

REINHARD SCHMUTZLER

Chemie der Phosphorfluoride, VII¹⁾

Synthese und Koordinationschemie der Fluorophosphate

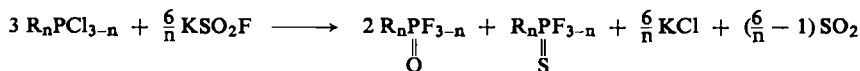
Contribution No. 92 - E. I. DuPont de Nemours & Co., Inc. Experimental Station Laboratory,
Explosives Department, Wilmington 98, Delaware, USA

(Eingegangen am 6. April 1963)

Eine Reihe von Fluorophosphiten der Formel $(\text{RO})_n\text{PF}_3-n$ (R = einwertiger Kohlenwasserstoffrest; $n = 1$ oder 2) und $\text{F}_2\text{PO}-\text{R}'-\text{OPF}_2$ (R' = zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest) wurde durch Halogenaustausch aus den entsprechenden Chlorverbindungen gewonnen. Die Reaktion dieser Fluorophosphate mit Nickelcarbonyl und mit Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarboxyl oder Molybdänhexacarbonyl führte zu Tetrasubstitutionsprodukten des Nickels(0) sowie zu Tricarboxyl-molybdän(0)-Komplexen von erheblicher Stabilität. Koordinationspolymere mit nullwertigem Nickel entstanden bei der Umsetzung von Nickelcarbonyl mit den bifunktionellen Liganden $\text{F}_2\text{POCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OPF}_2$ und $(p)\text{F}_2\text{PO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OPF}_2$. Die Eigenschaften der neuen Koordinationsverbindungen werden diskutiert.

In vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe^{2,3}; vgl. auch⁴⁾, wurden Versuche zur Darstellung von Fluorophosphinen, R_nPF_3-n (R = Kohlenwasserstoffrest) beschrieben. Es ist zu erwarten, daß derartige, bis vor kurzem unbekannte Verbindungen, interessante komplexbildende Eigenschaften besitzen.

Zur Darstellung von Fluorophosphinen erschienen Halogenaustauschreaktionen verschiedener Fluorierungsreagenzien mit den leicht zugänglichen entsprechenden Chlorphosphinen, R_nPCl_3-n erfolgversprechend. Nach kürzlichen Angaben in der Literatur^{5,6,7)} wurden gewisse perfluoralkylsubstituierte Halogenphosphine mittels Antimontrifluorids in Fluorophosphine übergeführt. Die Mehrzahl der Halogen- (zumeist Chlor-) phosphine reagiert mit bestimmten Fluorierungsmitteln entweder überhaupt nicht oder, sehr häufig, unter unerwarteten Redoxvorgängen. So führte die Anwendung von Kaliumfluorosulfat bei der Fluorierung von Alkyl- oder Aryl-chlorphosphinen stets zu Mono- oder Dialkyl-(bzw. Aryl)phosphonsäurefluoriden bzw. ihrer Thioanaloga. Die Elemente des Schwefeldioxyds addieren sich besonders leicht an den offenbar stark reduzierenden, dreiwertigen Phosphor der Fluorophosphine^{2,3,4)}, entsprechend



1) VI. Mitteil.: R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. 2 [1963] zur Veröffentlichung eingereicht.

2) R. SCHMUTZLER, J. inorg. nuclear. Chem. 25, 335 [1963].

3) R. SCHMUTZLER, Amer. Chem. Soc., Advances Chem. Ser., No. 37, 150 [1963].

4) F. SEEL, K. BALLREICH und R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. 94, 1173 [1961].

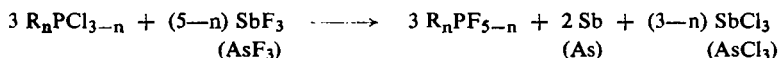
5) A. B. BURG und G. BRENDEN, J. Amer. chem. Soc. 80, 3198 [1958].

6) V. N. KULAKOVA, YU. M. ZINOV'EV und L. Z. SOBOROVSKII, Zhur. Obsch. Khim. 29, 3957 [1959]; C. A. 54, 20846^e [1960].

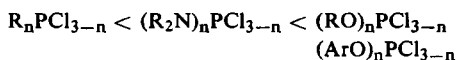
7) R. N. STERLIN, R. D. YATSENKO, L. N. PINKINA und I. L. KNUNYANTS, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, 1960, 1991; C. A. 55, 13296^h [1961].

Die starke Reduktionswirkung der Fluorphosphine offenbart sich in ihrer spontanen Entzündung an der Luft. Die Unbeständigkeit der dreiwertigen Oxydationsstufe des Phosphors in Fluorphosphinen zeigt sich auch darin, daß gewisse Vertreter, RPF_2 , einer Redoxdisproportionierung unterliegen, wobei das stabilere Fluorphosphoran, RPF_4 , und ein cyclisches Polyphosphin, $(\text{RP})_x$, entstehen⁶⁾.

Ein besonders interessanter Reaktionsverlauf wurde bei der Umsetzung von Trifluoriden der V. Gruppe, wie Arsen- oder Antimontrifluorid, mit Alkyl- oder Aryl-chlorphosphinen festgestellt^{8,9,10}. In jedem Falle erfolgte glatte Reaktion, jedoch erwiesen sich die Fluorierungsprodukte als Fluorphosphorane, R_nPF_{5-n} ($n = 1$ oder 2). Zahlreiche Vertreter dieser erst kürzlich entdeckten Klasse von Phosphorfluoriden sind somit leicht zugänglich nach:



Im Hinblick auf die leichte Zugänglichkeit einer Vielzahl von Tetra- und Trifluorphosphoranen erschien es von Interesse, die Fluorierungsreaktionen mittels Trifluoriden der V. Gruppe auf weitere Chloride des dreiwertigen Phosphors auszuweiten. Insbesondere wurde der Einfluß von Substituenten wie Dialkylamino-, Alkoxy- und Aryloxy-Gruppen untersucht, wobei die Elektronegativität der Substituenten von links nach rechts zunimmt:



R: einwertiger Arylrest Ar: einwertiger Arylrest

Die Fluorierung beider Verbindungstypen wurde bisher kaum untersucht und man konnte erwarten, daß Dialkylamino-chlorphosphine oder Chlorophosphite mit Trifluoriden der V. Gruppe ähnliche Redoxreaktionen eingehen wie alkyl- oder arylsubstituierte Chlorphosphine. Bisher unbekannte Verbindungen wie R_2NPF_4 oder $ROPF_4$ wären im Hinblick auf den Einfluß der p_n - d_n -Wechselwirkung zwischen Stickstoff bzw. Sauerstoff und Phosphor auf die Stereochemie dieser wahrscheinlich trigonal-bipyramidalen Moleküle interessant.

Diäthylamino-dichlorphosphin, $(C_2H_5)_2NPCl_2$, soll beispielsweise nach Berichten in der Patentliteratur^{11a-c)} mit Antimontrifluorid zu gasförmigem Diäthylamino-difluorphosphin reagieren, das bei Trockeneistemperatur kondensiert werden mußte. Bei Überprüfung dieser Reaktion wurde gefunden, daß Diäthylamino-difluorphosphin eine Flüssigkeit vom Sdp. 96° ¹²⁾ ist. Weitere Dialkylamino-difluorphosphine waren durch Fluorierung der entsprechenden Chlorverbindungen mittels Antimontrifluorids erhältlich. Die Isolierung kleiner Mengen elementaren Antimons in jedem Falle zeigte an, daß in gewissem Umfang eine Redoxreaktion stattfand. Des weiteren wurde die Bildung eines an der Luft rauchenden Gases (Phosphor-

⁸⁾ I. P. KOMKOV, S. Z. IVIN, K. W. KARAWANOV und L. JE. SMIRNOV, Zhur. Obshe. Khim. 32, 301 [1962].

