

Zur Frage der Rotationsisomerie bei teilweise fluorierten Carbonyl(acetyl)cobalt-Komplexen

Ekkehard Lindner* und Michael Zipper

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 29. Oktober 1973

Bei der Einwirkung der teilweise fluorierten Acetanhydride **1a** und **b** auf die Carbonylmetallate $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**2a**) bzw. $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ (**2b, c**) erhält man gemäß Gl. (1) und (3) die bisher z. T. noch unbekanntenen Acetylverbindungen **3a–f**. Die Carbonyl(monofluoracetyl)cobalt-Komplexe **3c** und **e** liegen im Temperaturbereich von -100 bis $+80^\circ\text{C}$ als Rotationsisomere vor. Theoretische Überlegungen ergeben, daß eine gehinderte Rotation um die C–C-Bindung gegenüber einer solchen um die Co–C_{acyl}-Bindung zu bevorzugen ist. Die Verbindungen **3a–f** lassen sich zwischen 0 und 70°C entsprechend Gl. (2) und (4) decarbonylieren. Aufgrund der IR-Spektren besitzen alle hier aufgeführten Acetyl- und Methylkomplexe **3a–f** und **4a–f** pseudo- C_{3v} -Symmetrie. Die Massen- und ^1H -NMR-Spektren werden diskutiert.

The Rotational Isomerism in Partially Fluorinated Carbonyl(acetyl)cobalt Complexes

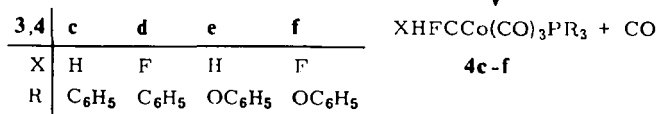
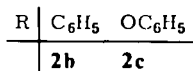
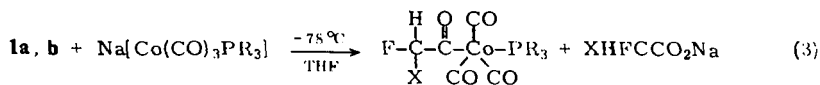
The hitherto partially unknown acetyl compounds **3a–f** are obtained according to equations (1) and (3) by the action of the partially fluorinated acetic anhydrides **1a** and **b** on the carbonylmetallates $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**2a**) or $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ (**2b, c**). The carbonyl(monofluoracetyl)cobalt complexes **3c** and **e** are present as rotational isomers in the temperature range from -100 to $+80^\circ\text{C}$. Theoretical considerations show that a hindered rotation about the C–C-linkage is to be preferred to that about the Co–C_{acyl}-linkage. The compounds **3a–f** can be decarbonylated between 0 and 70°C corresponding to the equations (2) and (4). On the basis of the i. r. spectra all the acetyl- and methyl complexes **3a–f** and **4a–f** mentioned here possess pseudo- C_{3v} symmetry. The mass and ^1H n. m. r. spectra are discussed.

Schon früher wurde beobachtet, daß bei teilweise halogenierten Acylmetallcarbonylen Rotationsisomere auftreten. So berichteten Calderazzo et al.¹⁾ über die gehinderte Rotation bei Acylpentacarbonylmanganverbindungen. Rotationsisomerie ist später auch im eigenen Arbeitskreis²⁾ an dem Kobaltkomplex $\text{CH}_2\text{FCOC}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ festgestellt worden. Merkwürdigerweise tritt diese jedoch nicht bei der entsprechenden Difluorverbindung auf. Im vorliegenden Falle wurde die Isomerie zunächst auf eine gehinderte Rotation der Co–C_{acyl}-Bindung zurückgeführt. Vor kurzem wiesen Pannell und Bittman³⁾ jedoch neben einer gehinderten Metall–C_{acyl}-Rotation auch

1) F. Calderazzo, K. Noack und U. Schaerer, J. Organomet. Chem. **6**, 265 (1966).

2) E. Lindner, H. Stich, K. Geibel und H. Kranz, Chem. Ber. **104**, 1524 (1971).

3) K. H. Pannell und L. J. Bittman, Z. Naturforsch. **27B**, 1109 (1972).



