

Received: August 8, 1977

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN XV [1]:
LIGANDENEIGENSCHAFTEN TERMINALER R_nE-GRUPPEN IN
EINKERNKOMPLEXEN DES TYPES R_nEM(CO)_{5-m}L_m

J. GROBE und R. RAU

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

SUMMARY

Ligand properties of terminal R_nE groups are deduced on the basis of spectroscopic investigations on mononuclear complexes of the type R_nEM(CO)_{5-m}L_m (E = P, As, n = 2; E = S, Se, n = 1; R = Me, CF₃; M = Mn, Re; L = PMe₃, AsMe₃; m = 0 - 2).

ZUSAMMENFASSUNG

Auf der Basis spektroskopischer Untersuchungen an Einkernkomplexen des Typs R_nEM(CO)_{5-m}L_m (E = P, As, n = 2; E = S, Se, n = 1; R = Me, CF₃; M = Mn, Re; L = PMe₃, AsMe₃; m = 0 - 2) werden die Ligandeneigenschaften terminaler R_nE-Gruppen abgeleitet.

EINLEITUNG

Einkernkomplexe des Typs R_nEM(CO)_{5-m}L_m (E = P, As, n = 2; E = S, Se, n = 1; R = Me, CF₃; M = Mn, Re; L = PMe₃, AsMe₃; m = 0 - 2) sind auf einfache Weise durch Spaltung von E₂R_{2n}-Verbindungen mit HM(CO)_{5-m}L_m zugänglich [1]. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Informationen über die Ligandeneigenschaften von R_nE-Gruppen abzuleiten und mit anderen Resten X

(Cl, Br, J, H, CH₃) zu vergleichen. In dieser Arbeit werden die spektroskopischen Daten (IR, NMR, MS) der neuen Verbindungen im Zusammenhang mit Bindungsmodellen diskutiert.

INFRAROT-SPEKTREN

Die Komplexe $R_nEM(CO)_{5-m}L_m$ weisen im Bereich zwischen 4000 und 400 cm^{-1} generell sehr einfache Spektren auf. Absorptionen finden sich im CH-Valenz- und Deformationsbereich für $R = Me$ und $L = PMe_3$ oder $AsMe_3$, im CO-Valenzbereich zwischen 2200 und 1900 cm^{-1} , im CF-Valenzgebiet zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} und im Bereich der M-C-Valenz- bzw. MCO-Deformationsschwingungen (700 - 400 cm^{-1}). Stärker variieren die den Gerüstschwingungen der Liganden zuzuordnenden Banden. Angaben über Lage, Intensität und versuchsweise Zuordnung der beobachteten Banden sind im Experimentellen Teil der vorstehenden Arbeit [1] zu finden. Hier sind nur die für die Diskussion der Ligandeneigenschaften relevanten CO-Valenzfrequenzen in Tab. 1 zusammengefaßt. Typische Spektren sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

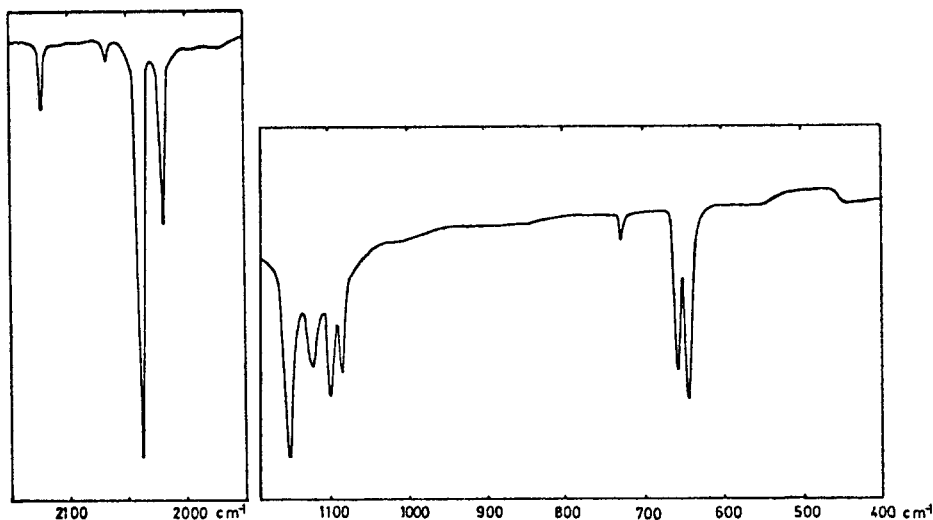


Abb. 1: IR-Spektrum von $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$; Lösungsmittel Cyclohexan.