9) R. SCHMUTZLER, Chem. and Ind. 1962, 1868.

¹⁰⁾ R. SCHMUTZLER, Phosphorus-Fluorine Chemistry IV, Inorg. Chem. 2, [1963] zur Veröffentlichung eingereicht.

11) a) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G., Franz. Pat. 807769 (26. 10. 1936); C. A. 31, 5934 [1937];
b) I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. (Erf. G. SCHRADER und O. BAYER), Dtsch. Reichs-Pat. 664438 (26. 8. 1938); C. A. 33, 803 [1939];

(7. 2. 1939); C. A. 33, 3500 [1939].

12) R. SCHMUTZLER, Phosphorus-Fluorine Chemistry V, Inorg. Chem. 2 [1963], zur Veröffentlichung eingereicht.

pentafluorid) beobachtet. Bei der Destillation der Reaktionsgemische verblieben hochviskose Rückstände und die flüchtigen Dialkylamino-difluorphosphine wurden in maximal 70-proz. Ausbeute erhalten. Falls Dialkylamino-tetrafluorphosphorane überhaupt entstanden, waren sie zu unbeständig, um isoliert zu werden.

Die Verknüpfung des Phosphors mit dem elektronegativeren Sauerstoff in den Chlorophosphiten bedingt ein anderes Reaktionsverhalten dieser Verbindungen gegenüber SbF_3 . Bisher wurde nur die Fluorierung von Methyl- und β -Chloräthyl-dichlorophosphit mittels Antimontrifluorids^{13, 14, 15)} beschrieben.

In Bestätigung der obigen Literaturberichte ließen sich verschiedene Typen von Chlorophosphiten mit Antimontrifluorid glatt fluorieren. Die Fluorophosphite wurden gewöhnlich in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten; Anhaltspunkte für eine mögliche Redoxreaktion unter Bildung von ROPF_4 wurden in keinem Falle gefunden.

Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der dargestellten Difluorophosphite, Bis-difluorophosphite und Monofluorophosphite (in letzterem Falle gehört das Phosphoratom einem Fünf- oder Sechsring an). Bis-difluorophosphite sind in der Literatur bisher nicht beschrieben, während Monofluorophosphite durch Umsetzung von Phosphordichlorfluorid mit dem entsprechenden Alkohol dargestellt wurden^{16, 17)}. Die direkte Fluorierung von Monochlorophosphiten scheint bisher nicht durchgeführt worden zu sein.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Beispielen wurde die Fluorierung der entsprechenden Chlorverbindungen meist mit Antimontrifluorid erzielt. Bei Zugabe eines geringen Überschusses von Antimontrifluorid zum Chlorophosphit erfolgte zumeist schwach exotherme Reaktion. Durch Kontrolle der Zugabegeschwindigkeit des Fluorierungsmittels ließ sich die Temperatur leicht zwischen 40 und 60° halten. Die Isolierung der Fluorophosphite erfolgte durch Destillation.

Das in verschiedenen Fällen in Tetramethylensulfon als polarem Medium¹⁸⁾ verwendete Natriumfluorid war nur bei der Fluorierung von 2-Chlor-1.3.2-benzodioxaphosphol wirksam. Kaliumfluorosulfonat^{19a, b)}, in Benzol suspendiert, wurde nur einmal angewendet. Man kann jedoch annehmen, daß dieses Reagenz zur Fluorierung beliebiger Chlorophosphite geeignet ist.

Die erhaltenen Fluorophosphite waren leicht destillierbare, verglichen mit den entsprechenden Chlorverbindungen, erheblich flüchtigere Flüssigkeiten. Der Siedepunkt von Difluorophosphiten lag gewöhnlich etwa 80–100° unter dem der ent-

¹³⁾ G. SCHRADER (I. G. FARBENINDUSTRIE A. G.), Report on Interrogation at B. I. O. S. Reception Centre, Hampstead, England, 1947.

¹⁴⁾ D. R. MARTIN und P. J. PIZZOLATO, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4584 [1950]; vgl. auch: D. R. MARTIN und P. J. PIZZOLATO, Inorg. Syntheses IV, S. 141, New York, Toronto, London, 1953.

¹⁵⁾ D. R. MARTIN, W. D. COOPER, D. R. SPESSARD und H. S. BOOTH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 809 [1952].






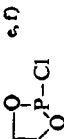
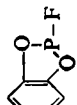
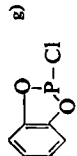
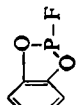
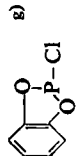
¹⁶⁾ H. G. COOK, J. D. ILETT, B. C. SAUNDERS, G. J. STACEY, H. G. WATSON, J. G. E. WILDING, und S. J. WOODCOCK, J. chem. Soc. [London] **1949**, 2921.

¹⁷⁾ GREAT BRITAIN MINISTRY OF SUPPLY (Erf. A. F. CHILDS und L. T. D. WILLIAMS) Engl. Pat. 810930 (25. 3. 1959); C. A. **53**, 15978 [1959].

¹⁸⁾ C. W. TULLOCK und D. D. COFFMAN, J. org. Chemistry **25**, 2016 [1960].

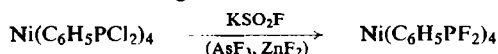
¹⁹⁾ a) F. SEEL, H. JONAS, L. RIEHL und J. LANGER, Angew. Chem. **67**, 32 [1955]; b) F. SEEL und L. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 293 [1955].

Tab. 1. Dargestellte Fluorophosphite

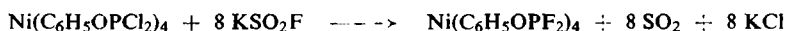
| Verbindung | Reaktionspartner | Menge (Mol) | Zeit (Std.) Temp. (°C) | Ausb. % | Sdp. (°C)/Torr Brechungsindex | Analyse C H F P |
|---|--|----------------|---------------------------|------------|----------------------------------|--|
|  | n-C ₃ H ₇ OPCl ₂ ^{a)} SbF ₃ | 0.6 0.5 | 2.5/50 | 81 | 44.5 n_D^{20} 1.3400 | Ber. 28.2 5.5 29.7 — Gef. 27.7 5.4 28.0 — |
|  | n-C ₄ H ₉ OPCl ₂ ^{b)} SbF ₃ | 0.3 0.3 | 0.5/40—50 2/75 | 88 | 75 n_D^{20} 1.3580 | Ber. 33.8 6.4 26.8 21.8 Gef. 35.1 6.7 26.2 21.0 |
|  | CH ₂ =CH—CH ₂ OPF ₂ SbF ₃ | 0.8 0.73 | 1/30 2/45 | 83.5 | 42 | Ber. 28.6 4.0 30.1 24.6 Gef. 28.6 4.2 28.5 25.4 |
|  | C ₆ H ₅ OPCl ₂ ^{d)} SbF ₃ | 1 0.95 | 1/50—60 1/100 | 86.5 | 58/60 n_D^{20} 1.4575 | Ber. 44.5 3.1 23.4 19.1 Gef. 45.3 3.4 23.3 18.9 |
|  |  ^{e, f)} SbF ₃ | 0.26 | 3/40 | 85 | 48/170 $n_D^{25.5}$ 1.4003 | Ber. 21.8 3.7 17.3 — Gef. 21.8 3.9 17.1 — |
|  |  ^{g)} SbF ₃ | 0.13 | | | | |
|  |  ^{g)} SbF ₃ | 0.3 | 2/50—100 | 89 | 36.5/6 n_D^{25} 1.5092 | Ber. 45.6 2.6 12.0 19.6 Gef. 45.8 2.8 12.0 19.3 |
| | SbF ₃ | 0.15 | | | | |

sprechenden Dichlorophosphite. Fluorophosphite sind weniger empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit als Chlorophosphite und bleiben für kurze Zeit an der Luft unverändert. Die Verbindungen greifen Glas nicht an und waren in verschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur bis zu zwei Jahren unverändert haltbar.