Über die triphenylphosphin-substituierten Derivate **3c** und **d** und deren Eigenschaften wurde bereits früher berichtet²⁾. In Gl. (1) und (3) wurde dem sog. „Anhydridverfahren“^{5,6)} der Vorzug gegeben, da der oxidierende Einfluß des stark positionierten Cl-Atoms in den Acetylhalogeniden eine beträchtliche Ausbeuteverminderung der Acetylverbindungen **3a–f** bewirkt. Die gelben, monomeren phosphitsubsti-

Tab. 1. Schmelz- und Decarbonylungs- bzw. Zersetzungstemperaturen sowie Farben der nichtfluorierten und fluorierten sowie reinen und substituierten Carbonyl(acetyl)- und Carbonyl(methyl)kobalt-Komplexe

Verbindung	Farbe	Schmp. °C	Decarbonylierungs-temp. °C
H ₃ CCoCo(CO) ₄ ⁷⁾		-20 (Zers.)	< -20
FCH ₂ CoCo(CO) ₄ (3a)			< 0
F ₂ CHCoCo(CO) ₄ (3b)	dunkelgelb	< -30	45
F ₃ CCoCo(CO) ₄ ⁵⁾	gelb	4	55
H ₃ CCo(CO) ₄ ⁸⁾	hellgelb	-44	
FCH ₂ Co(CO) ₄ (4a)	gelb	-80	
F ₂ CHCo(CO) ₄ (4b)	gelb	-30	
F ₃ CCo(CO) ₄ ⁵⁾	blaßgelb	13	
FCH ₂ CoCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ (3e)	hellocker	74	60
F ₂ CHCoCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ (3f)	gelb	76	70
H ₃ CCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ ⁹⁾	schmutziggelb	10	
FCH ₂ Co(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ (4e)	gelb	25	
F ₂ CHCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ (4f)	hellgelb	65	
H ₃ CCoCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ¹⁰⁾	gelb	123	123
FCH ₂ CoCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ²⁾ (3c)	gelb	147	55
F ₂ CHCoCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ²⁾ (3d)	gelb	150	60
F ₃ CCoCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ⁵⁾	gelb	172 (Zers.)	130
H ₃ CCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ⁹⁾	kanariengelb	30	
FCH ₂ Co(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ²⁾ (4c)	zitronengelb	130	
F ₂ CHCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ²⁾ (4d)	zitronengelb	155	
F ₃ CCo(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ⁵⁾	farblos	168	

⁵⁾ W. Hieber, W. Beck und E. Lindner, Z. Naturforsch. **16B**, 229 (1961).

⁶⁾ W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. **95**, 2042 (1962).

⁷⁾ D. S. Breslow und R. F. Heck, Chem. Ind. (London) **1960**, 467.

⁸⁾ W. Hieber, O. Vohler und G. Braun, Z. Naturforsch. **13B**, 192 (1958).

⁹⁾ W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. **94**, 1417 (1961).

¹⁰⁾ R. F. Heck und D. S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4438 (1960).

tuieren Kobaltkomplexe **3e** und **f** sind wie **3c** und **d**²⁾ im Gegensatz zu den nicht-substituierten Vertretern **3a** und **b** durchweg kristallin, thermisch und gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert stabil, sie lösen sich nur in stärker polaren Solventien.

Erwärmt man **3c–f** in Toluol auf 55–70°C, so tritt CO-Entwicklung ein (Gl. (4)). Die Reaktionsprodukte **4c–f** fallen in hohen Ausbeuten an und sind luftbeständig. **4c** und **d** sind bekannt²⁾, **4e** stellt im Gegensatz zu **4f** eine bei Raumtemperatur zerfließliche Substanz dar. Die Stabilität der hier beschriebenen reinen und substituierten Carbonyl(acetyl- und methyl)kobalt-Derivate **3a–f** bzw. **4a–f** steigt mit zunehmendem Fluorierungsgrad an, was auf die verstärkt elektronenziehende Wirkung der Acetyl- und Methylreste zurückzuführen ist, wodurch das zentrale Kobaltatom von seiner negativen Ladung entlastet wird. Die Tab. 1 zeigt eine vergleichende Zusammenstellung einiger charakteristischer Eigenschaften der nunmehr bekannten nichtfluorierten und fluorierten sowie reinen und substituierten Carbonyl(acetyl- und methyl)kobalt-Komplexe.

