

*Ekkehard Lindner, Hannelore Stich, Kurt Geibel und Helmut Kranz*

## Rotationsisomerie bei phosphinsubstituierten Tricarbonyl-acyl-kobalt-Komplexen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 10. Februar 1971)

Durch Umsetzung von teilweise fluorierten Acetanhydriden mit  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  (**1**) erhält man gemäß Gl. (1) die gelben, diamagnetischen Acylverbindungen **2** und **3**. Temperaturabhängige Messungen der IR-Spektren zwischen  $-78$  und  $+40^\circ$  ergeben, daß speziell bei **2** infolge der gehinderten Kobalt– $\text{C}_{\text{acyl}}$ -Rotation Isomere auftreten. Die Verbindungen **2** und **3** lassen sich bei  $55-60^\circ$  entsprechend Gl. (2) decarbonylieren. Nach den IR-Spektren besitzen alle hier beschriebenen Acyl- und Alkylkomplexe **2-5** pseudo- $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. Die Massen- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden diskutiert.

### Rotational Isomerism in Phosphine Substituted Tricarbonylacetylcobalt Complexes

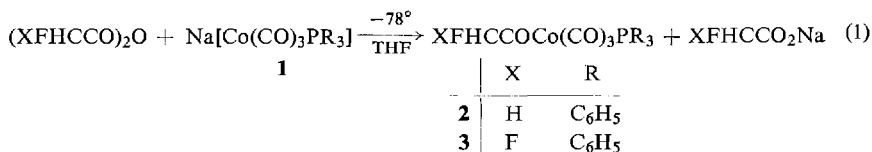
According to equation (1), the yellow diamagnetic acyl compounds **2** and **3** are obtained by reaction of partially fluorinated acetic anhydrides with  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  (**1**). Temperature dependent measurements of the i.r. spectra between  $-78$  and  $+40^\circ$  result, that especially in **2** isomers are existing because of the hindered cobalt– $\text{C}_{\text{acyl}}$  rotation. The compounds **2** and **3** are decarbonylated at  $55-60^\circ$ , according to equation (2). From the i.r. spectra can be derived, that all the acyl and alkyl complexes **2-5** described here have pseudo- $\text{C}_{3v}$  symmetry. The mass and  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra are discussed.

*Calderazzo, Noack und Schaerer*<sup>1)</sup> haben schon vor einiger Zeit beobachtet, daß bei der Umsetzung von teilweise halogenierten Acylchloriden wie  $\text{XH}_2\text{CCOCl}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  Rotationsisomere des Typs  $\text{XH}_2\text{CCOMn}(\text{CO})_5$  auftreten, wie vor allem aus IR-Daten hervorgeht. Nach diesen Untersuchungen lag es nahe, derartige Versuche auch auf das Kobaltcarbonylsystem zu übertragen, nachdem hier ebenfalls Rotationsisomere zu erwarten sind. Aufgrund der besonderen Beständigkeit von phosphinsubstituierten Carbonylkobaltaten wurde speziell das  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ -Anion verwendet.

### I. Darstellung von $\text{XFHCCOCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [ $\text{X} = \text{H}$ (**2**), $\text{F}$ (**3**)]

Setzt man eine THF-Lösung von  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  (**1**) mit einer solchen von  $(\text{FH}_2\text{CCO})_2\text{O}$  oder  $(\text{F}_2\text{HCCO})_2\text{O}$  bei  $-78^\circ$  um, so bilden sich unter Abscheidung der entsprechenden Natriumacetate die gelben Verbindungen *Triphenylphosphin-tricarbonyl-monofluoracetyl-kobalt* (**2**) und *Triphenylphosphin-tricarbonyl-difluoracetyl-kobalt* (**3**).

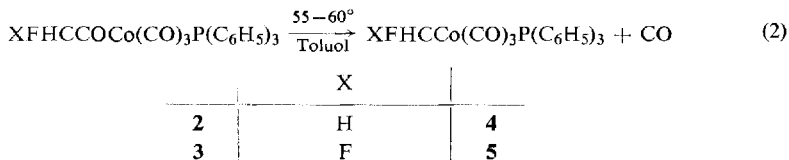
<sup>1)</sup> F. Calderazzo, K. Noack und U. Schaerer, J. organomet. Chem. 6, 265 (1966).



