzw. 13 nur mit Quecksilber durch, so erhält man die Cobalt(I)-Verbindungen 14 bzw. 16 [Gl. (18)].

Wird der Komplex 21 des Difluorphenylphosphins mit Eisenpulver (*Ferrum reductum*) in benzolischer Suspension reduziert, so entsteht der Eisen(II)-Komplex $\text{FeCl}_2(\text{PhPF}_2)_4$ (25) in guter Ausbeute. Zinkpulver oder ein Gemisch von Zinkpulver und Quecksilber als Reduktionsmittel eingesetzt, liefern den stabilen Eisen(0)-Komplex $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$ (24), aus dem durch Oxidation mit Brom oder Iod die zu 25 analogen Eisen(II)-Komplexe $\text{FeBr}_2(\text{PhPF}_2)_4$ (26) bzw. $\text{FeI}_2(\text{PhPF}_2)_4$ (27) erhalten werden.

Im Gegensatz zu den verwandten PF_3 -Komplexen $\text{FeX}_2(\text{PF}_3)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)²⁶⁾ sind 25, 26 und 27 in festem Zustand und in Lösung stabil gegen Luftsauerstoff und -feuchtigkeit.

Die Darstellung der Komplexe 23, 24 und 25 läßt sich auch als „Eintopfsynthese“ durchführen (siehe experimenteller Teil). Die Ausbeuten liegen dabei in bezug auf das eingesetzte Metallhalogenid bei 80–90%.

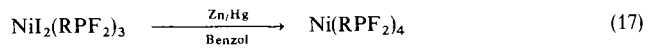
²³⁾ Lit.¹⁰⁾, S. 113.

²⁴⁾ O. Stelzer, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁵⁾ A. T. T. Hsieh und M. J. Mays, in *MTP International Review of Science*, Herausg. H. J. Emeleus, Bd. 6, S. 43, Butterworths, London 1973.

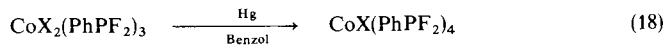
²⁶⁾ T. Kruck, R. Kobelt und A. Prasch, *Z. Naturforsch.*, Teil B 27, 344 (1972).

Schema 2



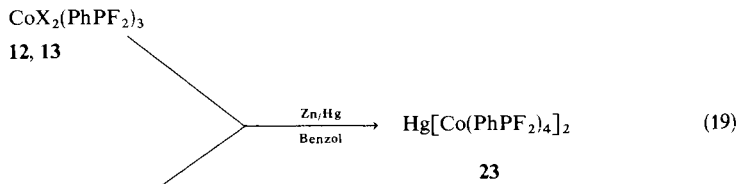
2: R = Ph
8: R = tBu

3: R = Ph
7: R = tBu

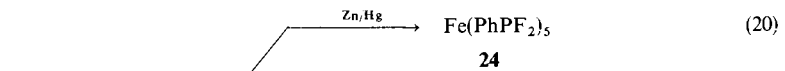


12: X = Br
13: X = I

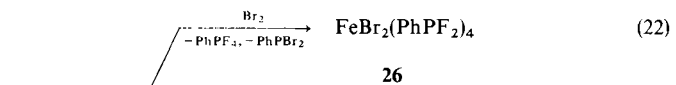
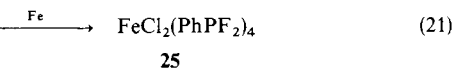
14: X = Br
16: X = I



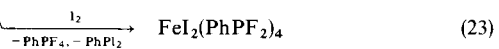
$\text{CoX}_3(\text{PhPF}_2)_3$
22: X = Cl
15: X = Br



$[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{FeCl}_4]$
21



$\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$
24



27

Die hier beschriebenen Reaktionen erinnern an die von *Hieber*²⁷⁾ bereits 1942 erarbeitete „reduzierende Carbonylierung“ zur Darstellung von Übergangsmetallcarbonylen. Die Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf Phosphortrifluorid, von *Kruck*²⁸⁾ als „reduktive Fluorphosphinierung“ bezeichnet, führte zur Synthese einer Vielfalt von PF₃-Komplexen der Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Allerdings verbieten die teilweise drastischen Reaktionsbedingungen bei der „reduktiven Fluorphosphinierung“ nach *Kruck* ein Arbeiten mit den thermisch weniger beständigen Fluorphosphinen wie z. B. PhPF₂⁷⁾.