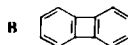
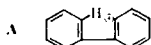
II. Diskussion der Massenspektren

Die Massenspektren der triphenylphosphinsubstituierten Kobaltkomplexe **3c** und **d** sowie **4c** und **d** wurden bereits besprochen²⁾. In denjenigen der triphenylphosphit-substituierten Verbindungen **3e** und **f** wurde der Molekülpeak nicht beobachtet, da die Einlaßtemperatur in beiden Fällen weit über den Decarbonylierungstemperaturen lag. Aus der Art der Fragmentierung ist in Übereinstimmung mit der osmotrischen Molekülmasse-Bestimmung ihr monomerer Bau dennoch erkennbar. Die Fragmentierung beginnt mit der schrittweisen Abspaltung von CO-Gruppen (vgl. Tab. 2). Hieran schließt sich die Eliminierung der FCH₂- bzw. F₂CH-Reste an. Das entstehende [CoP(OC₆H₅)₃]⁺-Ion erscheint jeweils mit herausragender Intensität, was auf besondere Stabilität schließen läßt.

Tab. 2. Charakteristische Peaks in den Massenspektren von **3e** ($T = 130^\circ\text{C}$) und **3f** ($T = 95^\circ\text{C}$) (Elektronenenergie: 70 eV)

CFH ₂ COC _o (CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ (3e) <i>m/e</i>	Zuordnung	CF ₂ HCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₃ (3f) <i>m/e</i>	Zuordnung
514	M ⁺ fehlt	532	M ⁺ fehlt
486	(M – CO) fehlt	504	(M – CO)
458	(M – 2CO)	476	(M – 2CO)
430	(M – 3CO)	448	(M – 3CO)
402	(M – 4CO)	420	(M – 4CO)
369	(M – 4CO – CFH ₂)	369	(M – 4CO – CF ₂ H)
310	(P(OC ₆ H ₅) ₃)	310	(P(OC ₆ H ₅) ₃)
217	(P(OC ₆ H ₅) ₂)	217	(P(OC ₆ H ₅) ₂)
153	A ^{a)}	153	A ^{a)}
152	B ^{a)}	152	B ^{a)}
124	(P(OC ₆ H ₅))	124	(P(OC ₆ H ₅))
77	(C ₆ H ₅)	77	(C ₆ H ₅)
59	Co	59	Co
33	(CFH ₂)	51	(CF ₂ H)
28	CO	28	CO

a)



III. Diskussion der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren von **3c** und **d** wurden schon früher beschrieben²⁾. Bei **3e** und **f** erscheint das Signal der Phenylprotonen bei $\delta = 7.36$ ppm (Standard = TMS, Lösung in $[\text{D}_8]\text{THF}$). **3e** zeigt außerdem ein scharfes Dublett ($\delta = 4.56$ ppm) mit $^2J_{\text{HF}} = 48$ Hz. **3f** gibt erwartungsgemäß ein Triplett ($\delta = 5.20$ ppm) mit $^2J_{\text{HF}} = 57$ Hz, dessen Linien jeweils in Form von Dubletts erscheinen. Dies ist auf eine Kopplung zwischen Phosphor und Wasserstoff zurückzuführen, wie sie auch bei den entsprechenden triphenylphosphin-substituierten Kobaltverbindungen **3c** und **d** gefunden wurde²⁾; $^4J_{\text{HP}}$ beträgt 4.4 Hz. Eine weitere Aufspaltung der Dublettlinien in der Monofluorverbindung **3e** konnte nicht beobachtet werden.

Entsprechendes ist von den ^{19}F -NMR-Spektren zu erwarten, was am Beispiel von **3f** gezeigt sei. Hier tritt wiederum ein Dublett auf mit $\delta = 6.71$ ppm ($\text{F}_3\text{CCO}_2\text{CH}_3$ als Standard, Lösung in $[\text{D}_8]\text{THF}$) und $^2J_{\text{FH}} = 57$ Hz.

Die NMR-Spektren geben im Gegensatz zu den im folgenden diskutierten IR-Spektren keinen Hinweis für das Vorliegen von Rotationsisomeren bei **3c** und **d** sowie bei **3e** und **f**.