In den allgemeinen Eigenschaften ähneln die Fluorophosphite sehr den Dialkylamino-difluorosphinen¹²⁾. Wie bei letzteren, interessierte auch in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich die Komplexbildung der Fluorophosphite mit Übergangsmetallen (vgl. Tab. 2). Die einzigen bisher bekannten Komplexe mit Halogenophosphitliganden sind Tetrakis(phenyldichlorophosphit)-nickel(0), erhalten durch vollständige Substitution der CO-Gruppen im Ni(CO)₄ durch überschüssigen Liganden²⁰⁾ sowie Äthyldichlorophosphit-molybdän(0)-pentacarbonyl²¹⁾. In Analogie zu der früher mitgeteilten Umwandlung^{3,4)}



wurde Tetrakis(phenyldichlorophosphit)-nickel(0) mittels Kaliumfluorosulfins zum farblosen, flüssigen Fluorophosphit-Komplex fluoriert:



Die Verbindung war auch durch direkte Umsetzung von Nickelcarbonyl mit überschüssigem Fluorophosphit erhältlich. Die Austauschreaktion verlief glatt bei Raumtemperatur und wurde durch kurzes Erhitzen zu Ende geführt. Dieses Verhalten des neuen Liganden ist bemerkenswert, da Phosphortrifluorid, von dem sich die Fluorophosphite ableiten, mit Nickelcarbonyl nur sehr träge und selbst nach 100stündiger Einwirkung nicht vollständig reagiert. So ließ sich das interessante Ni(PF₃)₄ nicht durch direkte Umsetzung des Carbonyls mit dem Liganden erhalten²²⁾. Entsprechend den unterschiedlichen Elektronegativitäten von Fluor und Sauerstoff ist zu erwarten, daß Fluorophosphite bessere Donatoreigenschaften als die Stammverbindung, Phosphortrifluorid, besitzen. Diese Annahme wurde in weiteren Versuchen bestätigt. Insbesondere wurde die Reaktion von Fluorophosphiten mit Nickelcarbonyl, Molybdäncarbonyl und Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyl^{23,24)} untersucht.

n-Propyldifluorophosphit beispielsweise, reagierte bei Raumtemperatur lebhaft mit Nickelcarbonyl, jedoch wurden bei der niedrigen Rückflußtemperatur des Liganden (Sdp. 44,5°) nicht alle CO-Gruppen des Carbonyls ausgetauscht. Vollständige Substitution erfolgte leicht durch 5stündiges Erhitzen der Reaktionsmischung im Autoklaven auf 110°. Die in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltene, im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeit wurde als Tetrakis(n-propyldifluorophosphit)-nickel(0) identifiziert.

Kristallines Tetrakis(2-fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol)-nickel(0) war durch Umsetzung von Nickelcarbonyl mit überschüssigem Liganden bei Atmosphärendruck erhältlich.

20) L. MALATESTA und A. SACCO, *Ann. Chimica* **44**, 134 [1954].

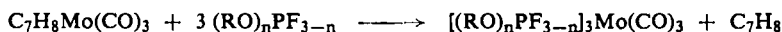
21) R. POILBLANC und M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 1301.

22) J. CHATT und A. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 3061.

23) E. W. ABEL, M. A. BENNETT, R. BURTON und G. WILKINSON, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 4559.

24) E. W. ABEL, M. A. BENNETT und G. WILKINSON, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 2323.

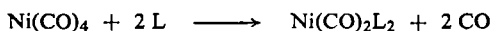
Tricarbonyl-molybdän(0)-Komplexe mit Fluorophosphitliganden waren durch Eliminierung des Kohlenwasserstoffs aus Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyl mit einem Überschuß der entsprechenden Verbindung leicht zugänglich:



Direkte Umsetzung von n-Propyldifluorophosphit mit Molybdänhexacarbonyl bei erhöhter Temperatur im Autoklaven führte zu einem Gemisch verschiedener Verbindungen. Tris(n-propyldifluorophosphit)-molybdän(0)-tricarbonyl, identisch mit dem aus Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyl erhaltenen Komplex, war das Hauptprodukt dieser Reaktion. Es ergaben sich Anhaltspunkte nicht nur für ein disubstituiertes Produkt, sondern auch für die Substitution von mehr als drei CO-Gruppen des Hexacarbonyls.

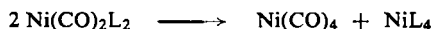
Tabelle 2 zeigt eine Reihe von Molybdäncarbonyl-Komplexen mit Fluorophosphitliganden.

Es wurde auch versucht, partiell substituierte Derivate des Nickelcarbonyls durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Carbonyl mit dem entsprechenden Fluorophosphit, z. B. im Molverhältnis 1:2, zu erhalten:



Mit $\text{L} = \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OPF}_2$ und 2-Fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol erfolgte ebenso glatte Austauschreaktion wie bei Anwendung eines Ligandenüberschusses. Durch das IR-Spektrum ließ sich das Vorliegen der Dicarbonylverbindungen eindeutig nachweisen, jedoch war es weder durch Hochvakuumdestillation noch durch Umkristallisieren unter sehr milden Bedingungen möglich, stabile Produkte zu isolieren. Zwar wurde bei der Reaktion von Nickelcarbonyl mit überschüssigem n-Propyldifluorophosphit neben dem tetrasubstituierten Produkt eine kleine Menge Dicarbonyl mit konstantem Siedepunkt erhalten, die Darstellung im präparativen Maßstab gelang jedoch nicht. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches stieg der Siedepunkt kontinuierlich an, bis schließlich $\text{Ni}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OPF}_2)_4$ als einziges definiertes Produkt überging.

Auch das feste Dicarbonyl-nickel-Derivat mit 2-Fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol ließ sich rein nicht erhalten. Bei wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan wurde starker Nickelcarbonyl-Geruch festgestellt, während die Intensität der IR-Absorption im CO-Valenzschwingungsbereich ständig abnahm und schließlich völlig verschwand. Isoliert wurde allein der schon früher erhaltene tetrasubstituierte Komplex. Nach diesen Beobachtungen ist partiell fluorophosphitsubstituiertes Nickelcarbonyl offenbar instabil und dismutiert in Nickelcarbonyl und die sehr stabile tetrasubstituierte Verbindung:



Beständige erweisen sich teilsubstituierte Derivate des Nickelcarbonyls mit Dialkylamino-difluorophosphinliganden¹²⁾. Bei der Umsetzung dieser Liganden mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 2:1 ließen sich leicht stabile Dicarbonyle, $\text{Ni}(\text{CO})_2\text{L}_2$, erhalten. Es zeigte sich jedoch, daß auch diese Verbindungen zur Dismutation neigen.

