

Received: August 8, 1977

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XIV [1]:

(CF₃)_nE-Gruppen als terminale Liganden in Einkernkomplexen
des Mangans und Rheniums

J. GROBE und R. RAU

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt (W.-Germany)

SUMMARY

Complexes of the type $R_nEM(CO)_{5-m}L_m$ [$M = Mn, Re$; $R_nE = (CF_3)_2P, (CF_3)_2As, CF_3S, CF_3Se; MeS, MeSe; L = PMe_3, AsMe_3; m = 0, 1, 2$] are formed by cleavage of E_2R_{2n} compounds with the carbonylhydrides $HM(CO)_{5-m}L_m$. For $R_nE = MeS, MeSe$ and CF_3S the mononuclear complexes quickly react to yield the binuclear systems. In the reaction of the methyl derivatives E_2Me_4 ($E = P, As$) with $HM(CO)_5$ CO substitution occurs besides E-E bond cleavage yielding complicated product mixtures. With polar compounds $R_nE-E'R'_m$ the bond to the more basic centre E' is formed in the first step [$R_nE = (CF_3)_2As, (CF_3)_2P, Cl; R'_mE' = Me_2As, Me_2P, CF_3S$]. Secondary reactions are CO substitution and replacement of R'_mE' by R_nE . I. r., n. m. r. and mass spectra are used for characterization.

ZUSAMMENFASSUNG

Komplexe des Typs $R_nEM(CO)_{5-m}L_m$ [$M = Mn, Re; R_nE = (CF_3)_2P, (CF_3)_2As, CF_3S, CF_3Se, MeS, MeSe; L = PMe_3, AsMe_3; m = 0, 1, 2$] entstehen durch Spaltung der E_2R_{2n} -Verbindungen mit den Carbonylhydriden $HM(CO)_{5-m}L_m$. Für $R_nE = MeS, MeSe$ und CF_3S gehen die Einkernkomplexe rasch in die Zweikernsysteme über. Bei der Umsetzung der Methylderivate E_2Me_4 ($E = P, As$) mit $HM(CO)_5$ tritt neben der Spaltung der E-E-Bin-

dung bevorzugt CO-Substitution auf; es entstehen komplizierte Produktgemische. Bei polaren Verbindungen $R_nE-E'R'_m$ wird im ersten Schritt die Bindung zum basischeren Partner E' geknüpft [$R_nE = (CF_3)_2As, (CF_3)_2P, Cl$; $R'_mE' = Me_2As, Me_2P, CF_3S$]. Folgereaktionen sind CO-Substitution und Austausch von R'_mE' gegen R_nE . IR-, NMR- und Massenspektren dienen zur Charakterisierung.

EINLEITUNG

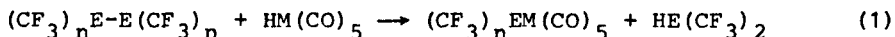
Einkernige Metallcarbonylderivate des Typs $M(CO)_nX_m$ mit Halogenliganden sind seit längerer Zeit bekannt. Die Synthese analoger Verbindungen mit R_2E - bzw. RE' -Liganden ($E = P, As$; $E' = S, Se$) bereitet dagegen Schwierigkeiten. Grund dafür ist die vergleichsweise hohe Basizität der E - bzw. E' -Zentren, die zur Bildung von Zwei- oder Mehrkernsystemen führt [2-6]. In Übereinstimmung mit dieser Deutung werden Einkernverbindungen nur erhalten, wenn die Basizität der Atome E bzw. E' durch elektronegative Substituenten reduziert wird und die Synthese bei niedriger Temperatur erfolgt. Als erfolgreiche Versuche sind die Umsetzung von $Re(CO)_5Br$ mit $AgSCF_3$ [7], die photochemische Reaktion von $M_2(CO)_{10}$ ($M = Mn, Re$) mit $S_2(CF_3)_2$ [8], die Reaktion von $Mn_2(CO)_{10}$ mit $(CF_3)_2AsCl$ bzw. $Re(CO)_5J$ mit $Hg(SeCF_3)_2$ [4], die Umsetzung von $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ mit $HP(CF_3)_2$ [9] sowie die Reaktion von $[\pi-C_5H_5(CO)_3M]Na$ oder $[\pi-C_5H_5(CO)_3MSiMe_3]$ ($M = Cr, Mo, W$) mit PCl_3 [10] zu nennen.

In der vorliegenden Arbeit wird die Spaltung von $E-E$ -Bindungen mit $HM(CO)_n$ -Verbindungen als Syntheseprinzip verwendet. Es basiert auf Erfahrungen bei der Darstellung von $(CF_3)_2EM'Me_3$ -Verbindungen ($E = P, As, Sb$) der Elemente $M' = Ge, Sn, Pb$ aus $E_2(CF_3)_4$ und $HM'Me_3$ [11, 12] und hat sich inzwischen bei der Synthese von $(CF_3)_2EMn(CO)_5$ ($E = P, As$) bewährt [13].

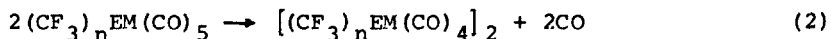
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Umsetzung von $E_2(CF_3)_{2n}$ mit $HM(CO)_5$ ($E = P, As, n = 2$;
 $E = S, Se, n = 1$; $M = Mn, Re$)

Die Spaltung der Verbindungen $E_2(CF_3)_{2n}$ mit den Hydridkomplexen $HM(CO)_5$ läßt sich durch Gl. (1) beschreiben:



Durch Verwendung eines geringen Überschusses der $E_2(CF_3)_{2n}$ -Komponente wird die quantitative Umsetzung von $HM(CO)_5$ erreicht; das Produkt $(CF_3)_n EM(CO)_5$ ist dann durch Abziehen der flüchtigen Verbindungen $HE(CF_3)_n$ und $E_2(CF_3)_{2n}$ leicht zu isolieren. Als Funktion von M und E ergeben sich z. T. erhebliche Unterschiede in der Reaktivität, für die hier als Maß die Zeit bis zur vollständigen Umsetzung des Hydrids angegeben wird. Die Isolierung der Einkernverbindung wird in einigen Fällen ($E = S, Se$) durch die Folgereaktion zum Zweikernkomplex [Gl. (2)] erschwert oder unmöglich gemacht.



Die in Substanz isolierten bzw. spektroskopisch identifizierten Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Angaben über Reaktionszeit, Stabilität und Erscheinungsform lassen Vergleiche innerhalb der Verbindungsreihe zu.

Umsetzung von E_2Me_{2n} mit $HM(CO)_5$ ($Me = CH_3$; $E = P, As, n = 2$;
 $E = S, Se, n = 1$; $M = Mn, Re$)

Die Methylverbindungen E_2Me_{2n} zeigen wegen ihrer größeren Basizität bei der Umsetzung mit $HM(CO)_5$ erhebliche Abweichungen von den Reaktionen der analogen CF_3 -Derivate. Neben der Spaltung der E-E-Bindung spielt die Substitution von CO im Ausgangscarbonyl oder in den Reaktionsprodukten eine entscheidende Rolle. Die experimentellen Befunde lassen sich hier wie folgt zusammenfassen:

TABELLE 1

Übersicht über Darstellung und Eigenschaften der Einkernkomplexe $R_n EM(CO)_{5-m} L_m$

$HM(CO)_{5-m} L_m$	$R_n E'R'_m$	Produkt	Farbe	Smp. $[^{\circ}C]$	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [min.]	Bemerkungen
HMn(CO) ₅	$As_2(CF_3)_4$	$(CF_3)_2 AsMn(CO)_5$	orange		91	2,5	öl
	$P_2(CF_3)_4$	$(CF_3)_2 PMn(CO)_5$	gelb		85	2,5	öl
	$Se_2(CF_3)_2$	$CF_3 SeMn(CO)_5$	gelb		*	2,5	öl, Folgerk. Gl. (2)
	$S_2(CF_3)_2$	$CF_3 SMn(CO)_5$	orange		*	1080	öl, Folgerk. Gl. (2)
	$Se_2 Me_2$	$MeSeMn(CO)_5$	orange		*	60	Nachweis nur
	$S_2 Me_2$	$MeSMn(CO)_5$	orange		*	600	spektrosk.
HRe(CO) ₅	$As_2(CF_3)_4$	$(CF_3)_2 AsRe(CO)_5$	farblos	38	80	2,5	
	$P_2(CF_3)_4$	$(CF_3)_2 PRe(CO)_5$	"	33	82	2,5	
	$Se_2(CF_3)_2$	$CF_3 SeRe(CO)_5$	"	32	62	2,5	
	$S_2(CF_3)_2$	$CF_3 SRe(CO)_5$	"	77	46	3000	
	$Se_2 Me_2$	$MeSeRe(CO)_5$	gelb	70	35	100	Folgerk. Gl. (7)
	$S_2 Me_2$	$MeSRe(CO)_5$	farblos		*	30000	"

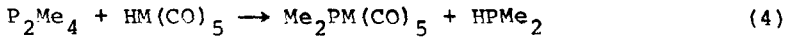
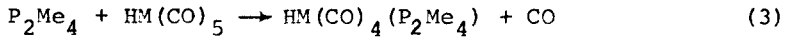
TABELLE 1 (Forts.)