IV. Diskussion der IR-Spektren

Das IR-Spektrum von $\text{HF}_2\text{C}-\text{CO}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (**3b**) ist im 5μ -Bereich durch drei scharfe Absorptionen gekennzeichnet (Lösung in *n*-Hexan), welche Valenzschwingungen der irreduziblen Darstellung $2A_1 + E$ von endständigen CO-Gruppen entsprechen (Pseudo- C_{3v} -Symmetrie). Die Bande bei 1710 cm^{-1} (Lösung in *n*-Hexan) entspricht einer Keto-C=O-Valenzschwingung. Sie spaltet auch bis herab zu -95°C (Schmp. von *n*-Hexan) nicht auf, so daß offensichtlich keine Rotationsisomeren vorliegen. In den decarbonylierten Kobaltkomplexen **4a**, **b** beobachtet man ebenfalls drei CO-Absorptionen, wobei allerdings die E-Schwingung selbst in Lösung zwischen 2 und 4 cm^{-1} aufspaltet. Intensität und Anzahl der Banden sprechen für Pseudo- C_{3v} -Symmetrie (vgl. Tab. 3). Da in den Spektren der Methylverbindungen $\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁷⁾ und $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁵⁾ keine Aufspaltung der E-Schwingung beobachtet werden kann, vermuten wir, daß die Aufhebung der Entartung der E-Schwingung in den Spektren von **4a**, **b** auf die teilweise Fluorierung der Methylgruppe und die damit verbundene Symmetrierniedrigung des Gesamtmoleküls zurückzuführen ist.

Die IR-Spektren der triphenylphosphit- bzw. triphenylphosphin-substituierten²⁾, teilweise fluorierten Carbonyl(acetyl- und methyl)kobalt-Komplexe **3c**–**f** bzw. **4c** bis **f** weisen im Bereich terminaler CO-Valenzschwingungen drei Absorptionen auf. Nach Anzahl, Lage und Intensität sind die CO-Gruppen in *cis*-Position um das Kobaltatom angeordnet, den Verbindungen kommt damit ebenfalls Pseudo- C_{3v} -Symmetrie zu. Die kurzwelligen, intensitätsschwächeren Banden entsprechen der totalsymmetrischen Schwingung (A_1), die längerwelligen, sehr intensiven dagegen den E-Schwingungen. Berücksichtigt man die gewinkelte Struktur der Acetylreste und die niedrige Symmetrie der CFH_2 - bzw. CF_2H -Gruppe sowie den Triphenylphosphit- bzw. Triphenylphosphin-Liganden, so wird die Aufspaltung der E-Schwingung verständlich. Auffallend ist, daß die CO-Absorptionen bei den triphenylphosphit-substituierten Verbindungen **3e**, **f** und **4e**, **f** im Vergleich zu denjenigen mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$,

Tab. 3. $\nu(\text{C}-\text{O})$ - und Keto- $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen (in cm^{-1}) der Kobaltkomplexe **3a-f** und **4a-f**

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Phase
$\text{CF}_2\text{HCOCo}(\text{CO})_4$ (3b)	2128 st (A_1) 2048 sst (E) 2000 st (A_1)	1710 st	in n-Hexan
$\text{CF}_2\text{HCo}(\text{CO})_4$ (4b)	2122 s-m (A_1) 2059 st (A_1) 2042 sst } (E) 2038 sst }		in n-Hexan
$\text{CFH}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (4a)	2120 s (A_1) 2048 st (A_1) 2034 sst } (E) 2036 st-sst }		in n-Hexan
$\text{CFH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (3e)	2075 m (A_1) 2000 sst } (E) 1990 sst }	1660 st	KBr/fest
	2075 m (A_1) 2007 sst } (E) 1990 sst }	1708 st 1675 m-st	in Dioxan
	2075 m (A_1) 2007 sst } (E) 1990 sst }	1705 st 1675 m-st	in THF
$\text{CFH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (4e)	2068 s-m (A_1) 2000 sst } (E) 1991 sst }		in CHCl_3
	2063 m (A_1) 2000 Sch } (E) 1990 sst }		Nujol
$\text{CF}_2\text{HCOCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (3f)	2078 m (A_1) 2018 sst } (E) 1998 sst }	1662 st	KBr/fest
	2078 s-m (A_1) 2014 sst } (E) 2000 sst }	1680 m-st	in THF
$\text{CF}_2\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (4f)	2079 s (A_1) 2008 Sch } (E) 2000 sst }		in CH_2Cl_2
	2076 s-m (A_1) 2010 sst } (E) 1997 sst }		KBr/fest
$\text{CFH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{2)}$ (3c)	2057 s (A_1) 1991 sst } (E) 1971 sst }	1678 st 1645 m, Sch	KBr/fest
	2056 s (A_1) 1991 sst } (E) 1973 sst }	1685 st 1657 m-st	in CH_2Cl_2
$\text{CFH}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{2)}$ (4c)	2046 s (A_1) 1972 st, Sch } (E) 1957 sst }		KBr/fest