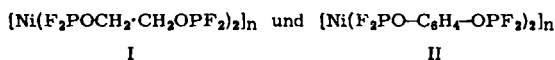
Tab. 2. Nickel(0)- und Molybdän(0)-Komplexe mit Fluorophosphitliganden (L)

| Verbindung | Darstellungsmethode | Sdp. (°C/Torr) | Schmp. (°C) |
|---|--|--------------------------------|-------------------------|
| $\text{Ni}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OPF}_2)_4$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L}$ | 140.5—143/0.5 | |
| $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2)_4$ | a) $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_2)_4 + \text{KSO}_2\text{F}$ b) $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L}$ | flüssig, nicht destillierbar | |
| $\text{Ni}\left(\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{P}(\text{F})\text{F}\right)_4\right)$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L}$ | | 129—130 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OPF}_2)_3$ | a) $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{L}$ b) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3 + \text{L}$ | 128/0.025—131/0.05 125/0.05 | |
| $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2)_3$ | $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3 + \text{L}$ | | 47 |
| $\text{Mo}(\text{CO})_3\left(\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-\text{P}(\text{F})\text{F}\right)_3\right)$ | $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3 + \text{L}$ | | 89.5—91 |
| $[\text{Ni}(\text{F}_2\text{POCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OPF}_2)_2]_n$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L}$ [Molverhältnis L : $\text{Ni}(\text{CO})_4 > 2:1$] | | allmähliche Zers. > 250 |
| $[\text{Ni}(\text{F}_2\text{PO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OPF}_2)_2]_n$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L}$ [Molverhältnis L : $\text{Ni}(\text{CO})_4 > 2:1$] | | Zers. > 300 |
| $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{F}_2\text{PO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OPF}_2)]_n$ | $\text{Ni}(\text{CO})_4 + \text{L}$ [Molverhältnis L : $\text{Ni}(\text{CO})_4 < 2:1$] | | Zers. |

Es war nun interessant, auch die bisher unbekannten bifunktionellen Liganden vom Typ $F_2PO-R'-OPF_2$ (R' = zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest) zu untersuchen. Während über die Komplexbildung der Diphosphine, R_2P-PR_2 , (R = einwertiger Kohlenwasserstoffrest) bisher verhältnismäßig wenig berichtet wurde, ist über Diphosphine mit R = Halogen, abgesehen vom P_2J_4 , fast nichts bekannt. Die Existenz von P_2Cl_4 wurde erst kürzlich gesichert^{25a-c)}, das besonders interessante F_2P-PF_2 ist unbekannt.

In der Literatur sind verschiedene Bis-dichlorophosphite beschrieben und es zeigte sich, daß die Chloride durch Antimontrifluorid leicht in die entsprechenden Fluoride übergeführt werden (vgl. Tabelle 1). Äthylenglykol-bis-difluorophosphit und Hydrochinon-bis-difluorophosphit waren als stabile, farblose, destillierbare Flüssigkeiten erhältlich.

Die Umsetzung beider Liganden mit Nickelcarbonyl wurde zunächst bei einem Molverhältnis Ligand : Nickelcarbonyl $> 2 : 1$ untersucht. In beiden Fällen entwickelte sich bereits bei Raumtemperatur sehr lebhaft Kohlenmonoxyd. Nach Erhitzen zur Vervollständigung der Reaktion wurden CO-freie, offenbar polymere Produkte erhalten:



Die spröden, farblosen Komplexe ließen sich staubfein vermahlen und erwiesen sich selbst an der Luft als bemerkenswert temperaturbeständig. Beide Produkte schmolzen selbst bei Temperaturen über 200° nicht. Beim Erhitzen auf der Thermo- waage in Stickstoffatmosphäre zeigte I den ersten Gewichtsverlust bei 190° , der sich bei 265° stark beschleunigte, während II unterhalb 280° keinerlei Gewichtsverlust erlitt und sich erst oberhalb 325° schnell zersetzte.

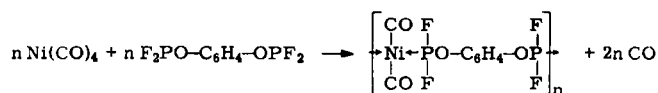
I und II sind in einer großen Anzahl von Lösungsmitteln unlöslich. Beide Produkte sind röntgenamorph und lassen sich auch unter hohem Druck und Temperaturen bis zu 160° nicht tablettieren. IR-Spektren von Nujol- oder Fluorolube-Suspensionen zeigten nur breite, unaufgelöste Banden, während sich die Produkte mit Kaliumbromid nach der gewöhnlichen Technik nicht verpressen ließen. Die IR-Spektren der Nujol-Suspension lassen jedoch keinen Zweifel an der vollständigen Substitution der CO-Gruppen im Nickelcarbonyl. Die magnetische Messung²⁶⁾ an einer über ein Jahr gelagerten Probe von $[Ni(F_2POC_6H_4OPF_2)_2]_n$ zeigte, daß das Nickel im wesentlichen nullwertig vorlag. Das effektive magnetische Moment von 0.6 B. M. (nach Berücksichtigung der diamagnetischen Korrekturen) zeigt nur leichte Oxydation an.

Die offenbar starke Vernetzung der Produkte machte das Studium ihrer Eigenschaften schwierig, und wir erwarteten daher, daß die Reaktion von Nickelcarbonyl mit Bis-

²⁵⁾ a) A. FINCH, *Canad. J. Chem.* 37, 1793 [1959]; b) W. L. JOLLY, C. B. LINDAHL und R. W. KOPP, *Inorg. Chem.* 1, 958 [1962]; c) A. A. SANDOVAL und H. C. MOSER, *ebenda* 2, 27 [1963].

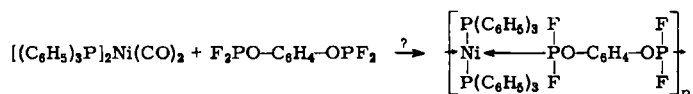
²⁶⁾ Diese Information wurde in dankenswerter Weise von Prof. R. S. NYHOLM, William Ramsay and Ralph Forster Laboratory, University College, London, zur Verfügung gestellt (persönl. Mitteil.).

difluorophosphit im Molverhältnis 1:1 Produkte mit günstigeren Eigenschaften, insbesondere mit besserer Löslichkeit, ergeben könnte. Tatsächlich wurde nach



eine gummiartige, hellgraue Substanz isoliert, deren Analyse exakt dem erwarteten Dicarboxyl entsprach. Die Unlöslichkeit des Produktes legte auch hier eine polymere Struktur nahe, jedoch war die chemische und thermische Stabilität geringer als bei $[\text{Ni}(\text{F}_2\text{POC}_6\text{H}_4\text{OPF}_2)_2]_n$. Das IR-Spektrum eines KBr-Preßlings sprach für das Vorliegen eines Dicarboxylnickel(0)-Derivates.