Das Ergebnis der vorstehend beschriebenen Reduktionsreaktionen ist in hohem Maße von der Natur der Phosphinliganden abhängig. Trimethylphosphin bildet selbst unter Anwendung stärkster Reduktionsmittel wie Natrium (als Amalgam) nur den Cobalt(0)-Komplex Co(Me₃P)₄²⁹⁾, während Trimethylphosphit unter den Bedingungen der „Eintopfsynthese“ von **23** die ionogene Cobalt(-I)-Verbindung [Co{P(OMe)₃}₅]₂[ZnX₄] (X = Cl, Br)³⁰⁾ liefert. Das systematische Studium des Einflusses des Phosphinliganden auf die Natur der bei diesen Reaktionen gebildeten Komplexe ist Gegenstand laufender Arbeiten³⁰⁾.

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe **7**, **8**, **16**, **17**, **23**–**27**

Tab. 1. NMR-Daten der Komplexverbindungen **7**, **8**, **16**, **23**–**27** (Lösungsmittel Dichlormethan, Raumtemp.)

	¹ H-NMR ^{a)}		¹⁹ F-NMR ^{b)}		³¹ P-NMR ^{c)}	
	δ _H	N _{PH₃} [Hz] ^{d)}	δ _F	N _{PF₃} [Hz] ^{d)}	δ _P	J _{PF₃} [Hz] ^{e)}
7	1.21	16	68.7	1098	-255.0	≈ 1180
8	1.42	≈ 15	75.1	1186	-233.0	≈ 1180
16	≈ 7.2		44.8	1090	-224.0	≈ 1080
23	≈ 7.2		34.3	1050	-230.0	≈ 1070
24	≈ 7.2		31.3	1070	-241.1	≈ 1100
25	≈ 7.2		59.2	1142		
			40.3	1149		
26	≈ 7.2		55.1	1142		
			38.8	1149		
27	≈ 7.2		46.6	1122		
			35.4	1144		

a) δ-Werte rel. zu TMS.

b) δ-Werte rel. zu int. CCl₃F.

c) δ-Werte rel. zu ext. H₃PO₄ (85proz.).

d) Abstände der intensivsten Linien der Dubletts höherer Ordnung^{31, 32)}.

e) Abstände der intensivsten Linien der Triplets höherer Ordnung^{31, 32)}.

²⁷⁾ W. Hieber, Adv. Organomet. Chem. **8**, 1 (1970).

²⁸⁾ T. Kruck, Angew. Chem. **79**, 27 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 53 (1967).

²⁹⁾ H.-F. Klein, Angew. Chem. **83**, 363 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 343 (1971).

³⁰⁾ R. Bartsch und O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **7**, **16** und **23** zeigen Dubletts bzw. Triplets höherer Ordnung, dem A- bzw. X(X)-Teil von Spinsystemen des Typs $[\text{AX}_2]_4$ bzw. $[\text{AXX}']_4$ ^{31,32)} entsprechend (Tab. 1).

Das magnetische Moment von **17**, ermittelt nach der Methode von *Evans*³³⁾, in Dichlormethan unter Zusatz von freiem Phenylphosphin (≈ 1 Vol.-%) beträgt 1.70. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Lösungen bei 20°C ist gering.

Der grüne Komplex **17** ergibt rotbraune Lösungen in Dichlormethan, wobei geringe Mengen Cobalt(II)bromid abgeschieden werden, die auf Zusatz von ca. 1 Vol.-% Phenylphosphin in Lösung gehen. Das UV/VIS-Spektrum dieser Lösung ist verschieden von dem der Nujolverreibungen; **17** unterliegt in Lösung offensichtlich der Dissoziation. Ähnliches Verhalten wurde für Cobalt(II)-Komplexe sekundärer Phosphine, z. B. Et_2PH , $\text{CoBr}_2(\text{Et}_2\text{PH})_2$, von *Bressan* und *Rigo*³⁴⁾ gefunden.

Im IR-Spektrum (Nujolverreibung) weist **17** bei 2352 cm^{-1} eine Bande mittlerer Intensität (mit einer Schulter bei ca. 2368 cm^{-1}) auf, die wir der PH-Valenzschwingung³⁵⁾ zuordnen.