HM(CO) ₅ - ^L m	R _n E-E'R' _m	Produkt	Farbe	Smp. [°C]	Ausbeute [%]	Reaktionszeit [min.]	Bemerkungen
HMn(CO) ₅	(CF ₃) ₂ AsAsMe ₂	Me ₂ AsMn(CO) ₅	hellgelb		*	100	Folgerk. Gl.(10, 11)
HRe(CO) ₅	(CF ₃) ₂ AsAsMe ₂	Me ₂ AsRe(CO) ₅	farblos		*	100	"
HMn(CO) ₄ ^P Me ₃	P ₂ (CF ₃) ₄	(CF ₃) ₂ PMn(CO) ₄ ^P Me ₃	"	63	82	2,5	
HMn(CO) ₄ ^{As} Me ₃	P ₂ (CF ₃) ₄	(CF ₃) ₂ PMn(CO) ₄ ^{As} Me ₃	"	52	85	2,5	
HMn(CO) ₄ ^{As} Me ₃	Se ₂ Me ₂	MeSeMn(CO) ₄ ^{As} Me ₃	gelb		73	10	öl
HRe(CO) ₄ ^P Me ₃	As ₂ (CF ₃) ₄	(CF ₃) ₂ AsRe(CO) ₄ ^P Me ₃	farblos	77	22	50	
HRe(CO) ₄ ^P Me ₃	Se ₂ Me ₂	MeSeRe(CO) ₄ ^P Me ₃	gelb		25	20	öl
HRe(CO) ₃ (^P Me ₃) ₂	As ₂ (CF ₃) ₄	(CF ₃) ₂ AsRe(CO) ₃ (^P Me ₃) ₂	farblos		8	60	
HRe(CO) ₃ (^P Me ₃) ₂	Se ₂ Me ₂	MeSeRe(CO) ₃ (^P Me ₃) ₂	hellgelb	143	52	25	

1) Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Carbonylhydrid; * Ausbeute nicht bestimmbar, da schon während der Spaltung Folgereaktionen auftreten

2) Reaktionszeit für den quantitativen Umsatz des im Unterschluß eingesetzten Carbonylhydrids (Lösungsmittel: Benzol, T = 350C)

1. Die Umsetzung von P_2Me_4 mit $HM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) führt unter CO-Entwicklung zu hochviskosen öligen Produktgemischen. Die KMR-spektrometrische Verfolgung des Reaktionsverlaufs beweist, daß die Substitution nach Gl. (3) gegenüber der Spaltung der P-P-Bindung [Gl. (4)] bevorzugt ist.



An der Spaltungsreaktion sind daher zwei Hydridkomplexe unterschiedlicher M-H-Reaktivität beteiligt, denen als Partner freies und koordiniertes Tetramethyldiphosphan gegenüberstehen. Die Produkte der Spaltung, $HPMe_2$ und $Me_2PM(CO)_nL'_m$ -Komplexe ($L' = P_2Me_4, HPMe_2$), gehen als Basen erneut Substitutionsreaktionen ein. Auf diese Weise entstehen Substanzgemische, die sich nicht auftrennen lassen, deren wichtigste Komponenten bei ausreichender Flüchtigkeit jedoch mit Hilfe der Feldionisations-Massenspektrometrie nachgewiesen werden können. Die auf diesem Wege identifizierten Produkte sind aus den Reaktionspartnern der Gln. (3) und (4) durch P-P-Spaltung und/oder CO-Substitution zugänglich. Bei der Umsetzung von P_2Me_4 mit $HRe(CO)_5$ bildet sich ein noch komplizierteres Produktgemisch, weil hier Mono- und Disubstitution zu $HRe(CO)_4(P_2Me_4)$ und $HRe(CO)_3(P_2Me_4)_2$ in vergleichbarem Umfang erfolgen. Für die Spaltung stehen daher drei Hydridkomplexe und für Substitutionsreaktionen entsprechend viele Basen zur Verfügung.

2. Bei der Umsetzung von As_2Me_4 mit $HM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) ist die Spaltung der As-As-Bindung gegenüber der CO-Substitution begünstigt. Die Produkte der Spaltung nach Gl. (5) besitzen höhere Basizität als das Diarsan und sind schon bei Raumtemperatur zur CO-Substitution befähigt. Ergebnis der Reaktionsfolge ist ein Produktgemisch öligler Konsi-

stanz, in dem sich durch Feldionisations-Massenspektrometrie die in Tabelle 2 wiedergegebenen Verbindungen nachweisen lassen.

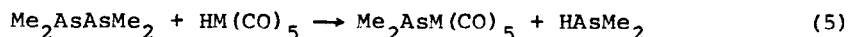


TABELLE 2

Im Feldionisationsmassenspektrum der schwerflüchtigen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung $\text{HMn}(\text{CO})_5 + \text{As}_2\text{Me}_4$ nachgewiesene Verbindungen.

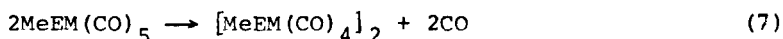
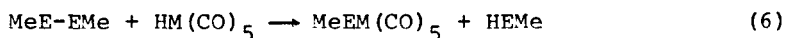
Massenzahl	Wahrscheinliche Verbindung	rel. Häufigkeit (%)
740	$\text{HMn}(\text{CO})_4 [\text{AsMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_5]$	15
650	$\text{Me}_2\text{AsMn}(\text{CO})_4 [\text{Me}_2\text{AsMn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_2\text{H}]$	7
546	$\text{HMn}(\text{CO})_4 [\text{AsMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_2\text{H}]$	100
544	$[\text{Me}_2\text{AsMn}(\text{CO})_4]_2$	14
468	$\text{HMn}(\text{CO})_4 [\text{AsMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_5]$	9
274	$\text{HMn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_2\text{H}$	8

Der Befund, daß keines der Produkte eine intakte Diarsan-Gruppe enthält, ist als Bestätigung für die bevorzugte Spaltung der As-As-Bindung zu werten.

Bei der Umsetzung von As_2Me_4 mit $\text{HRe}(\text{CO})_5$ wird die Produktpalette außer durch die Spaltung nach Gl. (5) durch die Tendenz zur Zweifachsubstitution bestimmt; dies wird durch den Nachweis der Verbindungen $\text{HRe}(\text{CO})_3 [\text{AsMe}_2\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{Me}_2\text{AsRe}(\text{CO})_3 [\text{AsMe}_2\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ bestätigt.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Verbindungen P_2Me_4 und As_2Me_4 gegenüber $\text{HM}(\text{CO})_5$ ist einerseits durch die geringere Stärke der As-As-Bindung und andererseits durch die höhere Basizität des Diphosphans zu erklären. Die Produktverteilung läßt erkennen, daß $\text{Me}_2\text{AsM}(\text{CO})_5$ und HAsMe_2 als Liganden gegenüber dem Diarsan bevorzugt sind.