Schließlich wurde versucht, die CO-Gruppen im Bis(triphenylphosphin)-nickel(0)-dicarboxyl²⁷⁾ durch Hydrochinon-bis-difluorophosphit zu ersetzen:



Das Dicarboxyl reagierte leicht mit überschüssigem Bis-difluorophosphit, jedoch wurde unter verhältnismäßig milden Bedingungen nicht nur CO, sondern auch koordiniertes Triphenylphosphin verdrängt. Das Produkt bestand aus einer Mischung von $[\text{Ni}(\text{F}_2\text{POC}_6\text{H}_4\text{OPF}_2)_2]_n$ und $\{\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{F}_2\text{POC}_6\text{H}_4\text{OPF}_2)\}_n$.

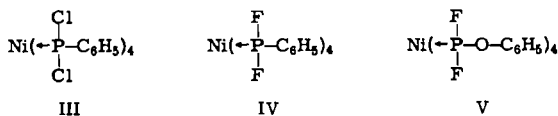
DISKUSSION

Ähnliche Überlegungen wie für Dialkylamino-difluorophosphine gelten vermutlich für Fluorophosphite und ihre Komplexbildung. Die Tatsache, daß Dichlorophosphite durch Antimotrifluorid ausschließlich in die entsprechenden Fluorophosphite übergeführt werden, ohne daß eine Redoxreaktion beobachtet wird, ist zweifellos eine Folge der durch die Anwesenheit des Sauerstoffatoms verminderten Basizität des dreiwertigen Phosphors. Dichlorophosphite verhalten sich somit ähnlich wie Phosphortrichlorid, das durch verschiedene Reagenzien in PF_3 umgewandelt wird, ohne daß infolge einer Redoxreaktion Phosphor-pentafluorid gebildet wird. Fluorophosphine, RPF_2 oder R_2PF , andererseits sind stärkere Lewis-Basen, entsprechend der, verglichen mit Sauerstoff oder Fluor, geringeren Elektronegativität des Kohlenstoffs. So wird die Mehrzahl der Chlorphosphine mittels Arsen- oder Antimotrifluorids leicht in Fluorophosphorane, $\text{R}_n\text{P}^{\text{V}}\text{F}_{5-n}$, übergeführt. Es wurde jedoch beobachtet, daß Perfluoralkylsubstituenten in Phosphor(III)-halogeniden deren Überführung in Fluorophosphorane verhindern; Perfluoralkyl-fluorophosphine konnten so bei der Reaktion der entsprechenden Chlorphosphine mit Antimotrifluorid in guter Ausbeute isoliert werden⁵⁻⁷⁾.

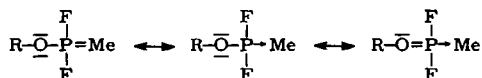
Bezüglich der unerwartet günstigen Donatoreigenschaften der Fluorophosphite gegenüber Übergangsmetallen ist zu bemerken, daß der Austausch eines Fluoratoms im PF_3 gegen die weniger elektronegative Alkoxy- oder Aryloxy-Gruppe die Basizität des Phosphoratoms wesentlich erhöht. Die durch Fluorophosphite, im Gegensatz zum PF_3 ²²⁾, leicht erfolgende Totalsubstitution von CO im Nickelcarboxyl wird so leicht verständlich.

²⁷⁾ J. D. ROSE und F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] 1950, 69.

Die Stabilität der Fluorophosphit-Komplexe ist zweifellos mit auf den induktiven Effekt der an Phosphor gebundenen elektronegativen Fluoratome zurückzuführen, jedoch scheinen auch noch andere Faktoren eine Rolle zu spielen. Als typisches Beispiel sei folgende Komplexreihe betrachtet:

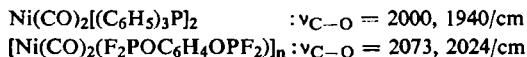


III schmilzt bei 95°, ist in reinem Zustand stabil, wie zahlreiche andere Nickel(0)-phosphin-Komplexe, jedoch in organischen Lösungsmitteln sehr zersetzlich. Selbst bei strengem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß bilden sich in vielen Lösungsmitteln Fällungen wechselnder Zusammensetzung. Für die Vakuumsublimation ist die Flüchtigkeit zu gering. Komplex IV, durch Fluorierung von III erhältlich, schmilzt 30° tiefer und ist im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar. IV ist zwar erheblich stabiler als III, in Lösung aber ebenfalls nur wenig beständig. V, im Hochvakuum nicht flüchtig, ist von bemerkenswerter thermischer und besonders chemischer Stabilität. Es zersetzt sich nur langsam oberhalb 150°/0.5 Torr und seine Lösungen sind selbst in Anwesenheit von Luft und Feuchtigkeit beständig (IR-Spektrum und Brechungsindex einer Probe waren nach einmonatiger Luft- und Wassereinwirkung unverändert). Somit scheint der an Phosphor gebundene Sauerstoff für die außerordentliche Stabilität von V und ähnlicher Verbindungen verantwortlich zu sein. Wie im Falle der Dialkylamino-difluorophosphine¹²⁾ kann eine Resonanzstabilisierung der Übergangsmetall-Komplexe



angenommen werden. Ähnliche Strukturen sind in Fluorophosphin-Komplexen vom Typ IV ausgeschlossen.

Infrarot-Spektren wurden von den freien Liganden und ihren Koordinationsverbindungen aufgenommen. Im allgemeinen unterschieden sich die Spektren der Fluorophosphite von denen der entsprechenden Chlorophosphite nur wenig. Durch Vergleich der IR-Spektren ließen sich die P—F-Valenzschwingungen leicht zuordnen. Sie fallen zumeist in den Bereich 750—800/cm. Wie bereits früher an anderen Fluorophosphin-Komplexen^{3,4,12)} beobachtet, werden die P—F-Valenzschwingungen durch die Koordination des Fluorophosphits an das Übergangsmetall nur unerheblich beeinflusst. Bei Fluorophosphit-nickeldicarbonylen sind die CO-Valenzschwingungen erheblich nach höheren Wellenzahlen verschoben:



Wie im Falle der Nickeldicarbonyle werden die CO-Absorptionen von Molybdäntricarboxyl-derivaten in dem für endständige Carbonylgruppen typischen Bereich (ca. 2000/cm) gefunden. Die CO-Absorptionen von Komplexen mit Liganden des dreiwertigen Phosphors sind gegenüber denen von Koordinationsverbindungen mit N-Basen deutlich nach höheren Frequenzen verschoben²⁴⁾. Dieser Anstieg läßt sich auf den Doppelbindungsanteil der Metall—Ligand-Bindung zurückführen. Bei Fluorophosphit-Komplexen ist der π -Charakter der Phosphor—Metall-Verknüpfung noch stärker ausgeprägt, da hier die Einbeziehung von d-Orbitals des P-Atoms infolge der anwesenden elektronegativen Fluoratome begünstigt ist. Die Anordnung

der Liganden in den Molybdäntricarbonylderivaten ist nicht mit Sicherheit bekannt. Die Bildung der Komplexe aus Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyl und dem jeweiligen Liganden legt jedoch nahe, daß die CO-Gruppen in der resultierenden oktaedrischen Anordnung *cis*-ständig sind. In Übereinstimmung damit werden normalerweise zwei starke CO-Absorptionen beobachtet¹²⁾, mit Ausnahme von Tris(2-fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol)-molybdän(0)-tricarbonyl, bei dem eindeutig drei scharfe CO-Valenzschwingungen festgestellt wurden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Da die meisten der hier beschriebenen Verbindungen sauerstoffempfindlich sind, wurden alle Operationen in trockener Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Lösungsmittel wie Äther, Hexan oder Benzol wurden über Natrium-Blei-Legierung („Safe-Sodium“) getrocknet. Antimontrifluorid wurde in handelsüblicher Reinheit verwendet (Hersteller Ozark Mahoning Co.). Nickelcarbonyl und Molybdänhexacarbonyl wurden von der Matheson Co. bzw. Climax Molybdenum Co., Cycloheptatrien (gaschromatographische Prüfung ergab 95-proz. Reinheit) von der Shell Chemical Company bezogen. Chlorophosphite waren nach den in Tab. 1 aufgeführten Literaturangaben erhältlich.