Der Eisen(0)-Komplex $\text{Fe}(\text{PhPF}_2)_5$ (**24**) zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum ein spiegelsymmetrisches Dublett höherer Ordnung^{31,32)}, das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Triplett höherer Ordnung auf, das bei ^{19}F -Heterospinentkopplung ein verbreitertes Singulett ohne Feinstruktur ergibt. Die Äquivalenz aller fünf PhPF_2 -Liganden bei Raumtemperatur wird durch einen im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Experiments rasch verlaufenden intramolekularen Ligandenaustausch bewirkt („Pseudorotation“)³⁶⁾. Rascher intramolekularer Platzwechsel der Liganden wurde auch in den zu **24** analogen Komplexen $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ ³⁷⁾, $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}(\text{PF}_3)_x$ ³⁸⁾ und $\text{Fe}[\text{P}(\text{OR})_3]_5$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{C}_3\text{H}_7$)³⁹⁾ beobachtet.

Den Eisenhalogenid-Komplexen **25**, **26** und **27** kommt eine *cis*-oktaedrische Ligandenanordnung zu. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigen in Übereinstimmung damit zwei Dubletts höherer Ordnung mit dem Integrationsverhältnis 1:1. Ein weitgehend ähnliches Erscheinungsbild wurde für die ^{19}F -NMR-Spektren der Trifluorphosphin-Komplexe $\text{FeX}_2(\text{PF}_3)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) von *Kruck*, *Kobelt* und *Prasch*²⁶⁾ gefunden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für finanzielle Unterstützung gedankt. Herrn Dr. H. Hellmann, Chemische Werke Hüls, Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, sowie Herrn Prof. Dr. H. Harnisch, Hoechst AG, gilt unser Dank für zahlreiche Chemikalienspenden. Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit. Die *Pechiney Ugine Kulman* unterstützte diese Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums.

³¹⁾ R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964); H. Günther, *Angew. Chem.* **84**, 907 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 861 (1972).

³²⁾ C. W. Haigh, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Bd. 4, S. 346, Academic Press, London, New York 1971.

³³⁾ D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003; J. L. Deutsch und S. M. Polling, *J. Chem. Educ.* **46**, 167 (1969).

³⁴⁾ M. Bressan und P. Rigo, *Inorg. Chem.* **14**, 38 (1975).

³⁵⁾ N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberly in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 299, Academic Press, New York, London 1964.

³⁶⁾ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960).

³⁷⁾ T. Kruck und A. Prasch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356**, 118 (1968).

³⁸⁾ H. Mahnke, R. J. Clark, R. Rosanske und R. K. Shelton, *J. Chem. Phys.* **60**, 2997 (1974).

³⁹⁾ P. Meakin, A. D. English, S. D. Ittel und J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1254 (1975).

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und Geräte s. Lit. ¹⁻⁴⁾.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Jeol C 60 HL High Resolution NMR-Spektrometer aufgenommen, das von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* zur Verfügung gestellt wurde.

Die Synthese der Ausgangsverbindungen Difluorphenylphosphin ⁷⁾, *tert*-Butyldifluorosphin ¹¹⁾ sowie Phenylphosphin ¹⁹⁾ erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Methoden. Das gilt auch für die Komplexverbindungen MX₂(PhPF₂)₃ (M = Co, Ni; X = Br, I) ⁴⁾, MX₂(tBu₂PF)₂ (M = Ni, X = Br; M = Co, X = Cl, Br) ³⁾, [FeCl(PhPF₂)₅][FeCl₄] ¹⁾ und NiBr₂(Bu₃P)₂ ¹⁶⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Redoxreaktionen unter dem Einfluß überschüssigen Fluorosphins

Die jeweils eingesetzten Komplexverbindungen (0.01 mol) wurden in wenig (ca. 10 ml) Benzol oder Dichlormethan suspendiert bzw. gelöst und das Phosphin (PhPF₂, tBu₂PF, tBuPF₂, PhPH₂) im Überschuß (ca. zwei- bis dreifache stöchiometrische Menge) unter strengstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit mit einer Spritze zugetropft. Nach Ablauf der Reaktion (erkenntlich

Tab. 2. Ligandenaustausch- und Redoxreaktionen, Ansätze, Reaktionszeiten, Ausbeuten