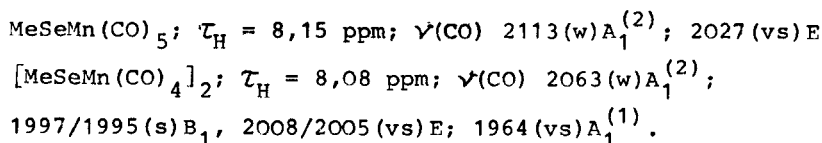
3. Die Umsetzungen von E_2Me_2 ($E = S, Se$) mit $HM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) verlaufen eindeutig unter Spaltung der E-E-Bindung nach Gl. (6). An die Spaltung schließt sich wegen der vergleichsweise großen Basizität der Einkernkomplexe rasch die Bildung der Zweikernsysteme nach Gl. (7) an.



Hier reicht also die Basizität der Verbindungen E_2Me_2 und HEMe nicht zur CO-Substitution aus. Die Folgereaktion (7) läuft für $E = S$ so rasch ab, daß die Einkernverbindungen als Zwischenstufen nur spektroskopisch nachgewiesen werden können. Die bei diesen Reaktionen erhaltenen, eindeutig identifizierten Verbindungen sind mit in Tab. 1 aufgenommen. Als stabilstes Methylderivat erweist sich die Re-Verbindung $MeSeRe(CO)_5$, die sich in benzolischer Lösung bei 20°C erst innerhalb von 48 Stunden vollständig in den Zweikernkomplex umwandelt.

Die Charakterisierung von Ein- und Zweikernkomplex sei exemplarisch für die Umsetzung von Se_2Me_2 mit $HMn(CO)_5$ erläutert:

Die Spaltung der Se-Se-Bindung ist bei 35°C innerhalb von 60 Minuten quantitativ. Parallel zur Spaltung setzt schon die Bildung des Zweikernsystems ein. Die Reaktion läßt sich am Verschwinden der Protonenresonanz-Signale von $HMn(CO)_5$ und Se_2Me_2 und am Auftreten neuer Signale für $MeSeMn(CO)_5$ und $HSeMe$ verfolgen. Durch zeitliche Kontrolle der Umwandlung des Einkern- in den Zweikernkomplex (1H -NMR und IR) lassen sich den Verbindungen folgende Daten zuordnen:



Die zeitliche Änderung des IR-Spektrums im CO-Valenzbereich ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die große Zahl der CO-Banden

für den Zweikernkomplex ist auf das Vorliegen von syn- und anti-Isomeren zurückzuführen.

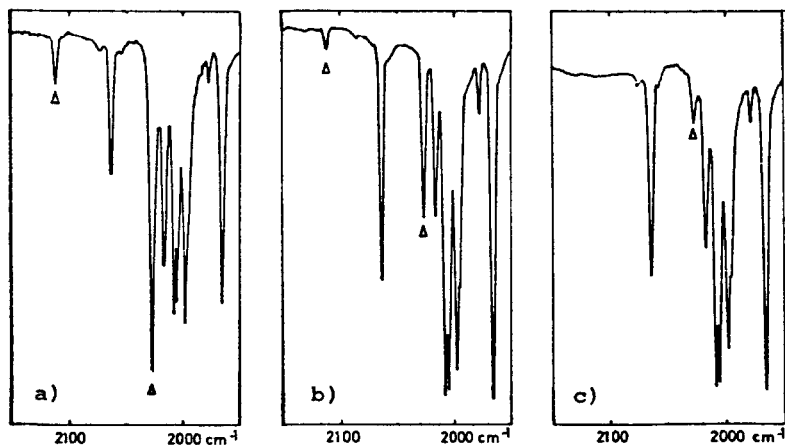
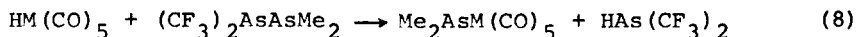


Abb. 1: IR-Spektrum des Reaktionsgemisches $\text{HMn}(\text{CO})_5/\text{Se}_2\text{Me}_2$ im Carbonylbereich (Lsgm.: Cyclohexan); Δ $\text{MeSeMn}(\text{CO})_5$; übrige Banden $[\text{MeSeMn}(\text{CO})_4]_2$; Reaktionszeit: a) 2 Minuten, b) 6 Minuten, c) 12 Minuten

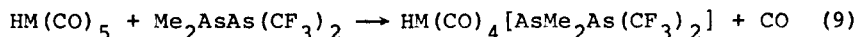
Umsetzung von $\text{HM}(\text{CO})_5$ (M = Mn, Re) mit unsymmetrischen E-E'-Verbindungen

Die Reaktionen von $\text{HM}(\text{CO})_5$ mit unsymmetrischen E-E'-Verbindungen versprechen Informationen über die Richtung der Bindungsspaltung und damit über den Mechanismus der Reaktion.

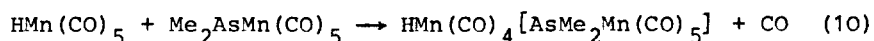
- a) Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von $\text{HM}(\text{CO})_5$ mit $\text{Me}_2\text{AsAs}(\text{CF}_3)_2$ macht als ersten Schritt die Spaltung nach Gl. (8) wahrscheinlich.



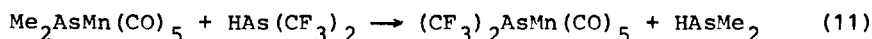
Daneben kommt es nach Gl. (9) zur Substitution von CO durch das Diarsan.



Die Reaktionsprodukte fallen in Form eines gelben Öls an, aus dem $\text{HAS}(\text{CF}_3)_2$ durch Kondensation abgetrennt und charakterisiert werden kann. Die Trennung des Produktgemisches gelingt nicht. Aus dem Feldionisations-Massenspektrum folgt, daß für $M = \text{Mn}$ die Substitution nach Gl. (10) wichtigste Folgereaktion ist.

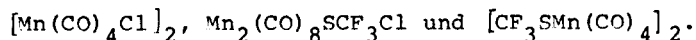


Die Bildung $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ - und Me_2ASH -haltiger Komplexe spricht für einen Austausch nach Gl. (11), bei dem das acidere $\text{HAS}(\text{CF}_3)_2$ das weniger acide HASMe_2 verdrängt. HASMe_2 tritt unter CO-Substitution als Ligand in die Carbonylkomplexe ein.



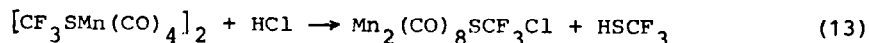
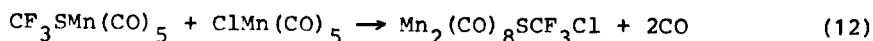
Für $M = \text{Re}$ sind die Folgereaktionen übersichtlicher. Hier ist der Austausch analog Gl. (11) bevorzugt.

- b) Die Umsetzung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsSCF}_3$ führt innerhalb von 3 Min. unter Spaltung der As-S-Bindung zur Bildung beider möglicher Einkernkomplexe in vergleichbarer Menge. Es kann daher für die Spaltung keine Vorzugsrichtung angegeben werden.
- c) Die Reaktion von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit CF_3SCl läuft innerhalb 1 Min. unter vollständigem Verbrauch der stöchiometrisch eingesetzten Partner ab. Dabei kommt es zunächst zur Bildung von $\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$ und HCl . Nach 4 Min. Reaktionszeit ist das Resonanzsignal des $\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$ durch Folgereaktion mit HCl sowie durch Bildung des Zweikernkomplexes $[\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_4]_2$ verschwunden. Der nach Abtrennung des Trifluormethylsulfans verbleibende gelbe Feststoff enthält drei Verbindungen:

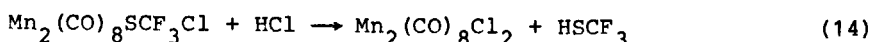


Für die Bildung des unymmetrisch verbrückten Zweikernkomplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{Cl}$, der als Hauptprodukt anfällt, sind

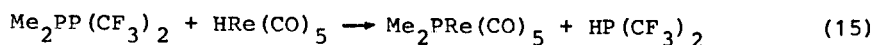
zwei Wege denkbar. Sie sind in den Gleichungen (12) und (13) formuliert.