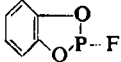


Darstellung von Fluorophosphiten

Daten zur Synthese von Fluorophosphiten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für den Halogen austausch bei Chlorophosphiten diente fast ausschließlich Antimontrifluorid. Ein typisches Beispiel für eine derartige Fluorierung ist folgendes:

Hydrochinon-bis-difluorophosphit: Ein 100-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Thermometer, Rückflußkühler mit Trockenrohr, und Feststofftrichter, wurde sorgfältig mit Stickstoff ausgespült. Im Stickstoffgegenstrom wurden 100 g (320 mMol) *Hydrochinon-bis-dichlorophosphit* eingefüllt, langsam zum Schmelzen erhitzt und im Laufe einer Stunde mit 85 g (475 mMol) *Antimontrifluorid* versetzt. Die Reaktion verlief schwach exotherm, die Temperatur wurde auf 50–60° gehalten. Destillation i. Vak. und nachfolgendes Fraktionieren über eine 25-cm-Glas-Helix-Kolonne lieferte 70 g (89%) *Hydrochinon-bis-difluorophosphit* vom Sdp.₁₂ 59°.

In speziellen Fällen wurde *Natriumfluorid*, suspendiert in Tetramethylensulfon¹⁸⁾, oder *Kaliumfluorosulfonat* in Benzol¹⁹⁾ als Fluorierungsmittel verwendet.

Von einigen der Verbindungen wurden ¹⁹F-NMR-Spektren aufgenommen. Die Spin-Kopplungskonstanten (J_{P-F}) wurden in guter Übereinstimmung mit derjenigen der bisher einzigen untersuchten Verbindung dieses Typs, CH₃OPF₂ (J_{P-F} = 1280 Hz)²⁸⁾ gefunden:

| Verbindung | J_{P-F} (Hz) | ; δ in ppm (CCl ₃ F als innerer Standard) |
|--|----------------|---|
| n-C ₃ H ₇ OPF ₂ | 1287 | + 49.2 |
| CH ₂ =CH-CH ₂ OPF ₂ | 1290 | + 48.8 |
| F ₂ POCH ₂ -CH ₂ OPF ₂ | 1295 | + 49.0 |
| C ₆ H ₅ OPF ₂ | 1326 | + 44.5 |
|  | 1305 | — |
| F ₂ PO-  -OPF ₂ | 1328 | + 44.9 |
|  | 1223 | + 41.3 |

28) J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, S. 329, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, Toronto, London 1959.

Koordinationsverbindungen mit Fluorophosphit-Liganden

A. Nickel(0)-Derivate

Tetrakis(*n*-propyldifluorophosphit)-nickel(0): Ein 100 ccm-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter (Druckausgleich), einem zum Boden des Kolben reichenden Thermometer und einem Wasserkühler, auf den ein Trockeneis-Rückflußkühler mit Hg-Ventil aufgesetzt war, wurde wiederholt evakuiert (1 Torr) und mit Stickstoff gefüllt. 50.9 g (0.4 Mol) *n*-Propyldifluorophosphit wurden vorgelegt und unter magnetischem Rühren mit 11.9 g (0.07 Mol) Nickelcarbonyl tropfenweise versetzt. Es entwickelte sich lebhaft Kohlenmonoxid, jedoch war auch nach 20stdg. Rühren bei maximal 50° Innentemperatur nicht das gesamte CO entbunden. Die Reaktionsmischung wurde daher auf 0° gekühlt, mittels einer Kolbenpipette in einen 75-ccm-Autoklaven überführt und 5 Stdn. auf 110° erhitzt. Das Druckgefäß wurde auf -80° gekühlt, entbundenes CO abgeblasen und das verbleibende farblose $Ni(n-C_3H_7OPF_2)_4$ i. Vak. über eine 25-cm-Glas-Helix-Kolonne destilliert (nur geringe Zers. bei 170° Kolbeninnentemperatur). Sdp._{0.5} 140.5–143°; $n_D^{25.5}$ 1.4321, Ausb. 38.0 g (95%).

$Ni(C_3H_7OPF_2)_4$ (511.0) Ber. C 25.2 H 4.9 F 26.6 Ni 10.3 P 21.7
Gef. C 25.0 H 4.9 F 26.9 Ni 10.3 P 21.4
Mol-Gew. 535 (isopiestic in Aceton)

$Ni(n-C_3H_7OPF_2)_4$ ist diamagnetisch, $\chi_{Mol} -283.1 \times 10^{-6}$ [cm³·Mol⁻¹] bei 298°K; magnetisches Moment μ_{eff} 0.38 B. M. (nach Berücksichtigung der diamagnetischen Korrekturen).

IR-Spektrum (reine Flüssigkeit): 2960 (vs), 2890 (s); 1466 (s), 1439 (vw); 1391 (s); 1350 (w); 1278 (w); 1256 (m); 1150 (s); 1055, 1033 (vs); 904 (s); 838, 805(vs); 740, 728 (s).

Tetrakis(phenyldifluorophosphit)-nickel(0)

a) **Fluorierung von Tetrakis(phenyldichlorophosphit)-nickel(0) mit Kaliumfluorosulfinat:** Ein 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler (verbunden mit Hg-Ventil), mechanischem Rührer und Hahnstopfen wurde evakuiert und im N₂-Gegenstrom mit der Lösung von 12.6 g (15 mMol) Tetrakis(phenyldichlorophosphit)-nickel(0) (Lit.²⁰ Schmp. 98°, gef. 107–108°) in 130 ccm absol. Benzol beschickt. Im Benzol wurden zuvor 30 g feingepulvertes Kaliumfluorosulfinat suspendiert. Nach 6stdg. Rühren war die SO₂-Entwicklung beendet; das braune Gemisch wurde unter Stickstoff heiß filtriert, das Benzol abgezogen und das verbleibende, fast farblose Öl i. Hochvak. bei Raumtemperatur von flüchtigen Produkten befreit. Die Verbindung kristallisierte nicht bei längerem Kühlen auf 0°, auch nicht in Anwesenheit von Pentan.

$Ni(C_6H_5OPF_2)_4$ (707.0) Ber. Ni 8.3 Gef. Ni 8.1

Das IR-Spektrum stimmte mit dem nach b) hergestellten Produkt überein.

b) **Reaktion von Phenyldifluorophosphit mit Nickelcarbonyl:** Die Apparatur, wie für $Ni(n-C_3H_7OPF_2)_4$ beschrieben, wurde evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Im N₂-Gegenstrom wurden 41.0 g (0.25 Mol) Phenyldifluorophosphit in den Kolben gegeben und mit 8.6 g (0.05 Mol) Nickelcarbonyl tropfenweise versetzt, wobei sich schon bei Raumtemperatur stürmisch Kohlenmonoxid entwickelte. Nach 16stdg. Rühren heizte man vorsichtig zunächst auf 90° (1 Stde.), dann auf 120° (1 Stde.). Bei 150° Innentemperatur war die Gasentwicklung beendet, die Reaktionsmischung blaß gelblich. Die Vollständigkeit der Umsetzung ging aus dem Fehlen von CO-Banden im IR-Spektrum hervor.