Komplex	g (jeweils 0.01 mol)	Phosphin	g (mol)	Reakt.-Zeit (h)	Reakt.-Produkt	Ausb. in g (%) ^{a)}
1	6.57	PhPF ₂	14.6 (0.1)	48	3	6.1 (95)
2	7.51	PhPF ₂	14.6 (0.1)	72	3	6.0 (93)
					PhIP – PPhI	4.0 (85)
1	6.57	tBu ₂ PF	16.4 (0.1)	24	3	5.2 (81)
					6	0.66 (12)
2	7.51	tBu ₂ PF	16.4 (0.1)	12	3	5.3 (82)
					6a	0.96 (15)
6	5.47	PhPF ₂	14.6 (0.1)	3	3	5.8 (90)
6	5.47	tBuPF ₂	12.6 (0.1)	48	7	5.1 (90)
10	6.23	PhPF ₂	14.6 (0.1)	1	3	5.1 (80)
13	7.51	PhPF ₂	14.6 (0.1)	8	16	6.8 (88)
					PhIP – PPhI	1.8 (77)
12	6.57	PhPH ₂	9.9 (0.09)	3	17	5.5 (83)
18	4.58	PhPF ₂	14.6 (0.1)	12	20	5.2 (77)
19	5.47	PhPF ₂	14.6 (0.1)	12	14	6.5 (90)

^{a)} Bezogen auf jeweils eingesetzten Komplex.

in den meisten Fällen durch die Änderung der Farbe des Reaktionsgemisches) wurden alle flüchtigen Anteile i. Hochvak. (10^{-3} Torr) bei Raumtemp. an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger kondensiert. Die in diesen Kondensaten vorhandenen Substanzen wurden ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch identifiziert. Die in den Rückständen verbleibenden Substanzen (Metallkomplexe und z. B. PhIP–PPhI) wurden durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Toluol- bzw. Dichlormethan/Hexan-Gemischen voneinander getrennt und, wenn möglich, anhand ihrer UV/VIS-, IR- und Massenspektren charakterisiert. Analytische Daten bestätigten die Zusammensetzung erstmals synthetisierter Verbindungen. Tab. 2 gibt Auskunft über Ansatzgrößen, Reaktionszeiten und Ausbeuten.

Tetrakis(tert-butylidifluorosphin)nickel(0) (7)

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{F}_8\text{NiP}_4$ (563.3) Ber. C 34.12 H 6.44 F 26.98 P 22.00
Gef. C 33.75 H 6.23 F 26.50 P 21.93
Molmasse 563 (massenspektrometr., bez. auf ^{58}Ni)

Tetrakis(difluorphenylphosphin)cobalt(I)-iodid (16)

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CoF}_8\text{IP}_4$ (770.1) Ber. C 37.43 H 2.62 F 19.73 P 16.09
Gef. C 37.00 H 2.66 F 20.40 P 15.90
Molmasse 770 (massenspektrometr., bez. auf ^{59}Co)

Tetrakis(phenylphosphin)cobalt(II)-dibromid (17)

UV/VIS-Spektrum (Lösungsmittel Dichlormethan, $c = 2 \cdot 10^{-3}$ M, Zusatz von PhPH_2 im molaren Verhältnis 1:15): λ_{max} (ϵ) = 700 (133), 665 (Schulter), 617 nm (133).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{CoP}_4$ (659.1) Ber. C 43.73 H 4.28 Br 24.25 P 18.80 akt. H 1.28
Gef. C 43.56 H 4.15 Br 24.37 P 18.43 akt. H 0.58 (20°C)
0.84 (90°C)

Bromdi-tert-butylphosphin (4): In einem 2-l-Dreihalskolben wurden 24.3 g (1 mol) Magnesiumspäne, die mit 300 ml getrocknetem Diethylether überschichtet waren, mit 25 ml *tert*-Butylbromid versetzt. Nach Einsetzen der Reaktion wurden weitere 90 ml [insgesamt 136.9 g (1 mol)] *t*BuBr, gelöst in 1 l Diethylether, innerhalb von 2 h so zugetropft, daß die Reaktionsmischung am Sieden blieb. Anschließend wurde noch 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach Erkalten der Reaktionsmischung 68 g (0.25 mol) Phosphortribromid, gelöst in 100 ml Diethylether, zugetropft. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß trennte sich die Reaktionsmischung in zwei Phasen. Die obere Phase enthielt das gewünschte **4**. Die Vakuumdestillation bei 5 Torr nach Abziehen des Ethers (bei $125^\circ\text{C}/50$ Torr) lieferte 18.1 g (32%, bezogen auf PBr_3) **4** (Sdp. $65 - 66^\circ\text{C}/5$ Torr) als ölige gelbe Flüssigkeit, die bei ca. -20°C erstarrte.