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Phase
$\text{CF}_2\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{2)}$ (3d)	2055 s (A_1)	1650 st	KBr/fest
	2002 sst } 1978 sst } (E)		
	2046 s (A_1)	1665 st	in CHCl_3
	2000 sst } 1987 sst } (E)		
$\text{CF}_2\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{2)}$ (4d)	2055 s (A_1)		KBr/fest
	1982 st, Sch } 1969 sst } (E)		
	2060 s (A_1)		in CHCl_3
	1994 sst } 1983 sst } (E)		

3c,d und **4c,d**, durchweg nach höheren Frequenzen verschoben sind. Dies ist auf die verstärkten π -Akzeptoreigenschaften des zuerst genannten Liganden zurückzuführen (vgl. Tab. 3).

Aus Tab. 3 geht auch hervor, daß in den Spektren der Monofluoracetylkomplexe $\text{H}_2\text{FC}-\text{CO}-\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ (**3c, e**) im Keto-C=O-Bereich in Lösung (Dioxan, THF, CH_2Cl_2) stets zwei Absorptionen erscheinen, im festen Zustand (KBr) tritt dagegen immer nur eine Bande auf. Die bei der IR-Aufnahme von **3c** in KBr neben der starken Keto-C=O-Bande bei 1678 cm^{-1} beobachtete Schulter ist möglicherweise auf eine Kombination der beiden substituentenabhängigen Schwingungen (x -sensitive¹¹⁾) des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Restes bei 535 und 1110 cm^{-1} oder auch auf einen Kristalleffekt zurückzuführen. Oberschwingungen oder Fermi-Resonanz scheiden mit ziemlicher Sicherheit aus.

Das Auftreten von zwei Banden etwa gleicher Intensität (bei -95°C) im Keto-C=O-Bereich von **3c** und **e** ausschließlich in Lösung deutet auf das Vorliegen von Rotationsisomeren hin. Diese Vermutung wird durch die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der C=O-Banden gestützt. Bei Messungen im Temperaturbereich zwischen ca. -100 bis $+80^\circ\text{C}$ nimmt die Intensität der längerwelligen zu Gunsten der kürzerwelligen Bande und damit die Gleichgewichtskonzentration der einen rotameren Form merklich ab. Allerdings liegen selbst bei $+80^\circ\text{C}$ noch beide Rotamere nebeneinander vor, da die längerwellige Absorption immer noch mit mittlerer Intensität erscheint.

In Tab. 4 sind, soweit möglich, auch die C-H- und C-F-Valenzschwingungen zugeordnet. Speziell die Festlegung der C-F-Banden bei **3e, f, 4e** und **f** ist recht schwierig, da im gleichen Bereich auch sehr intensive Absorptionen des Liganden $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ auftreten.

¹¹⁾ D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. 1956, 1350.

Tab. 4. Einige charakteristische IR-Frequenzen der FCH₂- bzw. F₂CH-Gruppe (in cm⁻¹) von 3a, b, 4a, b, 3e, f, 4e und f (fest/K.Br)

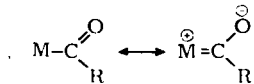
R	RCOCo(CO) ₄ FCH ₂ (3a)	RCO(CO) ₄ F ₂ CH (3b)	RCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₂ FCH ₂ (4a)	RCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₂ F ₂ CH (4b)	RCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₂ FCH ₂ (3e)	RCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₂ F ₂ CH (3f)	RCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₂ FCH ₂ (4e)	RCOCo(CO) ₃ P(OC ₆ H ₅) ₂ F ₂ CH (4f)	Zuordnung
			2960 ss						ν_{as} (CH ₂)
			verdeckt						ν_s (CH ₂)
		2941 s-m**		2970 ss			2954 Sch		ν (CH)
	1126 sst*			1035 st-sst**			985 m		ν_{as} (CF ₂)
	1182 m-st*			1046 st**			1004 m		ν_s (CF ₂)
		930 m*			898 st(?)	1074 m-st(?)	895 st(?)***		ν (CF)

* n-Hexan, ** Gasspektrum, *** Nujol.