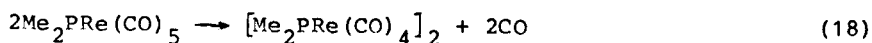
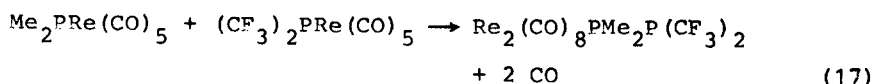
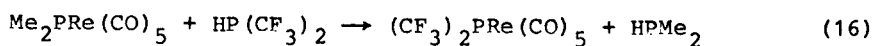
Für die Reaktion (13) sprechen die bekannte rasche Bildung des Zweikernsystems $[\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_4]_2$ und das Auftreten von $[\text{ClMn}(\text{CO})_4]_2$, das nach Angaben in der Literatur [14] aus $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ erst bei Temperaturen oberhalb 100°C entsteht. Seine Bildung bei Raumtemperatur wird durch die weitere Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{SCF}_3\text{Cl}$ mit HCl nach (14) einleuchtend erklärt.



- d) Die Spaltung von $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ mit $\text{HRe}(\text{CO})_5$ erfolgt im ersten Schritt nach Gl. (15) unter Bildung von $\text{Me}_2\text{PRe}(\text{CO})_5$ und $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$.



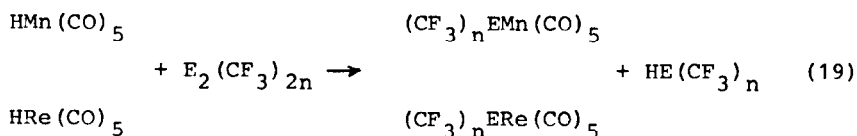
Der Einkernkomplex $\text{Me}_2\text{PRe}(\text{CO})_5$ unterliegt einer Reihe von Folgereaktionen, deren wichtigste auf Grund der massenspektrometrischen Untersuchung des Produktgemisches in den Gln. (16) bis (18) wiedergegeben sind.



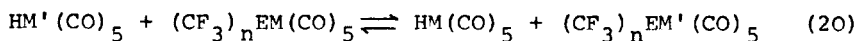
Umsetzung von 1:1 Gemischen von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$ -Verbindungen

Bei den vorstehend beschriebenen Untersuchungen werden in Abhängigkeit von den Variablen (M, E, R) z. T. beträchtliche Reaktivitätsunterschiede festgestellt (vgl. Angaben in Tab. 1). Um quantitative Aussagen über die Reaktivität von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ im Vergleich zu $\text{HRe}(\text{CO})_5$ abzuleiten, wird ein (1:1)-Gemisch der Hydride mit Reaktionspartnern vom Typ $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$ umgesetzt.

Für E = P, As oder Se erfolgt die E-E-Bindungsspaltung quantitativ in weniger als 2,5 Minuten. Deshalb ist eine zuverlässige Abstufung der Reaktivität aus der Reaktionsdauer nicht möglich. Da die im Überschuß eingesetzten Carbonylhydride nach Gl. (19) um den Reaktionspartner $E_2(CF_3)_2$ konkurrieren, kann aus dem Verhältnis der entstehenden Produkte $(CF_3)_n Mn(CO)_5$ und $(CF_3)_n Re(CO)_5$ auf die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten geschlossen werden.



Eine Verfälschung der Ergebnisse durch Spaltung der EM-Bindung mit überschüssigem Hydrid $HM'(CO)_5$ nach Gl. (20) ist auszuschließen, da sich das Verhältnis der nach vollständiger Umsetzung des $E_2(CF_3)_2$ in der Reaktionsmischung vorliegenden Hydride über längere Zeit nicht ändert.



Die Reaktion des Hydridgemisches mit $P_2(CF_3)_4$ wird durch Protonen- und Fluorresonanzmessung verfolgt. Nach 3 Min. ist das im Unterschluß vorliegende Diphosphan vollständig verbraucht; aus dem Intensitätsverhältnis der ^{19}F -Signale für die Produkte ergibt sich für $HMn(CO)_5$ eine um den Faktor 1,7 größere Reaktivität als für $HRe(CO)_5$. Ähnliche Resultate werden bei der Umsetzung des Hydridgemisches $HMn(CO)_5/HRe(CO)_5$ mit $As_2(CF_3)_4$, $S_2(CF_3)_2$ und $Se_2(CF_3)_2$ erzielt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Bei der Umsetzung von $S_2(CF_3)_2$ mit dem Carbonylhydrid-Gemisch kommt es schon während der Spaltung zur Bildung der Zweikernkomplexe. Im Reaktionsgemisch wird deshalb neben viel $CF_3SRe(CO)_5$ und $[CF_3SMn(CO)_4]_2$ eine geringe Menge der unsymmetrischen Zweikernverbindung $MnRe(CO)_8(SCF_3)_2$ NMR-spektroskopisch durch ein Singulett bei $\delta_F = 36,4$ ppm (arithmetisches Mittel aus den Daten für $[CF_3SMn(CO)_4]_2$ und $[CF_3SRe(CO)_4]_2$) nachgewiesen. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten wird hier aus dem Intensitätsverhältnis der Protonensignale der Carbonylhydride nach Beendigung der Reaktion bestimmt.

TABELLE 3

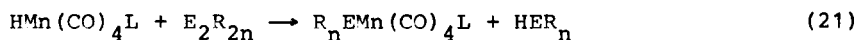
Verhältnis der Reaktionsprodukte $(\text{CF}_3)_n\text{Mn}(\text{CO})_5 / (\text{CF}_3)_n\text{ERe}(\text{CO})_5$ bei den Umsetzungen von (1:1)-Gemischen der Carbonylhydride $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_n$ -Verbindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$, $n = 2$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, $n = 1$). Reaktionsbedingungen: $T = 35^\circ\text{C}$, Lsgm.: Benzol; Hydride im Überschuß.

$\text{E}_2(\text{CF}_3)_n$	Produktverhältnis $(\text{CF}_3)_n\text{EMn}(\text{CO})_5 / (\text{CF}_3)_n\text{ERe}(\text{CO})_5$	Reaktionszeit bis zum voll- ständigen Umsatz von $\text{E}_2(\text{CF}_3)_n$ [min.]
$\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$	1,7	2,5
$\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$	1,8	2,5
$\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$	1,8	900
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	1,4	3,0

Umsetzung von substituierten Carbonylhydriden $\text{HM}(\text{CO})_{5-m}\text{L}_m$ mit E_2R_{2n} -Verbindungen ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$)

Zur Überprüfung der Frage, ob ein basischer Substituent $\text{E}'\text{Me}_3$ ($\text{E}' = \text{P}, \text{As}$) die Reaktivität der M-H-Bindung beeinflusst, werden die durch Umsetzung von $\text{HM}(\text{CO})_5$ mit $\text{E}'\text{Me}_3$ zugänglichen Derivate $\text{HM}(\text{CO})_{5-m}(\text{E}'\text{Me}_3)_m$ mit einer Auswahl der E_2R_{2n} -Verbindungen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$, $n = 2$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, $n = 1$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) zur Reaktion gebracht.

- a) Die Umsetzungen von $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ sowie von $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_3$ mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ bzw. Se_2Me_2 laufen innerhalb von 3 - 10 Minuten quantitativ nach Gl. (21) ab:

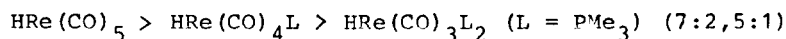


Der Ersatz von CO durch $\text{L} = \text{PMe}_3$ oder AsMe_3 wirkt sich für die $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ -Verbindungen - wenn überhaupt - nur gering-

fällig auf die Reaktivität der Mn-H-Bindung aus. Dagegen ist die Reaktionsfähigkeit gegenüber Se_2Me_2 etwa um den Faktor 6 erhöht (vergl. Angaben in Tab. 1). Produkte der Spaltung sind die cis-Verbindungen. Die Donorliganden EMe_3 führen zu einer Erhöhung der Stabilität der Einkernkomplexe durch Verstärkung der M-CO-Verknüpfung; die Tendenz zur Umwandlung in die Zweikernverbindungen ist stark zurückgedrängt.

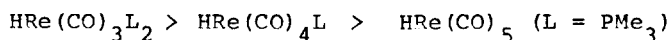
- b) Zur Feststellung von Reaktivitätsunterschieden der Re-H-Bindungen in Abhängigkeit von Substituenten PMe_3 wird das durch Umsetzung von $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit PMe_3 erhaltene Gemisch aus $\text{HRe}(\text{CO})_5$, $\text{HRe}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ und $\text{HRe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ bzw. Se_2Me_2 zur Reaktion gebracht. Der Ablauf der Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt.