Der Reaktionsablauf nach Gl. (1) ist der schon früher diskutierten Umsetzung von Carbonsäureanhydriden mit metallorganischen Lewis-Basen an die Seite zu stellen<sup>2)</sup>.

Die beiden diamagnetischen Acylverbindungen **2** und **3** sind in ihrer Beständigkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wärme mit dem bereits bekannten F<sub>3</sub>CCOCo(CO)<sub>3</sub>-P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>3)</sup> vergleichbar. In polaren Solvenzien, wie THF, Äther, Alkohol oder Acetonitril, lösen sie sich leicht, in chlorierten Kohlenwasserstoffen hingegen tritt, infolge deren chlorierender Wirkung, alsbaldige Zersetzung ein. In unpolaren Mitteln, wie n-Heptan oder Petroläther, lösen sie sich nicht. Osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zufolge liegt **2** monomer vor. Für **3** ließ sich der monomere Bau massenspektroskopisch beweisen.

**2** und **3** lassen sich decarbonylieren. Beim Erwärmen beider Komplexe in Toluol entweicht im Temperaturbereich 55–60° CO. Der niedrige Decarbonylierungspunkt resultiert aus den starken Donoreigenschaften des Co(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Restes und der



elektronenziehenden Wirkung der Mono- bzw. Difluormethylgruppe. Bei den in hohen Ausbeuten anfallenden Reaktionsprodukten handelt es sich um die zitronengelben, luftbeständigen, diamagnetischen Verbindungen *Triphenylphosphin-tricarbonyl-monofluormethyl-kobalt* (**4**) und *Triphenylphosphin-tricarbonyl-difluormethyl-kobalt* (**5**), welche ähnliche Löslichkeitseigenschaften besitzen wie **2** und **3** und bei 130 bzw. 155° unter Zersetzung schmelzen.

## II. Massenspektren von FH<sub>2</sub>CCOCo(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**2**) und F<sub>2</sub>HCCOCo(CO)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**3**)

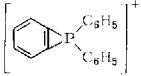
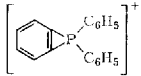
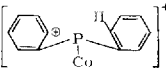
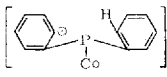
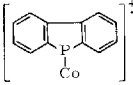
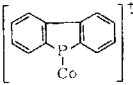
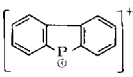
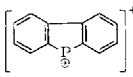
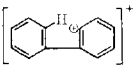
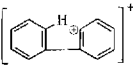
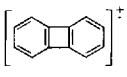
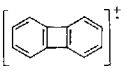


Der Molekülpeak von **3** erscheint im Massenspektrum bei der Masse 484, womit der monomere Bau der Verbindung bewiesen ist. Nachdem das Massenspektrum von **2** bei 65°, also oberhalb der Decarbonylierungstemperatur, aufgenommen wurde, fehlt der bei der Masse 466 zu erwartende Molekülpeak (vgl. Tab. 1). Trotzdem ist auch aus dem Massenspektrum der monomere Bau zu erkennen. In beiden Verbindungen, **2** und **3**, beginnt die Fragmentierung mit einer schrittweisen Abspaltung von

<sup>2)</sup> E. Lindner, Angew. Chem. **82**, 143 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 114 (1970).

<sup>3)</sup> W. Hieber, W. Beck und E. Lindner, Z. Naturforsch. **16b**, 229 (1961).

CO-Molekülen. Die Peaks mit den Massen 321 und 262 erscheinen mit auffallend hoher Intensität. Offensichtlich ist das Ion  $[\text{CoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$  besonders stabil. Die übrigen Zuordnungen gehen aus Tab. 1 hervor.