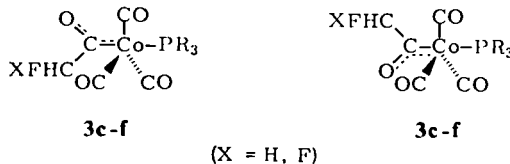
V. Ursache der beobachteten Rotationsisomerie

Die bei den substituierten Monofluoracetylverbindungen $\text{CFH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**3c**)²⁾ und $\text{CFH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (**3e**) festgestellte Aufspaltung der Keto-C=O-Bande läßt auf das Vorliegen von Rotationsisomeren schließen. Bei den analogen Difluoracetylderivaten **3d** und **f** sowie bei **3b** ließ sich eine derartige Erscheinung selbst bis -100°C nicht feststellen.

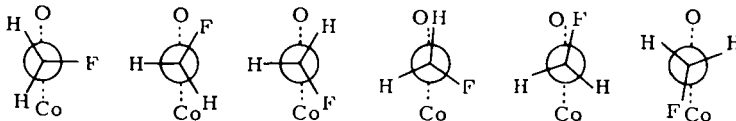
Für eine gehinderte Rotation kommen grundsätzlich zwei verschiedene Bindungen in Frage. Zunächst sei die $\text{Co}-\text{C}_{\text{acyl}}$ -Verknüpfung betrachtet. Ein ausreichender Doppelbindungsanteil in dieser Bindung



würde zwei unterschiedliche Einstellungen der Ketogruppe zu den endständigen CO-Molekülen bewirken, nämlich eine ekliptische und eine gestaffelte Konformation:



Als weitere Möglichkeit für eine Rotationsbehinderung bietet sich die C-C-Achse an. Im folgenden sind mehrere denkbare Anordnungen der Monofluoracetylgruppe in der Newman-Projektion dargestellt:



Eine Rotationsbehinderung um die Metall-Kohlenstoff-Achse entspräche der bei organischen Amiden aufgrund des C-N-Doppelbindungsanteiles¹²⁾ festgestellten Isomerie. Jedoch handelt es sich hier um eine $p_{\pi}-p_{\pi}$ -Überlappung, wohingegen der Doppelbindungsanteil der Metall-C_{acyl}-Bindung aus einer $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Überlappung resultiert. Beide sind nach *Pannell* und *Bittman*³⁾ aufgrund von Symmetrieüberlegungen nicht vergleichbar. Die gleichen Autoren haben die Komplexe $\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{CH}_3\text{COFe}(\pi-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ hinsichtlich ihrer gehinderten Rotation untersucht und stellten fest, daß der Kobaltkomplex im Keto-C=O-Bereich nur eine Bande, die Eisenverbindung dagegen mehrere Absorptionen aufweist. Daraus wurde geschlossen, daß im Eisenkomplex eine gehinderte Rotation um die Metall-C_{acyl}-Bindung vorliegen müsse. Eine Rotation um die C_{alkyl}-C_{acyl}-Achse scheidet hier aus, da diese nach theoretischen Überlegungen nur bei teilweise halogenierten Methylgruppen möglich ist.

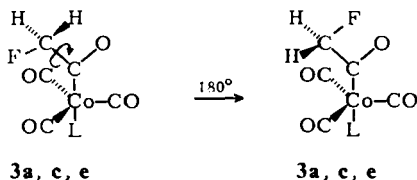
¹²⁾ H. S. Gutowsky und C. H. Holm, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).

Nach neueren Untersuchungen von *Hoffmann et al.*⁴⁾ über die Konformationseigenschaften aufgrund von Hyperkonjugation lag es nahe, daß dieser Effekt auch bei den Mono- und Difluoracetylkomplexen des Kobalts **3a–f** eine entscheidende Rolle spielt. Insbesondere läßt sich daraus das Fehlen einer Rotationsisomerie bei den Difluorkomplexen **3b, d** und **f** zwanglos erklären.

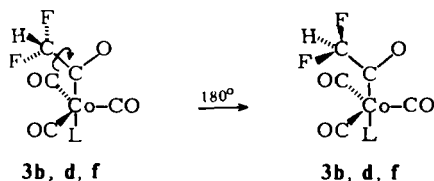
In Kationen und Anionen des Typs $XCH_2-CH_2^+$ bzw. $XCH_2-CH_2^-$ ist die Drehbarkeit um die C–C-Bindung infolge der Hyperkonjugation stark behindert. Ist X elektronegativer als H, bevorzugt das Kation die Konformation **D**, das Anion die Konformation **C**. Ist X weniger elektronegativer als H, so liegen die Verhältnisse genau umgekehrt.