Bei der Spaltung des Diarsans $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ wird eine Abnahme der Reaktivität in der Reihe



nachgewiesen. Die Komplexe $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$ und cis- $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_4\text{L}$ lassen sich aus dem Gemisch durch fraktionierte Sublimation im Temperaturgefälle abtrennen und eindeutig charakterisieren. Als Rückstand der Sublimation verbleibt ein zähflüssiges, farbloses Öl, bei dem es sich um den Komplex fac- $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ handelt.

Die entgegengesetzte Reaktivitätsabstufung



wird überraschend bei der Umsetzung des Gemisches mit Se_2Me_2 gefunden. Die Hauptprodukte fac-MeSeRe $(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2$ und cis-MeSeRe $(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ werden durch fraktionierte Sublimation aus dem Produktgemisch isoliert; die Bildung des Pentacarbonylderivats MeSeRe $(\text{CO})_5$ wird indirekt durch die Isolierung geringer Mengen des Zweikernkomplexes $[\text{MeSeRe}(\text{CO})_4]_2$ bestätigt.

Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzung von E_2R_{2n} -Verbindungen der Elemente der V. und VI. Hauptgruppe ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, n = 2; \text{E} = \text{S}, \text{Se}, n = 1$) mit den Carbonylhydriden $\text{HM}(\text{CO})_{5-m}\text{L}_m$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}; m = 0, 1, 2$;

$L = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) erweist sich als günstiger Weg zur Darstellung von Einkernkomplexen $\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_{5-m}\text{L}_m$ mit terminalen R_nE -Liganden. Die Weiterreaktion zu Zweikernsystemen und Neben- oder Folge-reaktionen sind in erster Linie durch die Basizität der E-E-Verbindungen bzw. der Produkte der Spaltung bestimmt.

Zur Klärung der Frage, welche Faktoren für den Reaktionsablauf bestimmend sind, wurden die Parameter $M(\text{Mn}, \text{Re}), E(\text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se}), m(0-2), R(\text{CF}_3, \text{CH}_3), L(\text{PMe}_3, \text{AsMe}_3)$ variiert. Die beobachteten Effekte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Die M-H-Bindung in den Pentacarbonylhydriden $\text{HM}(\text{CO})_5$ zeigt bei den untersuchten Spaltungsreaktionen für $M = \text{Mn}$ eine im Mittel um den Faktor 1,7 größere Reaktivität als für $M = \text{Re}$ (s. Tab. 3).
- b) Für die Derivate $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{L}$ ($L = \text{PMe}_3, \text{AsMe}_3$) ergibt sich bei der Umsetzung mit den CF_3 -Verbindungen $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$ ($E = \text{P}, \text{As}, n = 2; E = \text{S}, \text{Se}, n = 1$) im Vergleich zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ keine signifikante Änderung der Reaktivität. Dagegen wird bei der Spaltung von Methylderivaten, z. B. Se_2Me_2 , eine Erhöhung der Reaktivität von $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{L}$ gegenüber $\text{HMn}(\text{CO})_5$ beobachtet (s. Tab. 1).
- c) Die Reaktivität nimmt in Abhängigkeit von $E(\text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se})$ in der Reihe $\text{As} > \text{P} > \text{Se} > \text{S}$ ab, wird also vornehmlich durch die E-E-Bindungsenergie bestimmt [15].
- d) CF_3 -Substituenten erhöhen die Reaktivität des E-E-Partners im Vergleich zu den Methylanalogen um Faktoren zwischen 10 und 50.
- e) Die Reaktion der Carbonylhydride $\text{HM}(\text{CO})_5$ mit polaren E-E-Bindungen, z. B. $(\text{CF}_3)_2\text{EEMe}_2$ ($E = \text{P}, \text{As}$), führt nach Gl. (8) im ersten Schritt stets zur Bindung von M an das basichere Zentrum E (weichere Base). Als Folgereaktion schließt sich u. a. der Austausch von Me_2E gegen $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ an.

Aus diesen experimentellen Befunden können ohne zusätzliche kinetische Messungen keine sicheren Aussagen zum Mechanismus der Spaltungsreaktion abgeleitet werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an einer Standard-Vakuumanlage durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren (^1H , ^{19}F) diente ein Varian-T 60 NMR-Spektrometer. Als Lösungsmittel wurde Benzol unter Zusatz von TMS bzw. CCl_3F als innerem Standard verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Modell 325 der Fa. Perkin-Elmer in KBr-Flüssigkeitszellen mit 0,105 mm Schichtdicke in Cyclohexan registriert. Zusammensetzung und Molekülgröße der neuen Verbindungen wurden bei ausreichender Stabilität analytisch (C, H), sonst spektroskopisch (IR, NMR, MS) gesichert. Die Massenspektren lieferte ein Spektrometer des Typs Varian MAT 311 A in Kombination mit dem Datensystem SS 100; Elektronenstoßionisation (Elektronenstrom 3 mA, Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V), Feldionisation (Ionisierungsspannung 9 kV)*.

Die Verbindungen $\text{HMn}(\text{CO})_5$ [16], $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ [17], $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ [18], $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ [19], $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ [20], P_2Me_4 [21], As_2Me_4 [22], Se_2Me_2 [23], $(\text{CF}_3)_2\text{AsAsMe}_2$ [24], $(\text{CF}_3)_2\text{AsSCF}_3$ [25], CF_3SCl [26], und $\text{JRe}(\text{CO})_5$ [27] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ist in guter Ausbeute nach einem neuen Verfahren [28] durch Reaktion von $\text{JRe}(\text{CO})_5$ mit $\text{HSn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zugänglich. Die Carbonylhydride $\text{HM}(\text{CO})_4\text{L}$ (M = Mn, Re) bzw. $\text{HRe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ (L = PMe_3 , AsMe_3) entstehen unter milden Bedingungen aus $\text{HM}(\text{CO})_5$ und L [28].

Darstellung von Einkernkomplexen des Typs $\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_5$

Die Reaktionspartner und ca. 1 ml Benzol werden aus Vorratsampullen in ein NMR-Rohr kondensiert. Dabei wird das Carbonylhydrid zur Minimierung der Trennprobleme mit einem geringen Überschuß der E_2R_{2n} -Verbindung umgesetzt, da diese in allen Fällen wesentlich leichter flüchtig ist als der gewünschte Komplex $\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_5$ und zusammen mit HER_n durch Kondensation im Vakuum leicht abgetrennt werden kann.

* M^+ -Angaben: intensivster Isotopenpeak

1. Mangankomplexe

$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$: In ein NMR-Rohr werden 196 mg (1 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$, 390 mg (1,15 mmol) $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und 1 ml Benzol einkondensiert. Es bildet sich rasch eine klare zitronengelbe Lösung. Die Reaktion ist innerhalb weniger Minuten vollständig. Nach der Kontrolle durch NMR-Messung (^1H , ^{19}F) wird das Rohr unter Vakuum geöffnet, das überschüssige $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und das bei der Reaktion gebildete $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ zusammen mit dem Lösungsmittel durch Kondensation entfernt und der Rückstand untersucht.

$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$ fällt in Form eines gelben Öls ohne nachweisbare Verunreinigungen an.

Ausbeute: 310 mg (85% d. Th.); $M = 364$ (M^+) (363,98);

C 22,9% (23,1), H 0,2% (0,0)

NMR: $\delta_{\text{F}} = 44,0$ ppm (d), $^2J(\text{PF}) = 57,4$ Hz; IR: 2129 (m), 2073 (w), 2045 (vs), 2023 (s) (νCO); 1166 (vs), 1115 (s), 1078 (s) (νCF); 733 (m) (δCF_3); 655 (s), 643 (s) (δMCO); 462 (w) (νMC).

$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$: 196 mg (1 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und 426 mg (1,05 mmol) $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ werden in Benzol (1 ml) im NMR-Rohr umgesetzt. $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ wird nach Abtrennung der flüchtigen Komponenten als orangegelbes schwerflüchtiges Öl in reiner Form erhalten.