NMR: $\delta_{\text{H}} = 4.04$ (rel. CH_2Cl_2), $^3J_{\text{PH}} = 12.3$ Hz, $\delta_{\text{P}} = -150.5$ (rel. 85proz. H_3PO_4).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BrP}$ (225.1) Ber. C 42.69 H 8.06
Gef. C 41.85 H 7.76 Molmasse 225 (massenspektrometr., bez. auf ^{80}Br)

Di-tert-butylidodphosphin (5): 23.5 g (0.16 mol) fein zerriebenes Natriumiodid (2 d bei 140°C an der Luft getrocknet) wurden in 60 ml Aceton gelöst (bzw. suspendiert) und 9.9 g (0.055 mol) frisch destilliertes Di-*tert*-butylchlorphosphin zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 d bei Raumtemp. gerührt, dann über eine G3-Umkehrfritte abfiltriert und das Aceton bei $25^\circ\text{C}/100$ Torr abgezogen. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. ($60 - 70^\circ\text{C}/13$ Torr) abkondensiert. Das verbleibende gelbe Öl wurde bei 10 Torr fraktioniert destilliert. Man erhielt 9.4 g (63%, bezogen auf tBu_2PCl) **5** als gelbe ölige Flüssigkeit. Sdp. $105 - 107^\circ\text{C}/10$ Torr.

NMR $\delta_{\text{H}} = 4.03$ (rel. CH_2Cl_2), $^3J_{\text{PH}} = 12.2$ Hz, $\delta_{\text{P}} = -133.0$ (rel. 85proz. H_3PO_4).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{IP}$ (272.1) Ber. C 35.31 H 6.67 P 11.38

Gef. C 35.22 H 6.71 P 11.44

Molmasse 272 (massenspektrometr. bez. auf ^{127}I)

Umsetzung der Difluorophosphine RPF_2 ($\text{R} = \text{tBu}, \text{Ph}$) mit Iod

7.3 g (0.05 mol) Difluorphenylphosphin bzw. 6.4 g (0.05 mol) *tert*-Butyldifluorophosphin, gelöst in 10 ml Dichlormethan, wurden zur Lösung bzw. Suspension von 12.7 g (0.05 mol) Iod in 10 ml Dichlormethan unter Rühren getropft. Nach ca. 1 h fiel ein violett-roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen wurde. Im Filtrat konnten neben wenig, nicht umgesetztem Difluorophosphin die Tetrafluorophosphorane PhPF_4 und tBuPF_4 NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ausb. 13.5 g (88%, bezogen auf Difluorphenylphosphin) PhPI_4 bzw. 12.2 g (82%, bezogen auf *tert*-Butyldifluorophosphin) tBuPI_4 .

Tetraiodphenylphosphoran

$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}_4\text{P}$ (615.6) Ber. C 11.71 H 0.81

Gef. C 11.86 H 0.88

Molmasse 362 (Fragment höchster Masse entsprechend PhPI_4)

tert-Butyltetraiodphosphoran

$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}_4\text{P}$ (595.7) Ber. C 8.07 H 1.52

Gef. C 8.22 H 1.60

Molmasse 342 (Fragment höchster Masse entsprechend tBuPI_4)

Tris(tert-butyldifluorophosphin)nickel(II)-diodid (8): Zu einer Suspension von 6.26 g (0.02 mol) Nickel(II)-iodid in wasserfreiem Benzol wurden 7.56 g (0.06 mol) *tert*-Butyldifluorophosphin getropft und noch 12 h kräftig gerührt. Der nach Abfiltrieren der Reaktionslösung und Abziehen des Benzols bei 25°C/10 Torr verbleibende Rückstand wurde aus Dichlormethan/Petrolether-Gemischen bei -40°C umkristallisiert. Ausb. 11.7 g (85%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{I}_2\text{NiP}_3$ (690.8) Ber. C 20.86 H 3.94 P 13.45 Gef. C 19.97 H 3.67 P 12.69

tert-Butyldiiodphosphin (9): Eine Suspension von 13.0 g (0.086 mol) Natriumiodid in 20 ml Toluol wurde mit 6.02 g (0.04 mol) *tert*-Butyldichlorphosphin versetzt und 72 h intensiv gerührt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung rotbraun. Nach Abfiltrieren vom Niederschlag und Abziehen des Toluols bei 25°C/0.1 Torr erhielt man 9 als rotbraunes Öl. Ausb. 9.35 g (72%).