Betrachtet man zunächst die Monofluoracetylverbindungen **3c** und **e** ($X = F$), so liegt Konformation **D** vor. Nach einer 180° -Drehung um die C–C-Achse ergibt sich ein Isomeres, in dem die Keto-C=O-Gruppe eine andere Umgebung besitzt wie in der Ausgangslage:



Ausgehend von Konformation **C**, diese läge den Difluoracetylverbindungen **3b, d** und **f** zugrunde, ändert sich die Umgebung dagegen nicht:



Die ursprünglich vermutete Rotationsbehinderung um die Metall-Kohlenstoff-Achse ist zwar nicht auszuschließen, spielt aber in den vorliegenden Fällen offensichtlich eine sehr untergeordnete Rolle. Bei Betrachtung der hier für eine Überlappung in Frage kommenden Orbitale müßte jeweils schon nach einer 90° -Drehung wieder eine neue Energiebarriere auftreten. Außerdem sollte der Effekt bei den Difluorverbindungen **3b, d** und **f** wesentlich deutlicher hervortreten, da der $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Metall–C_{acyl}-Doppelbindungsanteil durch den verstärkt elektronenziehenden Rest

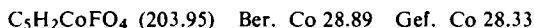
anwachsen würde. Vor allem die Tatsache, daß wir bei den Difluorverbindungen **3b**, **d** und **f** überhaupt keine Rotationsisomerie aufgefunden haben, spricht gegen eine eingeschränkte Drehbarkeit um die $\text{Co}-\text{C}_{\text{acyl}}$ -Achse.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die großzügige finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

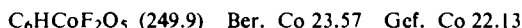
Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren getrocknet und mit N_2 gesättigt. Massenspektren: Varian MAT, Modell CH-4B; ^1H -NMR-Spektren: Varian A-60, (60 MHz, TMS innerer Standard); ^{19}F -NMR-Spektren: HFX-90-18"-Multikerngerät der Firma Bruker (84.67 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ als Standard); IR-Spektren: Beckman IR 12-Spektralphotometer mit Gitteroptik. Die Aufnahme der IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen erfolgte mit einer variablen Temperaturkuvette des Typs VLT-2 der Research & Industrial Instruments Co., London (England). Molekülmassen: osmometrisch in THF (Osmometer der Firma Knauer).

1) *Tetracarbonyl(fluormethyl)kobalt (4a)*: 2 g (ca. 5.8 mmol) Octacarbonyldikobalt in 150 ml Diäthyläther werden mit 0.5proz. Natriumamalgam reduziert. Danach wird der Äther abgezogen und durch 100 ml Dimethyläther ersetzt. Zu dieser Lösung tropft man bei -78°C 1.3 g (ca. 9.4 mmol) **1a** (d. h. nur 80% der theoretisch benötigten Menge). Nach etwa 1 h ist die Reaktion beendet. Man filtriert (D4) und zieht das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Öl wird i. Hochvak. bei gewöhnlicher Temp. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle destilliert. Hellgelbe, äußerst flüchtige Flüssigkeit von merkwürdigem Geruch. Ausb. ca. 50%, in allen gewöhnlichen org. Solventien löslich.



2) *Tetracarbonyl(difluoracetyl)kobalt (3b)*: 3 g (ca. 8.8 mmol) Octacarbonyldikobalt in 200 ml Diäthyläther werden mit 0.5proz. Natriumamalgam reduziert. Anschließend wird ähnlich verfahren, wie in 1) beschrieben (2.5 g **1b**, ca. 14.0 mmol). Man erhält eine dunkelgelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die in allen org. Lösungsmitteln leicht löslich ist. Ausb. ca. 60%.



3) *Tetracarbonyl(difluormethyl)kobalt (4b)* wird durch Decarbonylierung von 1.5 g (ca. 6.0 mmol) **3b** bei 45°C erhalten. Nach etwa 1 h ist die Reaktion beendet; das Rohprodukt wird i. Hochvak. bei Raumtemp. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle kondensiert. Das gelbe, flüssige **4b** ist bei Raumtemp. merklich flüchtig. Ausb. ca. 80%, löslich in allen gewöhnlichen org. Solventien.