Ausbeute: 372 mg (91% d. Th.); $M = 408$ (M^+) (407,92);

C 20,55% (20,61) H 0,15% (0,0); NMR: $\delta_{\text{F}} = 40,2$ ppm;

IR: 2124 (m), 2067 (w), 2038 (vs), 2021 (s) (νCO); 1151 (vs), 1120 (s), 1097 (s), 1083 (s) (νCF); 728 (m) (δCF_3); 656 (s), 643 (s) (δMCO); 452 (m) (νMC).

$\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$: 195 mg (0,99 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und 243 mg (1,2 mmol) $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ werden bei -22°C (CCl_4 -Bad) miteinander umgesetzt. Nach 10 Minuten ist $\text{HMn}(\text{CO})_5$ nicht mehr nachzuweisen. Durch Abtrennung von $\text{HS}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ bei -22°C erhält man $\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$ als orangefarbenes Öl. Bei Raumtemperatur bildet sich rasch der Zweikernkomplex $[\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_4]_2$.

NMR: $\delta_{\text{F}} = 24,4$ ppm; IR: 2134 (w), 2052 (s), 2048 (s), 2011 (s) (νCO); 1128 (s), 1122 (s, sh), 1086 (s), 1080 (s, sh) (νCF); 647 (s), 640 (s), 614 (s), 430 (m).

$\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$: 210 mg (1,07 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und 392 mg (1,11 mmol) $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ werden in einem NMR-Rohr bei 20°C miteinander zur Reaktion gebracht. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ist nach 5 Min. vollständig verbraucht. HSeCF_3 und $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ werden durch Kondensation im Vakuum entfernt. $\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$ bleibt als gelbes schwerflüchtiges Öl zurück und geht langsam in den kristallinen Zweikernkomplex $[\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_4]_2$ über.

NMR: $\delta_{\text{F}} = 22,4$ ppm; IR: 2128 (w), 2044 (vs, br), 2010 (s) (νCO); 1126 (s), 1099 (s), 1084 (vs), 1065 (s) (νCF); 731 (w) (δCF_3); 647 (s) 641 (s) (δMCO).

Versuch zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_5$: 260 mg (1,3 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und 185 mg (1,5 mmol) P_2Me_4 werden in ein evakuiertes NMR-Rohr kondensiert. Beim Auftauen der mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Partner tritt lebhafte CO-Entwicklung (1,4 mmol) auf. Als Produkt fällt ein gelbes Öl an, das langsam weiter CO entwickelt und zunehmend zähflüssiger wird. Da eine Auftrennung des Produktgemisches nicht möglich war, wurde eine Identifizierung durch Massenspektrometrie versucht. Die Massenspektren (Tab. 4) lassen die Aussage zu, daß es sich bei

TABELLE 4

Im Feldionisations-Massenspektrum nachgewiesene Verbindungen aus der Umsetzung von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit P_2Me_4

Massenzahl	Produkte	rel. Häufigkeit (%)
290	$\text{HMn}(\text{CO})_4(\text{P}_2\text{Me}_4)$	7
350	$\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_4(\text{P}_2\text{Me}_4)$	1
424	$\text{HMn}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_5]$	34
456	$[\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_4]_2$	2
484	$\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_5]$	14
518	$\text{HMn}(\text{CO})_4[\text{Me}_2\text{PMn}(\text{CO})_4(\text{P}_2\text{Me}_4)]$	100

den Reaktionsprodukten um Komplexe handelt, die durch Substitution von CO durch die Lewis-Basen P_2Me_4 , $HPMe_2$ und $Me_2PMn(CO)_5$ aus $HMn(CO)_5$ und $Me_2PMn(CO)_5$ entstehen.

Versuch zur Darstellung von $MeSeMn(CO)_5$: 115 mg (0,58 mmol) $HMn(CO)_5$ und 193 mg (0,65 mmol) Se_2Me_2 werden in Benzol miteinander umgesetzt. Der Reaktionsablauf wird bei 35°C NMR-spektroskopisch verfolgt. Erst nach 80 Minuten wird quantitativer Umsatz des $HMn(CO)_5$ festgestellt. $MeSeMn(CO)_5$ ist nur als Zwischenstufe nachweisbar, da rasch Umwandlung in das Zweikernsystem erfolgt.

Versuch zur Darstellung von $MeSMn(CO)_5$: 120 mg (0,61 mmol) $HMn(CO)_5$ und 72 mg (0,76 mmol) S_2Me_2 werden in einem NMR-Rohr umgesetzt. Die Reaktion läuft unter starker Wärmeentwicklung ab und läßt sich in Benzol als Lösungsmittel besser kontrollieren. Schon nach 3 Minuten beginnt aus der Lösung die aus dem Einkernkomplex $MeSMn(CO)_5$ rasch entstehende Zweikernverbindung $[MeSMn(CO)_4]_2$ auszufallen. Nach 10 Minuten ist das $HMn(CO)_5$ völlig umgesetzt, gleichzeitig aber auch die Umwandlung in den Zweikernkomplex abgeschlossen. $MeSMn(CO)_5$ ist als Zwischenstufe nur spektroskopisch nachzuweisen.

Versuch zur Darstellung von $Me_2AsMn(CO)_5$: 236 mg (1,2 mmol) werden mit 310 mg (1,4 mmol) As_2Me_4 und 1 ml Benzol in ein NMR-Rohr kondensiert. Beim Auftauen der Mischung setzt bei Raumtemperatur eine heftige CO-Entwicklung ein, die nach ca. 5 Minuten beendet ist. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Anteile ($Benzol$, $HAsMe_2$, As_2Me_4) liegt ein zähflüssiges, orangefarbiges Öl vor, das nach Aussage von IR- und Massenspektrum die in Tab. 2 angegebenen Verbindungen neben kleineren Anteilen polymerer Stoffe enthält. Eine Auftrennung des Gemisches durch fraktionierte Sublimation bleibt erfolglos.

2. Rheniumkomplexe

$(\text{CF}_3)_2\text{Pre}(\text{CO})_5$: 230 mg (0,7 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und 258 mg (0,76 mmol) $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ werden in einem Schlenkgefäß bei Raumtemperatur umgesetzt. Unter Kühlung auf 0°C werden $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ abkondensiert. $(\text{CF}_3)_2\text{Pre}(\text{CO})_5$ sublimiert im Hochvakuum bei 25°C an den wassergekühlten ($T = 12^\circ\text{C}$) Kühlfinger und fällt in Form farbloser Kristalle (Smp. 33°C) an.

Ausbeute: 285 mg (82% d. Th.); $M = 496 (M^+)$ (495,24); C 16,83% (16,98), H 0,11% (0,0); NMR: $\delta_{\text{F}} = 44,7$ ppm (d), $^2J(\text{PF}) = 59,6$ Hz; IR: 2148 (w), 2081 (vw), 2045 (vs), 2017 (s) (νCO); 1168 (vs), 1142 (s, br.), 1116 (vs), 1072 (m) (νCF); 1036 (w); 600 (s), 584 (s) (δMCO).

$(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$: 250 mg (0,76 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ ergeben mit 340 mg (0,80 mmol) $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ bei Raumtemperatur unter quantitativem Umsatz des Carbonylhydrids $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$ und $\text{HAS}(\text{CF}_3)_2$. Der Komplex wird nach Abtrennung der flüchtigen Komponenten $\text{HAS}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ durch Sublimation bei 25°C in Form farbloser Kristalle (Smp. 38°C) rein erhalten.

Ausbeute: 330 mg (80% d. Th.); $M = 540 (M^+)$ (539,19); C 15,53% (15,59), H 0,05% (0,0); NMR: $\delta_{\text{F}} = 40,5$ ppm; IR: 2142 (w), 2076 (vw), 2039 (vs), 2014 (s) (νCO); 1152 (vs), 1116 (s), 1098 (vs), 1076 (s) (νCF); 1036 (w); 600 (s), 584 (s), 524 (w), (δMCO).