Tab. 1. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von 2 und 3

$\text{FH}_2\text{CCOCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 2		$\text{F}_2\text{HCCOCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 3	
<i>m/e</i>	Zuordnung	<i>m/e</i>	Zuordnung
466	$[\text{M}]^+$ fehlt		
433	$[\text{FH}_2\text{CCOCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$		
410	$[\text{FH}_2\text{CCOCo}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	484	$[\text{M}]^+$
405	$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	456	$[\text{F}_2\text{HCCOCo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
382	$[\text{FH}_2\text{CCOCoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	428	$[\text{F}_2\text{HCCOCo}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
377	$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	400	$[\text{F}_2\text{HCCOCoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
354	$[\text{FH}_2\text{CCoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	372	$[\text{F}_2\text{HCCoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
349	$[\text{Co}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	349	$[\text{Co}(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
321	$[\text{CoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	321	$[\text{CoP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
262	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	262	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$
261		261	
243		243	
242		242	
185	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	185	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$
183		183	
153		153	
152		152	
108	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	108	$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$
107		107	
59	$[\text{Co}]^+$	59	$[\text{Co}]^+$
28	$[\text{CO}]^+$	28	$[\text{CO}]^+$

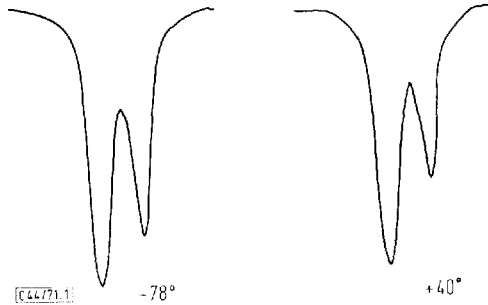
### III. IR-Spektren und Bindungsfragen

Die IR-Spektren der Monofluor- und Difluoracyl- bzw. -alkylverbindungen —  $\text{FH}_2\text{CCOCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**2**) und  $\text{F}_2\text{HCCOCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**3**) bzw.  $\text{FH}_2\text{CCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**4**) und  $\text{F}_2\text{HCCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**5**) — weisen im Bereich endständiger C—O-Valenzschwingungen drei Absorptionen auf. Nach Anzahl, Lage und Intensität sind die CO-Gruppen äquatorial um das Co-Atom angeordnet; den beiden Acyl- bzw. Alkylverbindungen kommt also pseudo- $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie zu. Die kurzwelligen, intensitätsschwachen Banden sind demnach totalsymmetrisch ( $\text{A}_1$ ), die längerwelligen, intensiven Absorptionen dagegen entartete (E)  $\nu(\text{C—O})$ -Valenzschwingungen. Berücksichtigt man die gewinkelte Struktur der Acylreste und die niedrige Symmetrie der  $\text{FH}_2\text{C}$ - bzw.  $\text{F}_2\text{HC}$ -Gruppe, sowie den  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden, so wird die Aufspaltung der längerwelligen E-Schwingungen verständlich. Erwartungsgemäß sind die C—O-Valenzschwingungen in den decarbonylierten Verbindungen **4** und **5** gegenüber den entsprechenden Acylderivaten **2** und **3** infolge des Fehlens der elektronenabflughenden Ketogruppe langwellig verschoben (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. C—O-Valenz-, Keto- $\nu(\text{C=O})$  und Co—C—O-Deformationsschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von **2**–**5** ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ); (s = schwach, ss = sehr schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter)

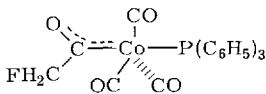
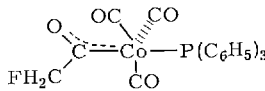
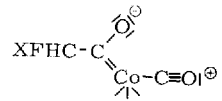
Verbindung	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{C=O})$	$\delta(\text{Co—C—O})$	Struktur	Phase
$\text{FH}_2\text{CCOCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ( <b>2</b> )	2057 s ( $\text{A}_1$ ) 1991 } 1971 } sst (E)	1678 st 1645 m, Sch	570 st (E)	pseudo- $\text{C}_{3v}$	fest/ KBr
	2056 s ( $\text{A}_1$ ) 1991 } 1973 } sst (E)	1685 st 1657 m	569 m (E)		Lösg. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Lösg. $\text{CCl}_4$
$\text{F}_2\text{HCCOCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ( <b>3</b> )	2055 s ( $\text{A}_1$ ) 2002 } 1978 } sst (E)	1650 st	571 st (E) 552 st (E)	pseudo- $\text{C}_{3v}$	fest/ KBr
	2046 s ( $\text{A}_1$ ) 2000 } 1987 } sst (E)	1665 st			Lösg. $\text{CHCl}_3$
$\text{FH}_2\text{CCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ( <b>4</b> )	2046 s ( $\text{A}_1$ ) 1972 st, Sch } 1957 sst } (E)		580 s (E)	pseudo- $\text{C}_{3v}$	fest/ KBr  Lösg. $\text{CCl}_4$
$\text{F}_2\text{HCCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ( <b>5</b> )	2055 s ( $\text{A}_1$ ) 1982 st, Sch } 1969 sst } (E)		577 m (E)	pseudo- $\text{C}_{3v}$	fest/ KBr
	2060 s ( $\text{A}_1$ ) 1994 } 1983 } sst (E)				Lösg. $\text{CHCl}_3$