4) *Tricarbonyl(fluoracetyl)(triphenylphosphit)kobalt (3e)*: Eine Lösung von 2 g (ca. 2.2 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ in 200 ml THF wird mit überschüss. 0.5proz. Natriumamalgam 40 min geschüttelt. Die anfangs blutrote Farbe schlägt dabei nach hellgelb um. Man läßt das feinverteilte Quecksilber über Nacht absitzen. Anschließend wird filtriert (D4) und die Lösung auf 30 ml eingengt. Hierzu tropft man bei -78°C 0.63 g (ca. 4.5 mmol) **1a** in 10 ml THF und erwärmt auf Raumtemperatur. Nun wird das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen und das Rohprodukt mit 80 ml Diäthyläther aufgenommen. Nach Filtration (D3) engt man die Äther-Lösung auf 30 ml ein und versetzt mit 60 ml Petroläther, wobei schon ein Teil

des gebildeten Natriumfluoracetats ausflockt. Die Lösung wird nochmals filtriert (D3) und dann auf -30°C abgekühlt. Im Laufe von 24 h fällt das Produkt feinkristallin und ockerfarben aus. Man kristallisiert noch aus Diäthyläther/Petroläther (1:5) um. Ausb. ca. 60%, löslich nur in stärker polaren Solventien.

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{CoFO}_7\text{P}$ (514.1) Ber. C 53.69 H 3.31 F 3.70 Co 11.46
Gef. C 53.34 H 3.36 F 3.52 Co 11.87 Mol.-Masse 512

5) *Tricarbonyl(fluormethyl)(triphenylphosphit)kobalt (4e)* wird durch Decarbonylierung von 0.6 g (ca. 1.2 mmol) **3e** in 40 ml Toluol bei 60°C erhalten. Die anfänglich zu beobachtende Gasentwicklung ist nach 2 h beendet. Man erwärmt noch 1 h, läßt dann langsam erkalten, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt mit 50 ml Diäthyläther auf und filtriert (D4). Nach Einengen auf 15 ml werden 50 ml Petroläther zugegeben, anschließend kühlt man auf -30°C . Über Nacht fallen hellgelbe, bei Raumtemp. leicht zerfließliche Kristalle aus. Ausb. ca. 60%, löslich nur in stärker polaren Solventien.

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{CoFO}_6\text{P}$ (486.1) Ber. C 54.33 H 3.50 F 3.91 Co 12.12
Gef. C 53.97 H 3.38 F 3.63 Co 11.25 Mol.-Masse 464

6) *Tricarbonyl(difluoracetyl)(triphenylphosphit)kobalt (3f)*: Man reduziert eine Lösung von 2 g (ca. 2.2 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$ in 200 ml THF mit 0.5proz. Natriumamalgam und arbeitet diese wie unter 4) auf. Danach läßt man bei -78°C 0.78 g (ca. 4.5 mmol) **1b** in 10 ml THF zutropfen und auf Raumtemp. erwärmen. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt mit 80 ml Diäthyläther auf und filtriert (D4). Nach Einengen auf 30 ml werden 80 ml Petroläther zugegeben und das teilweise ausfallende Natriumdifluoracetat durch eine nochmalige Filtration (D3) entfernt. Es wird nun auf 60 ml eingengt und das Filtrat 24 h bei -30°C stehengelassen. Das als braunes Pulver ausfallende **3f** kristallisiert man noch aus Diäthyläther/Petroläther (1:5) um. Nach dreitägigem Stehenlassen bei -30°C bilden sich gelbe Kristalle. Ausb. ca. 50%, löslich nur in stärker polaren Solventien.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{CoF}_2\text{O}_7\text{P}$ (532.1) Ber. C 51.89 H 3.01 F 7.14 Co 11.07
Gef. C 52.18 H 3.03 F 7.43 Co 10.87 Mol.-Masse 503

7) *Tricarbonyl(difluormethyl)(triphenylphosphit)kobalt (4f)* wird durch Decarbonylierung von 0.44 g (ca. 0.8 mmol) **3f** in 30 ml Toluol bei 70°C dargestellt. Nach 2 h ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter 5) beschrieben. Vor dem Abkühlen wird die Lösung auf 40 ml eingengt. **4f** fällt als gelber, feinkristalliner Niederschlag an. Ausb. ca. 80%, löslich nur in stärker polaren Solventien.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{CoF}_2\text{O}_6\text{P}$ (504.1) Ber. C 52.39 H 3.18 F 7.54 Co 11.69
Gef. C 52.57 H 3.24 F 7.97 Co 12.32 Mol.-Masse 486

[407/73]