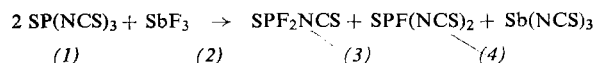


tropfenweise mit (1) versetzt (Molverhältnis 1,5:1), so bilden sich Thiophosphoryl-difluorid-isothiocyanat (3) und Thiophosphoryl-fluorid-diisothiocyanat (4).



Die Verbindung (4) wird während der Reaktion abdestilliert (Ausbeute 45 %, $K_p = 66-67^\circ/1,5$ Torr), während sich (3) in einer Kältefalle (-78°C ; Aceton/Trockeneis) sammelt und durch anschließende Fraktionierung gereinigt wird (Ausbeute 18 %, $K_p = 89,5-90^\circ\text{C}$).

Die Elementaranalyse bewies die Zusammensetzung von (3) und (4). Die Molgewichte betragen für (3) 159,1 (Regnault), 160 (kryoskopisch in Benzol) und für (4) 199 (kryoskopisch in Benzol).

Für (3) erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks die Dampfdruckgleichung

$$\log p = (-1756,3/T) + 7,7150$$

einen extrapolierten Siedepunkt von $90,1 \pm 0,5^\circ\text{C}$, eine Verdampfungswärme von $L = 8,049$ kcal/mol und eine Trouton-Konstante von $22,2$ cal/Grad. Beide Verbindungen sind helle Flüssigkeiten, die sich in Gegenwart von Wasserspuren unter Gelb- bis Braunfärbung zersetzen.

	^{19}F -NMR [a]			^{31}P -NMR [a]		
	$J_{\text{F-P}}$ [Hz]	δ_{F} [ppm]	Intensität	$J_{\text{F-P}}$ [Hz]	δ_{P} [ppm]	Intensität
SP(NCS)_3	—	—	—	—	—	—
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}$	1061	+ 27,4	1:1	1060	+ 9,1	1
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}_2$	1123	+ 36,6	1:1	1132	+ 28,6	1:1 [2]

[a] Als äußerer Standard diente CCl_3F bzw. H_3PO_4 (85 %).

	ν (CN)	ν (SC)	ν_{as} (PF)	ν_{s} (PF)	ν (PS)	Deform.
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}_2$	1970 sst [b]	1080 st	934 st	910 st	735 st	590 m 487 st
$\text{SP(NCS)}_2\text{F}$	1950 sst	1065 st	ν PF 905 st		745 st	640 sst 485 st

[b] Alle Zahlen bedeuten cm^{-1} ; m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

Eingegangen am 8. November 1966 [Z 370]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
34 Göttingen
Hospitalstraße 8-9

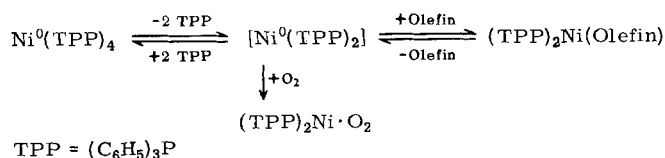
[1] B. S. Green, D. B. Sowerby u. K. J. Wihksne, Chem. and Ind. 1960, 1306.

[2] Vgl. E. Fluck, Z. Naturforsch. 19b, 869 (1964).

Sauerstoffkomplexe von nullwertigem Nickel, Palladium und Platin

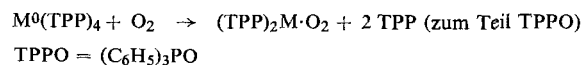
Von G. Wilke, H. Schott^[1] und P. Heimbach^[*]

Sauerstoff reagiert bei -78°C in Äther oder Toluol mit Bis-(triphenylphosphin)-olefin-nickel(0)-Komplexen und Tetrakis-(triphenylphosphin)-nickel(0). Dabei entsteht eine in Lösung unterhalb -35°C stabile Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$. Wahrscheinlich reagiert in allen Fällen das im Dissoziationsgleichgewicht wenigstens in Spuren vorhandene Bis-(triphenylphosphin)-nickel(0).