Aus Tab. 2 geht hervor, daß in den Spektren von **2** im Keto-Bereich ( $\text{>C=O}$ ) sowohl im festen Zustand (KBr) als auch in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) zwei Absorptionsbanden auftreten. Temperaturabhängige Messungen zwischen  $-78$  und  $+40^\circ$  in THF (vgl. Abbild.) deuten auf Rotationsisomere hin.



IR-Absorptionsspektrum im Keto-Bereich ( $\text{>C=O}$ ) von  $\text{FH}_2\text{CCoCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**2**) bei  $-78^\circ$  und  $+40^\circ$  (Lösung in THF)

Die längerwellige Keto-Bande ( $\text{>C=O}$ ) verliert mit zunehmender Temperatur an Intensität, so daß sich das Gleichgewicht nach einer Seite hin verschiebt. Offensichtlich handelt es sich, wie auch beim  $\text{FH}_2\text{CCOMn}(\text{CO})_5^1$ , um eine gehinderte Rotation der Acylkohlenstoff-Kobalt-Verknüpfung infolge ihres Doppelbindungsanteils, so daß sich die Ketogruppe zu den endständigen CO-Gruppen in verschiedener Weise einstellen kann (**2A**, **2B**).

**2A****2B****C** (X = H (**2**), F (**3**))

Überraschenderweise zeigt  $\text{F}_2\text{HCCoCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**3**) weder im festen Zustand noch in Lösung Rotationsisomere. Im IR-Spektrum erscheint stets nur eine Bande bei ca.  $1650/\text{cm}$ . Schließlich fällt auf, daß die charakteristischen Keto-Valenzschwingungen ( $\text{>C=O}$ ) in beiden Acylverbindungen sehr langwellig absorbieren, so daß der polaren Grenzstruktur **C** erheblich mehr Gewicht zukommt.

Nimmt man für die vier Komplexe, wie schon erwähnt,  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie an, so sind ferner drei IR-aktive  $\delta(\text{Co}-\text{C}-\text{O})$ -Deformationsschwingungen der Rassen  $\text{A}_1 + 2\text{E}$  zu erwarten. Mit Sicherheit lassen sich jedoch nur eine bzw. zwei E-Schwingungen zwischen  $550$  und  $580/\text{cm}$  auffinden, da die anderen diesbezüglichen Deformationsschwingungen im Bereich der Absorption des Triphenylphosphinliganden liegen.

In Tab. 3 sind ferner die substituentenabhängigen Schwingungen  $\nu_{1-3}(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat.}})$  bzw.  $\gamma(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat.}})$  des  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden aufgeführt. Wegen der Quarternisierung des Phosphors ist insbesondere  $\nu_2(\text{P}-\text{C}_{\text{aromat.}})$  geringfügig nach kurzen Wellen verschoben. In Tab. 3 sind weiterhin die Schwingungen der Mono- bzw. Difluormethylgruppen der vier Kobaltverbindungen **2–5** zugeordnet.

Tab. 3. Substituentenabhängige Absorptionen des  $P(C_6H_5)_3$ -Liganden sowie einige charakteristische Frequenzen (in  $cm^{-1}$ ) der  $FH_2C$ - bzw.  $F_2HC$ -Gruppe von **2–5**

$RCOCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ R = $FH_2C$ (2) R = $F_2HC$ (3)		$RCO(CO)_3P(C_6H_5)_3$ R = $FH_2C$ (4) R = $F_2HC$ (5)		Zuordnung
2936 s		2935 ss		$\nu_{as}(CH_2)$
2860 ss		2872 ss		$\nu_s(CH_2)$
	2960 ss		2940 ss	$\nu(CH)$
1422 s		—		$\delta(CH_2)$ Deformationsschw.
	1308 m		1255 m	$\delta(CH)$
1233 ss		1233 s		$\tau(CH_2)$ (Scherenschw.) oder $\omega(CH_2)$ (Kippschw.)
1094 m	1094 m	1097 m	1097 m	$\nu_1(P(C_6H_5)_3)$
1051 s		1054 ss		$\rho(CH_2)$ (Knickschw.)
	1125 s–m		994 st	$\nu_s(CF_2)$
	1069 m		938 st	$\nu_{as}(CF_2)$
906 m		934 m		$\nu(CF)$
711 m, Sch	709 m–st	709 s–m	710 m	$\nu_2(P(C_6H_5)_3) + \nu(C–C)$
706 m				
695 m	695 s	694 m	693 s	
542 m		548 Sch		$\gamma(P(C_6H_5)_3)$
523 m–st	524 sst	528 m	525 sst	
—	474 m	—	464 m	$\nu_3(P(C_6H_5)_3)$

#### IV. $^1H$ -NMR-Spektren von $FH_2CCOCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ (**2**) und $F_2HCCOCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ (**3**)

In den Verbindungen **2** und **3** liegen die Absorptionen der Phenylprotonen bei  $\delta$  7.45. Auf den ersten Blick scheint im Spektrum von **2** ein scharfes Dublett (Zentrum bei  $\delta$  4.73) mit  $J_{H,F} = 49$  Hz vorzuliegen.

**3** dagegen zeigt ein Triplett (Zentrum bei  $\delta$  5.28), dessen Linien jeweils in Form eines Dubletts erscheinen. Daß es sich dabei um eine Kopplung zwischen Phosphor und Wasserstoff mit  $^4J_{P,H} = 2.2$  Hz handelt, konnte dadurch bewiesen werden, daß bei Spinentkopplung des Phosphors die Dublettaufspaltung verschwindet. Die genaue Nachprüfung ergab, daß auch das in der erstgenannten Verbindung **2** vorliegende Dublett eine Feinaufspaltung seiner Linien zeigt ( $^4J_{P,H} = 0.6$  Hz), die gleichfalls durch Einstrahlung der  $^{31}P$ -Resonanzfrequenz beseitigt werden kann.

Das  $^{31}P$ -Kernresonanzspektrum wurde nicht aufgenommen, doch läßt sich aus der Lage der Einstrahlungsfrequenz bei der Phosphorspinentkopplung ableiten, daß die chemische Verschiebung des Phosphors im Bereich der Triphenyl-alkyl-phosphoniumsalze  $R^{\oplus}(C_6H_5)_3$  bzw. Phosphorylene  $(C_6H_5)_3P^{\ominus}-C^{\ominus}=\overset{\oplus}{C}$  ( $\delta$ : –20 bis –35 ppm) liegen muß.

Durch Ausbildung einer partiellen Doppelbindung zwischen Metallatom und Acylcarbonylgruppe könnten wegen der gehinderten Rotation um die  $Co-C$ -Bindung

zwei Isomere entstehen (vgl. S. 1528, Formeln **2A**, **2B**). Im Kernresonanzspektrum sollten daher bei gleichzeitiger Spinentkopplung des Phosphors zwei  $A_2X$ - bzw.  $AX_2$ -Systeme beobachtet werden.

Die Energiebarrieren (und damit die Lebensdauer der einzelnen rotameren Formen) bei der Drehung der XFHC-Gruppe um die C—C-Bindung dürften so gering sein, daß sie mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie nicht nachzuweisen sind. Bei Messungen bis herab zu  $-90^\circ$  lassen sich weder Hinweise für rotamere Formen (gehinderte XFHC—CO-Bindung), noch für eine gehinderte Rotation um die Metall—Kohlenstoff-Bindung erbringen.

Herrn Prof. Dr. Ing. H. Behrens danken wir sehr herzlich für die Förderung unserer Arbeit. Unser Dank gilt außerdem dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Förderung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. A. Haag, Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, sind wir für die Aufnahme der Massenspektren sehr zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und mit  $N_2$  gesättigt sein. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Massenspektrometer, Modell CH 4, der Fa. Varian MAT GmbH, Bremen. Die  $^1H$ -NMR-Spektren wurden mit einem JEOL JNM-C-60 H-Spektrometer der Fa. Japan Electron Optics Laboratory Co. in Tetrahydrofuran- $d_8$  mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR 7-Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter  $700/cm$ ) diente eine CsJ-Austauschoptik. Die Aufnahme der IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen erfolgte mit einer variablen Temperaturküvette des Typs VLT-2 der Research & Industrial Instruments Co., London (England).