$\text{CF}_3\text{SRe}(\text{CO})_5$: 103 mg (0,31 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und 77 mg (0,3 mmol) $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ werden in Benzol im NMR-Rohr umgesetzt. Nach 48 Stunden bei 35°C ist das $\text{HRe}(\text{CO})_5$ vollständig verbraucht. Der nach Abtrennung der flüchtigen Anteile [HSCF_3 und $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$] verbleibende feste Rückstand wird fraktioniert sublimiert. Bei 25°C werden 60 mg (46% d. Th.) $\text{CF}_3\text{SRe}(\text{CO})_5$ als farblose Kristalle (Smp. 73°C) erhalten, bei 70°C 30 mg des Zweikernsystems $[\text{CF}_3\text{SRe}(\text{CO})_4]_2$.

$M = 428 (M^+)$ (427,32); C 16,81% (16,86), H 0,03% (0,0); NMR: $\delta_{\text{F}} = 26,7$ ppm; IR: 2150 (w), 2045 (vs), 1997 (s) (νCO); 1124 (vs), 1082 (vs), 1076 (vs) (νCF); 748 (w) (δCF_3); 668 (w), 596 (s), 588 (s) 524 (m) (δMCO).

$\text{CF}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$: 170 mg (0,52 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und 169 mg (0,57 mmol) $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ werden in einem Schlenkgefäß von ca. 6 ml Inhalt umgesetzt. Nach 10 Minuten werden die flüchtigen Verbindungen HSeCF_3 und $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ abkondensiert. Der feste Rückstand wird zur Abtrennung geringer Mengen des Zweikernkomplexes $[\text{CF}_3\text{SeRe}(\text{CO})_4]_2$ bei 25° sublimiert. Das farblose kristalline $\text{CF}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$ schmilzt bei 32°C.

Ausbeute: 175 mg (65% d. Th.); $M = 476 (M^+)$ (474,22); C 15,12% (15,20); H 0,04% (0,0); NMR: $\delta_F = 23,0$ ppm; IR: 2146 (w), 2078 (vw), 2042 (vs), 1997 (s) (ν_{CO}); 1125 (vs), 1084 (vs), 1065 (s), 1035 (m) (ν_{CF}); 733 (w) (δ_{CF_3}); 595 (s), 588 (s) (δ_{MCO}).

Versuch zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{PRe}(\text{CO})_5$: 176 mg (0,54 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$, 73 mg (0,6 mmol) P_2Me_4 und 1 ml Benzol werden in ein NMR-Rohr einkondensiert. Bereits unterhalb 0°C wird lebhaftes CO-Entwickeln beobachtet, die nach 1 Minute abgeschlossen ist. Nach Abtrennung der flüchtigen Anteile bleibt ein wachsartiges, farbloses und nicht sublimierbares Gemisch zurück, das eine Vielzahl von Spalt- und Substitutionsprodukten enthält.

Versuch zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$: 176 mg (0,54 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und 126 mg (0,6 mmol) As_2Me_4 ergeben in 1 ml Benzol unter geringer CO-Entwicklung ein schwerflüchtiges, orangefarbenes Öl, das auf Grund spektroskopischer Untersuchungen folgende Verbindungen enthält: $[\text{Me}_2\text{AsRe}(\text{CO})_4]_2$, $\text{Me}_2\text{AsRe}(\text{CO})_3\text{L}'_2$, $\text{HRe}(\text{CO})_3\text{L}'_2$ [$\text{L}' = \text{HAsMe}_2, \text{As}_2\text{Me}_4, \text{Me}_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$].

Versuch zur Darstellung von $\text{MeSRe}(\text{CO})_5$: Ein evakuiertes NMR-Rohr wird mit 260 mg (0,79 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$, 77,2 mg (0,82 mmol) S_2Me_2 und 1 ml Benzol beschickt. Der Reaktionsverlauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 6 Stunden setzt die Abscheidung von $[\text{MeSRe}(\text{CO})_4]_2$ in Form blaßgelber Kristalle ein; nach 50 Stunden ist die Umsetzung von $\text{HRe}(\text{CO})_5$ abgeschlossen. Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten wird der Zweikernkomplex als einziges Reaktionsprodukt erhalten. $\text{MeSRe}(\text{CO})_5$ ist im Reaktionsgemisch nicht in nachweisbaren Konzentrationen vorhanden.

$\text{MeSeRe}(\text{CO})_5$: 140 mg (0,42 mmol) $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und 150 mg (0,5 mmol) Se_2Me_2 werden in einem Schlenkgefäß umgesetzt. Nach 25 Minuten werden HSeMe und Se_2Me_2 als flüchtige Komponenten im Vakuum abgezogen und der Rückstand sublimiert. $\text{MeSeRe}(\text{CO})_5$ fällt bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr in Form gelber durchscheinender Blättchen (Smp. 70°C) an. Die Zweikernverbindung $[\text{MeSeRe}(\text{CO})_4]_2$ sublimiert erst bei $70^\circ/10^{-3}$ Torr.

Ausbeute: 46 mg $\text{MeSeRe}(\text{CO})_5$ (26% d. Th.); 78 mg $[\text{MeSeRe}(\text{CO})_4]_2$ (47% d. Th.); $M = 422$ (M^+) (420,25); C 17,08% (17,15), H 0,76% (0,72); **NMR:** $\delta_{\text{H}} = 1,85$ ppm; **IR:** 2132 (w), 2060 (vw), 2028 (vs), 1982 (s) (ν_{CO}); 1033 (m), 1010 (m), 900 (m), 858 (s); 672 (s), 594 (s), 588 (s), 522 (s).

Darstellung von Einkernkomplexen des Typs $\text{cis-R}_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}$

$\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$: In eine evakuierte Ampulle von 5 ml Volumen werden 200 mg (0,82 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ und 310 mg (0,9 mmol) $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ einkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten werden die flüchtigen Komponenten $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ im Vakuum abgezogen. $\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$ bleibt als gelber Feststoff zurück und wird durch Sublimation gereinigt. Die reine Verbindung bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 63°C .

Ausbeute: 251 mg (74% d. Th.), $M = 412$ (M^+) (412,04); C 26,15% (26,23), H 2,23% (2,20); **NMR:** $\delta_{\text{H}} = 1,60$ ppm, $^2\text{J}(\text{PH}) = 8,8$ Hz, $\delta_{\text{F}} = 44,0$ ppm, $^2\text{J}(\text{PF}) = 55,8$ Hz, $^4\text{J}(\text{PH}) = 0,2$ Hz; **IR:** 2082 (s), 2022 (s), 1998 (vs) (ν_{CO}); 1255 (s), 1166 (vs), 1114 (vs), 1070 (vs), 1037 (vs) (ν_{CF}); 860 (s), 673 (s), 660 (s), 638 (s), 524 (m), 482 (m).

$\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_3$: 86 mg (0,3 mmol) $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_3$ werden unter N_2 in ein NMR-Rohr pipettiert und anschließend im Vakuum 135 mg (0,4 mmol) $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ einkondensiert. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur werden $\text{HP}(\text{CF}_3)_2$ und überschüssiges $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ abgezogen. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Sublimation gereinigt. $\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_3$ bildet farblose, bei 52°C schmelzende Kristalle.

Ausbeute: 100 mg (70% d. Th.), $M = 456 (M^+)$ (455,99); C 23,69% (23,71), H 2,02% (1,99); NMR: $\delta_H = 1,60$ ppm, $^4J(\text{PH}) = 0,4$ Hz, $\delta_F = 43,7$ ppm, $^2J(\text{PF}) = 57,4$ Hz; IR: 2082 (s), 2019 (s), 1998 (vs), 1975 (s) (νCO); 1253 (s); 1164 (vs), 1113 (vs), 1068 (vs), 1034 (vs) (νCF); 674 (m), 661 (s), 636 (s) (δMCO); 524 (m), 486 (m, br).

cis-MeSeMn(CO)₄AsMe₃: 62 mg (0,21 mmol) HMn(CO)₄AsMe₃ werden mit einer Pipette unter N₂ in ein NMR-Rohr eingebracht und unter Vakuum 80 mg (0,26 mmol) Se₂Me₂ sowie 1 ml Benzol einkondensiert. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Schon nach 5 Minuten ist das Carbonylhydrid vollständig umgesetzt. cis-MeSeMn(CO)₄AsMe₃ fällt nach Abtrennung der flüchtigen Anteile (HSeMe, Se₂Me₂, Benzol) als gelbes Öl an.