TABELLE 1

Lage und Intensität der CO-Valenzbanden von Komplexen des Typs $LM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) (in cm^{-1}). Lösungsmittel: Cyclohexan; Intensitäten: s = stark, vs = sehr stark, m = mittelstark, w = schwach.

1	2	3	4	5	6	7	8
M	L	$A_1^{(2)}$	E	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(1)}_{ber}{}^a)$	$\Delta\nu^b)$	Lit.
Mn	CH ₃	2110 w	2011 vs	1990 s	-	0	[2]
	Cl	2139 w	2055 vs	1999 s	2019	- 20	[3]
	Br	2134 w	2050 vs	2001 s	2014	- 13	
	J	2125 w	2043 vs	2003 s	2005	- 2	
	CF ₃ S	2134 w	2052 s 2048 s	2011 s	2014	- 3	
	CF ₃ Se	2128 w	2040 vs	2010 s	2008	+ 2	
	(CF ₃) ₂ P	2129 m	2045 vs	2023 s	2009	+ 14	
	(CF ₃) ₂ As	2124 m	2038 vs	2021 s	2004	+ 17	
Re	CH ₃	2125 w	2011 vs	1981 s	-	0	[2]
	Cl	2155 w	2046 vs	1983 s	2011	- 28	[3]
	Br	2151 w	2044 vs	1985 s	2007	- 22	
	J	2144 w	2041 vs	1989 s	2000	- 11	
	CF ₃ S	2150 w	2045 vs	1997 s	2006	- 9	
	MeSe	2132	2028 vs	1982 s	1988	- 6	
	CF ₃ Se	2146 w	2042 vs	1997 s	2002	- 5	
	(CF ₃) ₂ P	2148 w	2045 vs	2017 s	2004	+ 13	
(CF ₃) ₂ As	2142 w	2039 vs	2014	1998	+ 16		

a) $A_1^{(1)}_{ber}$ nach $\nu_{A_1}^{(1)} = \nu_{A_1}^{(2)} - 120$ (Mn) bzw. $\nu_{A_1}^{(2)} - 144$ (Re)

b) $\Delta\nu = \nu_{A_1}^{(1)}_{exp} - \nu_{A_1}^{(1)}_{ber}$

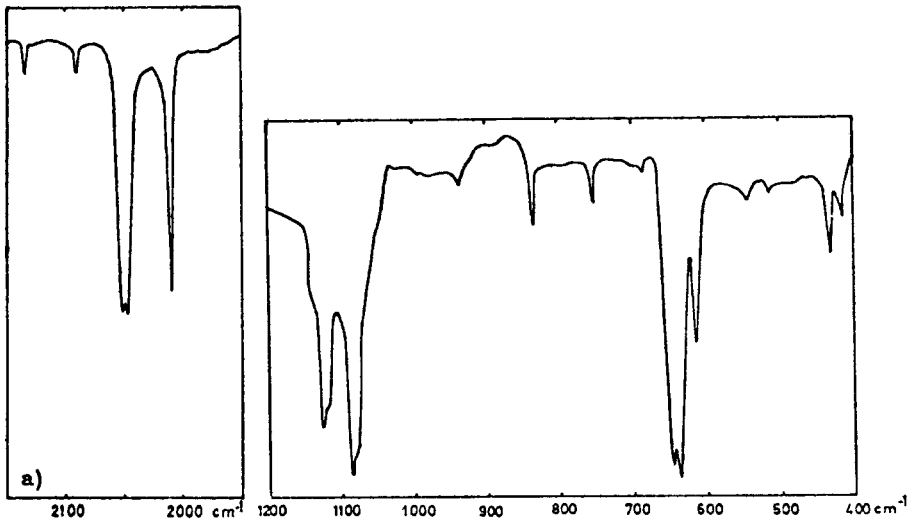


Abb. 2: IR-Spektrum von $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$; Lösungsmittel: Cyclohexan