1. *Triphenylphosphin-tricarbonyl-monofluoracetyl-kobalt (2)*: Man reduziert eine Suspension von 2 g (ca. 2.5 mMol)  $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$  in 200 ccm THF mit 0.5 proz. *Natriumamalgam*, filtriert über eine mit Cellulose beschickte Säule und engt die gelbe Lösung auf ca. 20 ccm ein. Hierzu läßt man bei  $-78^\circ$  eine Lösung von 0.68 g (ca. 5 mMol)  $(FH_2CCO)_2O$  in 10 ccm THF tropfen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt mit 75 ccm Diäthyläther auf, filtriert (G 3) und versetzt die bis auf 25 ccm eingeeengte Lösung mit 125 ccm Petroläther ( $50-70^\circ$ ). Beim Abkühlen der Lösung auf  $-25^\circ$  fallen gelbe Kristalle, die mehrfach mit n-Heptan gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man schließlich aus einem Äther/Petroläther-Gemisch (1 : 5) um. Ausb. 40% 2.

$C_{23}H_{17}CoFO_4P$  (466.3) Ber. C 59.23 H 3.65 Co 12.65

Gef. C 59.20 H 3.71 Co 12.84

Mol.-Gew. 460 (osmometr. in Benzol)

2. *Triphenylphosphin-tricarbonyl-difluoracetyl-kobalt (3)*: Eine Suspension von 2 g (ca. 2.5 mMol)  $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]_2$  wird mit 0.5 proz. *Na/Hg* reduziert und wie unter 1. aufgearbeitet. Nun tropft man bei  $-78^\circ$  eine Lösung von 0.86 g (ca. 5 mMol)  $(F_2HCCO)_2O$  in 10 ccm THF zu und erwärmt allmählich auf Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit 80 ccm Äther aufgenommen, die Lösung filtriert (G 3) und nach Einengen auf ca. 30 ccm mit der fünffachen Menge Petroläther versetzt. Beim langsamen Abkühlen auf  $-30^\circ$  scheiden sich gelbe Kristalle ab, welche mehrmals mit n-Hep-

tan gewaschen und aus einem Gemisch Äther/Petroläther (1:5) umkristallisiert werden. Ausb. 31% **3**.

$C_{23}H_{16}CoF_2O_4P$  (484.3) Ber. C 57.02 H 3.30 Co 12.19 P 6.39  
Gef. C 57.18 H 3.51 Co 12.34 P 7.20

3. *Triphenylphosphin-tricarbonyl-monofluormethyl-kobalt* (**4**) wird durch 3—4stdg. Decarbonylierung von 0.47 g (ca. 1 mMol) **2** in 25 ccm Toluol bei 55—65° erhalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das Toluol i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand mit ca. 50 ccm Diäthyläther aufgenommen, dann die Lösung über G 3 filtriert, auf die Hälfte eingengt und nach Zusatz von 50 ccm Petroläther auf -78° gekühlt. Hierbei fallen zitronengelbe Kristalle, die filtriert (G 3), dreimal mit ca. 10 ccm n-Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. Die Substanz schmilzt bei 129—130° (Zers.) und ist ebenso wie die Ausgangsverbindung an der Luft stabil. Ausb. ca. 80% **4**.

$C_{22}H_{17}CoFO_3P$  (438.3) Ber. C 60.29 H 3.91 Co 13.45  
Gef. C 59.86 H 3.86 Co 13.26  
Mol.-Gew. 450 (osmometr. in Benzol)

4. *Triphenylphosphin-tricarbonyl-difluormethyl-kobalt* (**5**) erhält man durch Decarbonylierung von 0.4 g (ca. 0.8 mMol) **3** in 30 ccm Toluol bei 60°. Nach dem Filtrieren (G 4) wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Äther/Petroläther (1:5) umkristallisiert. Ausb. ca. 70% **5**.

$C_{22}H_{16}CoF_2O_3P$  (456.3) Ber. C 57.91 H 3.53 Co 12.92 P 6.79  
Gef. C 57.81 H 3.82 Co 12.98 P 7.45

[44/71]