Ausbeute: 57 mg (73% d. Th.), $M = 382 (M^+)$ (381,0); C 25,17% (25,22), H 3,21% (3,17); NMR: $\delta_H = 1,2$ ppm (AsMe₃), $\delta_H = 2,2$ ppm (SeMe), IR: 2063 (s), 1992 (s) 1982 (vs), 1948 (s) (νCO); 665 (s), 642 (s), 635 (s) (δMCO).

cis-LRe(CO)₄PMe₃ und fac-LRe(CO)₃(PMe₃)₂ [L = (CF₃)₂As, MeSe]

Es werden jeweils 100 mg des (1:1:1)-Gemisches aus HRe(CO)₅, HRe(CO)₄PMe₃ und HRe(CO)₃(PMe₃)₂ mit 170 mg (0,3 mmol) As₂(CF₃)₄ bzw. 89 mg (0,3 mmol) Se₂Me₂ in 1 ml Benzol im NMR-Rohr umgesetzt. Aus den Produktgemischen lassen sich die Verbindungen cis-(CF₃)₂AsRe(CO)₄PMe₃ und (CF₃)₂AsRe(CO)₅ bzw. cis-MeSeRe(CO)₄PMe₃ und fac-MeSeRe(CO)₃(PMe₃)₂ durch fraktionierte Sublimation isolieren (s. Tab. 1).

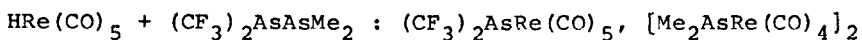
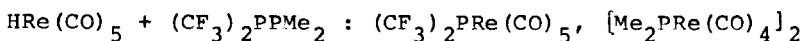
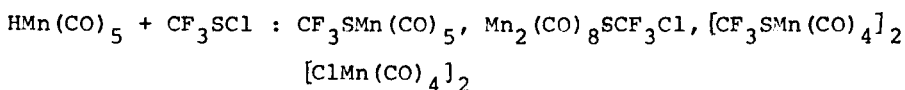
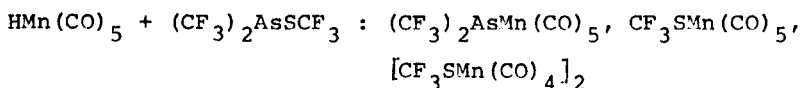
cis-(CF₃)₂AsRe(CO)₄PMe₃: $M = 588 (M^+)$ (587,25); C 18,39% (18,41) H 1,59% (1,54); NMR: $\delta_H = 1,80$ ppm, $^2J(\text{PH}) = 8,8$ Hz, $\delta_F = 40,2$ ppm; IR: 2096 (m), 2023 (s), 1997 (vs), 1970 (s) (νCO); 1148 (vs), 1110 (s, br), 1096 (s), 1067 (s) (νCF); 950 (m), 605 (m), 588 (m).

cis-MeSeRe(CO)₄PMe₃: $M = 470 (M^+)$ (468,31); C 20,62% (20,51), H 2,65% (2,58); NMR: $\delta_H = 1,5$ ppm (PMe₃), $^2J(\text{PH}) = 9,2$ Hz; $\delta_H = 2,5$ ppm (SeMe); IR: 2080 (m), 2000 (m), 1989 (vs), 1940 (s) (νCO).

fac-MeSeRe(CO)₃(PMe₃)₂: M = 518 (M⁺) (516,38); C 23,39% (23,26), H 4,46% (4,39); IR: 2019 (s), 1942 (s), 1897 (s) (νCO).

Spaltung von R_nE-E'R'_m-Verbindungen mit HM(CO)₅

Diese Umsetzungen wurden generell mit 1 mmol HM(CO)₅ und einem geringen Überschuß der R_nE-E'R'_m-Komponente durchgeführt. Die Identifizierung der gebildeten Produkte war in folgenden Fällen leicht durch Vergleich der spektroskopischen Daten (IR, NMR) mit denen authentischer Proben möglich:



Das Produktgemisch der Umsetzung von HMn(CO)₅ mit (CF₃)₂AsAsMe₂ wurde nach Abtrennung der leichtflüchtigen Anteile nur massenspektrometrisch untersucht. Die in Tab. 5

TABELLE 5

Im Feldionisationsmassenspektrum nachgewiesene Verbindungen aus der Umsetzung von HMn(CO)₅ mit (CF₃)₂AsAsMe₂

Massenzahl	Komplex	rel. Häufigkeit [%]
274	HMn(CO) ₄ (HAsMe ₂)	12
301	(HAsMe ₂)Mn(CO) ₅	7
468	HMn(CO) ₄ [Me ₂ AsMn(CO) ₅]	100
486	HMn(CO) ₄ [Me ₂ AsAs(CF ₃) ₂]	11
680	(CF ₃) ₂ AsMn(CO) ₄ [Me ₂ AsMn(CO) ₅]	5

wiedergegebenen Reaktionsprodukte entstehen aus den nach Gl. (8) gebildeten Verbindungen durch Austausch $[\text{Me}_2\text{As gegen As}(\text{CF}_3)_2]$ und/oder CO-Substitution.

Umsetzungen von (1:1)-Gemischen der Hydride $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$.

Je 0,5 mmol $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{HRe}(\text{CO})_5$, $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$ im Unterschuß und 1 ml Benzol werden in ein NMR-Rohr einkondensiert. Die Reaktion wird NMR-spektroskopisch verfolgt, bis die $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$ -Komponente vollständig umgesetzt ist. Aus dem durch Integration der CF_3 -Signale zugänglichen Verhältnis der Produkte $(\text{CF}_3)_n\text{EMn}(\text{CO})_5$ und $(\text{CF}_3)_n\text{ERe}(\text{CO})_5$ lassen sich die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Carbonylhydride ableiten. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen

LITERATUR

- 1 Mitteilung XIII: J. Grobe u. W. Mohr, J. Fluorine Chem. 8 (1976) 341
- 2 J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 361 (1968) 47
- 3 J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 331 (1964) 63
- 4 J. Grobe u. W. Mohr, J. Fluorine Chem. 8 (1976) 145
- 5 J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. 361 (1968) 32
- 6 J. Grobe u. H. Stierand, Z. anorg. allg. Chem. 371 (1969) 99
- 7 R. B. King u. N. Welcman, Inorg. Chem. 8 (1969) 2540
- 8 J. L. Davidson u. D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1973) 1957

- 9 R. C. Dobbie, M. J. Hopkinson u. D. Whittaker, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1972) 1030
- 10 W. Malisch u. R. Alsmann, Angew. Chem. 88 (1976) 809; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 769
- 11 S. Ansari u. J. Grobe, Z. Naturforsch. 30 b (1975) 531
- 12 J. Grobe u. H. Pösel, unveröffentlicht
- 13 J. Grobe u. R. Rau, Z. anorg. allg. Chem. 414 (1975) 19
- 14 F. Calderazzo, in "Halogen Chemistry", ed. V. Gutmann Academic Press, London, 1967, Vol. 3, S. 383,ff.
- 15 Z. G. Szabó, Anorganische Chemie, Springer-Verlag Heidelberg, 1969, S. 46
- 16 W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 13b (1958) 339
- 17 F. W. Bennett, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. (1953) 1565
- 18 G. R. A. Brandt, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine J. Chem. Soc. (1952) 2552
- 19 R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. Chem. Soc. (1953) 3219
- 20 H. J. Emeléus u. M. J. Dunn, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 752
- 21 H. Niebergall u. B. Langenfeld, Chem. Ber. 95 (1961) 64 L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. 24 (1962) 275
- 22 J. R. Phillips u. J. H. Vis, Can. J. Chem. 45 (1967) 675
- 23 M. L. Bird u. F. Challenger, J. Chem. Soc. (1942) 570
- 24 R. G. Cavell u. R. C. Dobbie, J. Chem. Soc. (1968) 1409
- 25 H. J. Emeléus, K. Packer u. N. Welcman, J. Chem. Soc. (1962) 2529; W. R. Cullen u. P. S. Dhalival, Can. J. Chem. 45 (1967) 379
- 26 G. W. Tullock u. D. D. Coffman, J. Org. Chem. 25 (1960) 2016
- 27 E. O. Brimm, M. A. Lynch Jr. u. W. J. Sesny, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 3831
- 28 J. Grobe u. R. Rau (in Vorbereitung)