NMR: $\delta_{\text{H}} = 1.52$ (rel. TMS), $^3J_{\text{PH}} = 15.0$ Hz, $\delta_{\text{P}} = -166.0$ (rel. 85proz. H_3PO_4).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{I}_2\text{P}$ (341.9) Ber. C 14.05 H 2.65 Gef. C 13.72 H 2.59

Reduktion der Komplexe 2 und 8 mit Zink/Quecksilber. Die benzolische Lösung von 0.01 mol der Komplexverbindung 2 (7.51 g) bzw. 8 (6.91 g) wurde mit 1 ml Quecksilber und 13.08 g (0.2 mol) Zinkpulver 1–2 h kräftig geschüttelt. Nach Abzentrifugieren der Reaktionsmischungen und Abziehen des Lösungsmittels aus den klaren Zentrifugaten fielen 3 bzw. 7 in quantitat. Ausb. an. Charakterisierung durch ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren. Bei Durchführung der Reduktion nach dem „Eintopfverfahren“ wurden die Lösungen von 2 bzw. 8 durch Umsetzen von PhPF_2 bzw. tBuPF_2 mit überschüssigem Nickeliodid dargestellt.

Reduktion von 12 bzw. 13 mit Quecksilber: Je 0.01 mol (6.57 g 12, 7.51 g 13) wurden in 20 ml Benzol gelöst, mit 5 ml Quecksilber versetzt und 48 h kräftig geschüttelt. Dabei schlug die Farbe von Grün nach Braunrot um. Nach Entfernen des überschüssigen Quecksilbers wurde die Reaktionsmischung abfiltriert und die klare Lösung eingeengt. Ausb. 4.2 g (14) (88%); 5.3 g 16 (69%). Die Identifizierung erfolgte über UV/VIS-, IR- und NMR-Spektren.

Bis[tetrakis(difluorphenylphosphin)cobaltato(-I)]quecksilber(II) (**23**): Je 0.01 mol **12**, **13**, **22** und **15** wurden in benzolischer Lösung bzw. Suspension mit 5 ml Quecksilber und 5 g (0.08 mol) Zinkpulver versetzt, 48 h kräftig geschüttelt und danach das überschüssige Quecksilber durch Zentrifugieren entfernt. Die Rückstände wurden mehrmals mit Dichlormethan (insgesamt 180 ml) aufgenommen und erneut zentrifugiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel aus den Zentrifugaten fiel **23** als lockeres gelbes Pulver an, das aus Dichlormethan/Toluol bei -40°C umkristallisiert werden konnte. Ansätze und Ausbeuten Tab. 3.

Tab. 3. Darstellung von **23** aus **12**, **13**, **22**, **15**. Ansätze, Ausbeuten

Komplex Verb.	g (jeweils 0.01 mol)	je 5 ml Hg, g Zn-Pulver (mol)	Ausb. an 23 g (%)
12	6.57	5.0 (0.076)	7.0 (94)
13	7.51	5.0 (0.076)	6.8 (91)
22	6.49	5.0 (0.076)	5.3 (71)
15	7.83	5.0 (0.076)	5.9 (79)

„Eintopfsynthese“ von **23**: 4.37 g (0.02 mol) wasserfreies Cobalt(II)-bromid, 10 ml Quecksilber und 6.54 g (0.1 mol) Zinkstaub wurden in 50 ml Benzol unter kräftigem Rühren mit 14.6 g (0.1 mol) Difluorphenylphosphin umgesetzt. Die zunächst schmutzig-graue Lösung färbte sich innerhalb von 4–5 h kräftig orangegelb. Nach Aufarbeiten der Reaktionsmischung wie oben erhielt man 11.9 g (80%) **23**.