Die Destillation einer kleinen Menge des Produktes oberhalb 150°/0.5 Torr ergab nur Spuren einer flüchtigen, nickelhaltigen Substanz. Gleichfalls erfolglos verlief der Versuch, das Produkt bei 0.2 Torr und 150–165° Badtemperatur zu sublimieren (Kühlfinger mit

Trockeneis/Aceton). Abkühlen des reinen Komplexes oder seiner Mischung mit Petroläther auf -80° führte nicht zur Kristallisation. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung in Petroläther löslich.

Nach Abpumpen der bei Raumtemperatur flüchtigen Produkte (hauptsächlich überschüss. Fluorophosphit) hielt man das zurückbleibende *Tetrakis(phenyldifluorophosphit)-nickel(0)* 2 Stdn. bei $60^{\circ}/0.5$ Torr. Ausb. 60.4 g (85%), n_D^{25} 1.5412.

$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2)_4$ (707.0) Ber. C 40.8 H 2.9 F 21.5 Ni 8.3 P 17.4
Gef. C 40.8 H 2.9 F 21.5 Ni 8.3 P 17.2
Mol.-Gew. 741 (kryoskop. in Cyclohexan)

Magnetische Messung: Molare Suszeptibilität $\chi_{\text{Mol}} -356 \times 10^{-6} [\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$ bei 298°K ; magnetisches Moment $\mu_{\text{eff.}} = 0.27$ B. M.

IR-Spektrum (in CCl_4): 3080 (m); 1599, 1489 (s); 1456 (w); 1180, 1160, 1132 (vs); 1071 (m); 1025 (s); 1007, 997, 967 (m); 931, 901, 878 (vs); 839 (vs, bd); 731 (vs); 689 (vs).

Tetrakis(2-fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol)-nickel(0): Apparatur siehe vorhergehende Versuche. In N_2 -Atmosphäre ließ man 8.5 g (0.05 Mol) Nickelcarbonyl zu 47.5 g (0.3 Mol) 2-Fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol zutropfen. Die unter heftiger CO-Entwicklung verlaufende Reaktion wurde durch Rühren und allmähliches Erhitzen des Gemisches auf 130° vervollständigt (3 Stdn.). Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose Kristalle, deren IR-Spektrum keine CO-Absorption aufwies. Das bereits sehr reine Produkt wurde an der Luft aus Benzol umkristallisiert. Blättchen, Schmp. $129-130^{\circ}$, Ausb. 33.5 g (97.8%).

$\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PF})_4$ (691.1) Ber. C 41.7 H 2.3 F 11.0 Ni 8.5 P 17.9
Gef. C 42.1 H 2.5 F 10.8 Ni 8.6 P 18.0
Mol.-Gew. 679 (kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum (in KBr): ca. 3070 (vw); 1624 (m); 1479 (s); 1327 (s); 1222 (vs); 1152 (m); 1120 (w); 1092 (m); 1008 (s); 932 (w); 911 (m); 864, 843, 815, 799, 785 (vs); 745 (vs); 719 (m).

Reaktion von Äthylenglykol-bis-difluorophosphit mit Nickelcarbonyl:

Wie oben beschrieben, ließ man 6.85 g (0.04 Mol) Nickelcarbonyl unter Rühren zu 24.2 g (122 mMol) Äthylenglykol-bis-difluorophosphit zutropfen, wobei lebhaft CO entwickelt wurde. Nach 20stdg. Rühren bei Raumtemperatur heizte man allmählich höher, wobei sich ein kautschukartiges, nach dem IR-Spektrum CO-haltiges Produkt bildete.

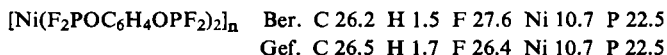
Man setzte weitere 9.9 g (50 mMol) Fluorophosphit zu und hielt die Mischung 20 Stdn. lang bei 80° . Die erhaltene spröde, farblose Substanz wurde im Mörser pulverisiert, mit Methanol und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Beim Erhitzen auf 220° färbte sich die Substanz leicht gelblich ohne zu schmelzen.

$[\text{Ni}(\text{F}_2\text{POCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OPF}_2)_2]_n$ Ber. C 10.6 H 1.8 F 33.4 Ni 12.9 P 27.4
Gef. C 11.9 H 2.1 F 31.5 Ni 12.0 P 28.2

Die Verbindung war unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, z. B. Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Nitrobenzol, Diäthylenglykol-dimethyläther, Äthanol, Benzol, Petroläther u. a. Da das Material nicht fein genug dispergiert werden konnte, wurden weder von Nujol bzw. Fluorolube-Suspension noch in KBr befriedigende IR-Spektren erhalten.

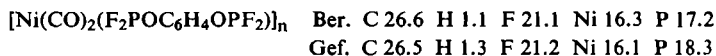
Reaktion von Hydrochinon-bis-difluorophosphit mit Nickelcarbonyl (Molverhältnis $> 2:1$): Reaktionsbedingungen analog obigem Versuch. Beim tropfenweisen Zusatz von 6 g (35 mMol) Nickelcarbonyl zu 21 g (85 mMol) Hydrochinon-bis-difluorophosphit erfolgte lebhafte CO-Entwicklung. Nach 20stdg. Rühren bei 20° wurde die Temperatur allmählich erhöht, worauf

nach 3 Stdn. (80°) die Reaktionsmischung plötzlich zu einem leichten, zahlreiche Gasblasen enthaltenden Produkt erstarrte. Man hielt weitere 10 Stdn. auf 80–100°, pulverisierte die luftbeständige, spröde Masse und trocknete 20 Stdn. bei 80°/0.1 Torr.



Die Eigenschaften des Polymeren ähnelten denen des Äthylenglykol-bis-difluorophosphit-Komplexes. Die Substanz war in organischen Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich und ein befriedigendes IR-Spektrum war auch hier nicht erhältlich. Beim Erhitzen auf 280° an der Luft färbte sich eine Substanzprobe leicht dunkel, schmolz oder zersetzte sich jedoch nicht.

Reaktion von Hydrochinon-bis-difluorophosphit mit Nickelcarbonyl (Molverhältnis < 2:1): Ein 30-ccm-Dreihalskolben, ausgestattet wie bei der Darstellung von $\text{Ni}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OPF}_2)_4$, wurde evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Im schwachen N_2 -Gegenstrom wurden 11.9 g (70 mMol) Nickelcarbonyl in den Kolben gegeben und 12.3 g (50 mMol) Hydrochinon-bis-difluorophosphit tropfenweise zugesetzt, wobei sich lebhaft CO entwickelte. Im Laufe 20 stdg. Rührens bei Raumtemperatur schied sich allmählich ein farbloses Produkt ab, dessen Menge nach Zugabe weiterer 8.5 g (50 mMol) Nickelcarbonyl zunahm. Man hielt nochmals 8 Stdn. bei 50°. Nach Abziehen flüchtiger Produkte i. Vak. (20°/50 Torr bis 30°/0.1 Torr, 10 Stdn.), wobei sich der Rückstand infolge geringer Zersetzung von Nickelcarbonyl leicht dunkel färbte wurde das kautschukartige Produkt bei 60°/0.1 Torr getrocknet.