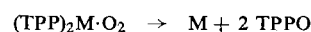


Aus Bis-(tricyclohexylphosphin)-äthylen-nickel(0) und Bis-(tripiperidinophosphin)-äthylen-nickel(0) konnten die analogen Komplexe $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$ und $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$ dargestellt werden, die in Lösung bis ca. -5°C bzw. -30°C stabil sind. Die steigende Stabilität der Komplexe mit Triphenylphosphin, Tripiperidinophosphin und Tricyclohexylphosphin entspricht der Stabilitätszunahme bei den analogen Äthylenkomplexen^[3].

Aus $\text{Pd}(\text{O})(\text{TPP})_4$ und $\text{Pt}(\text{O})(\text{TPP})_4$ konnten durch Sauerstoffeinwirkung in Benzol bei 20°C analoge Komplexe erhalten werden:



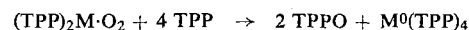
Diese Komplexe ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) sind stabiler als der Nickelkomplex, zersetzen sich aber bei tagelangem Rühren bei 20°C z.B. in Benzol ebenfalls. Die Zersetzung verläuft bei allen Komplexen nach folgendem Schema:



$\text{M} = \text{Ni}$ (schnelle Reaktion oberhalb -35°C)

$\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ (schnelle Reaktion oberhalb $+90^\circ\text{C}$, langsame Reaktion auch bei $+20^\circ\text{C}$ in Lösung)

Das freiwerdende Metall kann durch Zugabe überschüssigen Triphenylphosphins als $\text{M}(\text{O})$ -Komplex abgefangen werden.



$\text{M} = \text{Ni}$ (-35°C , Ausbeute 56 %)

$\text{M} = \text{Pd}$ ($+50^\circ\text{C}$, Ausbeute 85 %)

Das gebildete $\text{M}^0(\text{TPP})_4$ kann wieder mit Sauerstoff zum $(\text{TPP})_2\text{M}\cdot\text{O}_2$ reagieren. Läßt man auf eine Mischung von $\text{Ni}^0(\text{TPP})_4$ und überschüssigem TPP in Toluol Sauerstoff bei einer Temperatur (bei Ni oberhalb -35°C) einwirken, bei der die Sauerstoffverbindung bereits wieder zerfällt, dann wird TPP katalytisch mit molekularem Sauerstoff zum TPPO oxidiert. Mit Ni-Komplexen können so pro Ni-Atom ca. 50 Moleküle TPP oxidiert werden, mit Pd-Komplexen mindestens 500. Der maximal mögliche katalytische Umsatz wurde nicht bestimmt.

Die Hydrolyse des $(\text{TPP})_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$ mit wassergesättigtem Äther und Acetylaceton bei -78°C ergibt H_2O_2 mit 83,5 % Ausbeute und außerdem TPP. Brom reagiert mit $(\text{TPP})_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$ oder $(\text{TPP})_2\text{Pd}\cdot\text{O}_2$ bei -78°C bzw. 0°C in Äther. Dabei werden 31 bzw. 83 % der im Komplex gebundenen Menge an Sauerstoff frei.

Von den relativ stabilen Komplexen $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Ni}\cdot\text{O}_2$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}\cdot\text{O}_2$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}\cdot\text{O}_2$ konnten IR-Spektren aufgenommen werden. Die Pd- und Pt-Verbindung zeigen neben den Banden des Triphenylphosphins Banden bei ca. 875 bzw. 830 cm^{-1} , die den O-O-Schwingungen der komplexgebundenen Sauerstoffmoleküle zugeordnet werden können. Im Spektrum der Ni-Verbindung ist die O-O-Bande nicht zuzuordnen, da Tricyclohexylphosphin im gleichen Bereich absorbiert. In diesem Zusammenhang sei auf das $\text{O}_2\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$ von Vaska^[2] hingewiesen (O-O-Bande bei 860 cm^{-1}).

Eingegangen am 24. Oktober 1966 [Z 369]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. G. Wilke
Dr. H. Schott
Dr. P. Heimbach
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
433 Mülheim/Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Schott, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1965.

[2] L. Vaska, Science (Washington) 140, 809 (1963).

[3] G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.