$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{F}_{16}\text{HgP}_8$ (1487.1) Ber. C 38.77 H 2.71 F 20.44 P 16.66

Gef. C 38.35 H 2.72 F 20.40 P 15.60

Molmasse 1398 (osmometr. in CHCl_3)

Pentakis(difluorphenylphosphin)eisen(0) (**24**): 5.1 g (0.005 mol) **21** wurden in 50 ml Benzol suspendiert und 10 ml Quecksilber sowie 6.5 g (0.1 mol) Zinkpulver zugegeben. Nach 2-tägigem Schütteln wurde abzentrifugiert und die Rückstände mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Abziehen von Benzol und Dichlormethan aus den Zentrifugaten erhielt man 3.2 g (81%, bezogen auf **21**) **24** als orangefarbenes feinkristallines Pulver. Zur weiteren Reinigung wurde aus Dichlormethan/Pentan/Toluol-Gemischen bei -40°C umkristallisiert.

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{F}_{10}\text{FeP}_5$ (786.2) Ber. C 45.83 H 3.20 F 24.16 P 19.70

Gef. C 45.51 H 3.10 F 24.22 P 19.31

Molmasse 786 (massenspektrometr., bez. auf ^{56}Fe),

730 (kryoskop. in Benzol)

„Eintopfsynthese“ von **24**: 3.25 g (0.02 mol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid, 10 ml Quecksilber und 6.5 g (0.1 mol) Zinkpulver wurden in benzolischer Suspension unter kräftigem Rühren mit 14.6 g (0.1 mol) Difluorphenylphosphin versetzt. Nach 8 h Reaktionsdauer wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Die Charakterisierung erfolgte durch Vergleich spektroskopischer Daten mit den entsprechenden Werten der anders dargestellten Verbindung. Ausb. 10.0 g (64%, bezogen auf FeCl_3).

Tetrakis(difluorphenylphosphin)eisen(II)-dichlorid (**25**): 3.25 g (0.02 mol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid und 5.58 g (0.1 mol) Eisenpulver wurden in 50 ml Benzol mit 21.9 g (0.15 mol) Difluorphenylphosphin versetzt und das Reaktionsgemisch 48 h kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Difluorphenylphosphins aus dem Filtrat erhielt man **25** als gelben kristallinen Festkörper. Nach Waschen mit 2 mal 20 ml absol. Ethanol lag **25** in analysenreiner Form vor. Ausb. 12.8 g (90%, bezogen auf FeCl_3).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{FeP}_4$ (711.1) Ber. C 40.54 H 2.83 Cl 9.97 F 21.37 P 17.42

Gef. C 39.86 H 2.84 Cl 10.44 F 20.80 P 16.76

Oxidation von 24 mit Brom bzw. Iod: 3.93 g (5 mmol) **24** wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und unter kräftigem Rühren mit 1.2 g (7.5 mmol) Brom bzw. 1.91 g (7.5 mmol) Iod (gelöst in Dichlormethan) umgesetzt. Die Reaktionsmischung färbte sich tiefrot. Nach ca. 2 h wurde Dichlormethan bei 20°C/200 Torr abgezogen und die verbleibenden flüchtigen Anteile an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger kondensiert (in diesen Kondensaten ließ sich in beiden Fällen PhPF_4 ^{19}F - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachweisen). Der Rückstand wurde mit Toluol/Dichlormethan aufgenommen und über eine G3-Umkehrfritte abfiltriert. Im verbleibenden Rückstand ließ sich im Fall der Umsetzung von **24** mit Iod UV- und massenspektroskopisch die Bildung von PhPI_4 nachweisen. **27** kristallisierte aus dem Filtrat bei Abkühlen auf -50°C in Form rubinroter Kristalle. **26** erhielt man nach Einengen des Filtrats und Waschen des nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstandes mit 2 mal 20 ml Methanol in analysenreiner Form als orangerote Kristalle.

Tetrakis(difluorphenylphosphin)eisen(II)-dibromid (26): Ausb. 2.0 g (50%, bezogen auf **24**).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{F}_8\text{FeP}_4$ (800.0) Ber. C 36.03 H 2.52 F 18.99 P 15.49
Gef. C 36.14 H 2.60 F 18.60 P 15.70

Tetrakis(difluorphenylphosphin)eisen(II)-diiodid (27): Ausb. 2.5 g (56%, bezogen auf **24**).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_8\text{FeI}_2\text{P}_4$ (894.0) Ber. C 32.25 H 2.25 F 17.00 I 28.39 P 13.86
Gef. C 32.99 H 2.21 F 16.80 I 28.09 P 13.66
Molmasse 860 (osmometr. in CHCl_3)

[227/77]