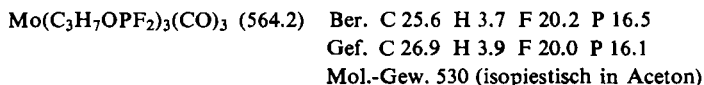
Das Polymere war entweder unlöslich oder wurde von den meisten Lösungsmitteln chemisch verändert.

IR-Spektrum (in KBr): 2910 (m); 2850 (vs); 2073, 2024 (vs); 1601 (m); 1492 (vs); 1450 (s); 1380 (vw); 1226 (w); 1170 (s); 1098 (m); 1015 (m); 920 (vs, bd); 820 (vs, bd); 778, 755 (s, bd); 697 (vs).

B. Tricarbonyl-molybdän(0)-Derivate

In einem 25-ccm-Dreihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr, Thermometer und Hahnstopfen, wurden gewöhnlich 0.01 Mol Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyl^{23, 24)} mit dem 3 fachen Überschuß des Liganden unterhalb Raumtemperatur in N_2 -Atmosphäre versetzt. Durch gelegentliches Kühlen mit Eis hielt man die Temperatur der schwach exothermen Reaktion unterhalb 40°. Man rührte das rötlich-braune Reaktionsprodukt $\frac{1}{2}$ Stde., pumpte flüchtige Bestandteile bei 30°/0.1 Torr ab, extrahierte den Rückstand mehrmals mit je 10 ccm Petroläther, entfärbte die vereinigten Auszüge durch Kochen mit Aktivkohle und engte unter Stickstoff ein. Beim Kühlen mit Eis oder Aceton/Trockeneis-kristallisierten die Komplexe aus. Das flüssige Tris(n-propyldifluorophosphit)-molybdän(0)-tricarbonyl wurde durch Hochvak.-Destillation isoliert. Die Verbindungen waren luftbeständig; die Arbeiten lassen sich wahrscheinlich auch ohne Schutzgas ausführen.

Tris(n-propyldifluorophosphit)-molybdän(0)-tricarbonyl: Die Umsetzung von 2.7 g (0.01 Mol) Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarbonyl mit 12.8 g (0.1 Mol) n-Propyldifluorophosphit ergab ein bei -80° festes, bei Raumtemperatur jedoch flüssiges Produkt. Hochvak.-Destillation lieferte 3.0 g (53%) farbloses Tris(n-propyldifluorophosphit)-molybdän(0)-tricarbonyl vom Sdp.-0.05 125°.



IR-Spektrum (reine Flüssigkeit): 2960 (m), 2880 (sh); 2020, 1947 (vs); 1458 (w), 1384 (s); 1198 (vw); 1143 (s, bd); 1049 (m); 1000 (vs); 904 (m); 842 (vs, bd); 809 (vs); 725 (w).

Tris(phenyldifluorophosphit)-molybdän(0)-tricarboxyl: Reaktion von 2.7 g (0.01 Mol) *Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarboxyl* mit 14.3 g (ca. 0.09 Mol) *Phenyldifluorophosphit* ergab 3.9 g (59%) große, farblose Kristalle. Schmp. 47° (2 mal aus Hexan bei -80°).

$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{OPF}_2)_3(\text{CO})_3$ (666.2) Ber. C 37.9 H 2.3 F 17.1 Mo 14.4 P 14.0
Gef. C 38.1 H 2.3 F 17.4 Mo 15.05 P 13.6
Mol.-Gew. 660 (kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum (in KBr): 3070, 2908 (w); 2025, 1954 (vs); 1930 (sh); 1593 (s); 1488 (s); 1454 (m); 1381 (w); 1179, 1159 (vs); 1068 (m); 1026, 1007 (s); 984 (w); 948, 935 (vs); 906 (s); 835, 828 (vs); 766 (s); 734 (s); 690 (s).

Tris(2-fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol)-molybdän(0)-tricarboxyl: Bei der Umsetzung von 2.7 g (0.01 Mol) *Cycloheptatrien-molybdän(0)-tricarboxyl* mit 15.8 g (0.1 Mol) *2-Fluor-1.3.2-benzodioxaphosphol* wurden 4.0 g (61%) farblose Kristalle isoliert. Schmp. 89.5–91° (2 mal aus Hexan).

$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PF})_3(\text{CO})_3$ (654.2) Ber. C 38.6 H 1.9 F 8.7 Mo 14.7 P 14.2
Gef. C 38.7 H 2.0 F 8.6 Mo 15.2 P 14.2
Mol.-Gew. 651 (kryoskop. in Benzol)

IR-Spektrum (in KBr): ca. 3000 (vw); 2041, 1990, 1970 (vs); 1624 (m); 1579 (m); 1476 (vs); 1439 (m); 1409 (w); 1327 (s); 1221 (vs); 1145, 1092 (m); 1008 (s); 925 (m); 879, 847, 779 (vs); 738 (s); 719, 697 (m).

Reaktion von n-Propyldifluorophosphit mit Molybdänhexacarbonyl: Ein 300-ccm-MONEL-Zylinder mit HÖKE-Ventil wurde nach Spülen mit Stickstoff mit 26.4 g (0.1 Mol) Molybdänhexacarbonyl und 76.8 g (0.6 Mol) n-Propyldifluorophosphit beschickt. Man kühlte das Gefäß auf -190°, evakuierte auf 0.5 Torr, erhitzte im Ölbad 4 Stdn. auf 120°, kühlte auf -80° ab und ließ das gebildete CO abströmen. Das Druckgefäß wurde erneut auf -190° gekühlt, evakuiert, 12 Stdn. auf 180° erhitzt und CO wiederum bei -80° abgeblasen. Das Produkt war flüssig, unverändertes Molybdänhexacarbonyl wurde nicht beobachtet. Das Rohprodukt, über einen absteigenden Kühler destilliert, lieferte folgende Fraktionen:

| | | | | |
|-------------------------|----------|------------|--------|--------|
| 1. Sdp. _{0.2} | 110–130° | n_D^{25} | 1.4522 | 3.8 g |
| 2. Sdp. _{0.2} | 130–145° | n_D^{25} | 1.4740 | 5.8 g |
| 3. Sdp. _{0.2} | 145–150° | n_D^{25} | 1.4780 | 5.0 g |
| 4. Sdp. _{0.25} | 145–160° | n_D^{25} | 1.4780 | 41.0 g |
| | | | | 55.6 g |

Im Destillationskolben verblieb eine erhebliche Menge schwarzer Rückstand. Fraktion 3. und 4. wurden vereinigt und über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne redestilliert: Ausb. 16.0 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 128°/0.025 Torr–131°/0.05 Torr, n_D^{25} 1.4820. (5.0 g Produkt vom Siedebereich_{0.05} 110–130° wurden verworfen.)

$\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OPF}_2)_3(\text{CO})_3$ (564.2) Ber. C 25.6 H 3.7 F 20.2 Mo 17.0 P 16.5
Gef. C 25.7 H 3.9 F 20.8 Mo 15.9 P 17.0
Mol.-Gew. 562 (isopiestic in Aceton)

IR-Spektrum (in CCl_4): 2960 (m), 2880 (sh); 2053 (sh), 2024 (s); 1953 (vs); 1462 (m, bd); 1389 (m); 1274, 1252 (w); 1145 (m); 1051 (s); 997 (vs); 904 (m); 844 (vs); 813 (vs); 725 (w).