$\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_5$ -Komplexe (M = Mn, Re)

Informationen über die Ligandeneigenschaften der terminalen R_nE -Gruppen lassen sich aus den IR-Spektren im CO-Valenzbereich ableiten. Auf Grund der beobachteten Zahl [drei $\nu(\text{CO})$ der Rassen $\text{A}_1^{(2)}$ (cis-CO), E und $\text{A}_1^{(1)}$ (trans-CO)] und Intensität der Banden ist für die Komplexe C_{4v} -Lokalsymmetrie anzunehmen. Infolge sterischer oder elektronischer Einflüsse der Liganden, die zur Herabsetzung der Symmetrie führen, wird in einigen Fällen die verbotene (Raman-aktive) B_1 -Bande ebenfalls im IR-Spektrum nachgewiesen und die Entartung der E-Bande aufgehoben. Für $\text{R}_n\text{E} = \text{MeSe}, \text{CF}_3\text{Se}$ und CF_3S tritt mit abnehmendem M-E-Abstand eine zunehmende Verbreiterung der E-Bande auf, die im Fall des $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ schließlich zu einer Aufspaltung von 4 cm^{-1} führt (s. Abb. 3).

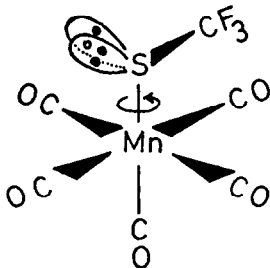


Abb. 3: Rotationsbehinderung des CF_3S -Liganden um die Mn-S-Achse im Komplex $\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$

Die Bandenlage kann durch die Substituenten $R_n E$ induktiv (σ -Bindung) und mesomer (π -Bindung) beeinflusst werden [4]. Der $-I$ -Effekt eines Liganden führt in Übereinstimmung mit der bei den Halogenkomplexen $XM(CO)_5$ ($X = Cl, Br, J$) vom Chlor zum Jod abfallenden Elektronegativität zur Verschiebung der Banden zu niederen Wellenzahlen (s. Tab. 1) [3,5,6]. Setzt man voraus, daß der induktive Einfluß eines Substituenten L für alle CO-Liganden des Komplexes in erster Näherung gleich ist [4,7,8], so ist bei rein induktiver Beeinflussung eine konstante Frequenzdifferenz $\Delta\nu[A_1^{(2)} - A_1^{(1)}]$ zu erwarten. Sie läßt sich aus den Daten der Verbindungen $MeM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$), für die mesomere L-M-Wechselwirkungen auszuschließen sind, zu $\Delta\nu = 120 \text{ cm}^{-1}$ ($M = Mn$) bzw. $\Delta\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$ ($M = Re$) ableiten. Die für verschiedene Liganden L nach

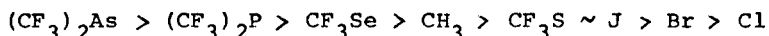
$$\nu_{A_1}(1) = \nu_{A_1}(2) - 120 \quad (M = Mn)$$

bzw.

$$\nu_{A_1}(1) = \nu_{A_1}(2) - 144 \quad (M = Re)$$

berechneten Werte sind in Spalte 6 der Tab. 1 den gefundenen Wellenzahlen in Spalte 5 gegenübergestellt.

Der mesomere π -Bindungseffekt wirkt sich auf cis- und trans-CO-Liganden verschieden aus, da der Ligand L mit den cis-CO-Gruppen ein, mit den trans-CO-Gruppen aber zwei $d\pi$ -Orbitale gemeinsam hat. Deshalb beeinflusst die π -Wechselwirkung die Lage der $A_1^{(1)}$ -Bande besonders stark. Eine Erhöhung der Wellenzahl für diese Absorption über den berechneten Wert (Spalte 6) hinaus ist somit als Folge von M-L- π -Bindungsanteilen zu deuten. Als Reihe abnehmender π -Akzeptorstärke ergibt sich in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [9] aus Spalte 7 der Tab. 1:



Für die Halogene muß nach diesem Schema überwiegend $-$ Donor-Verhalten $X \xrightarrow[\sigma]{\pi} M$ postuliert werden [4]. Die diskutierten Effekte lassen sich qualitativ unmittelbar aus der Abb. 4 ablesen.

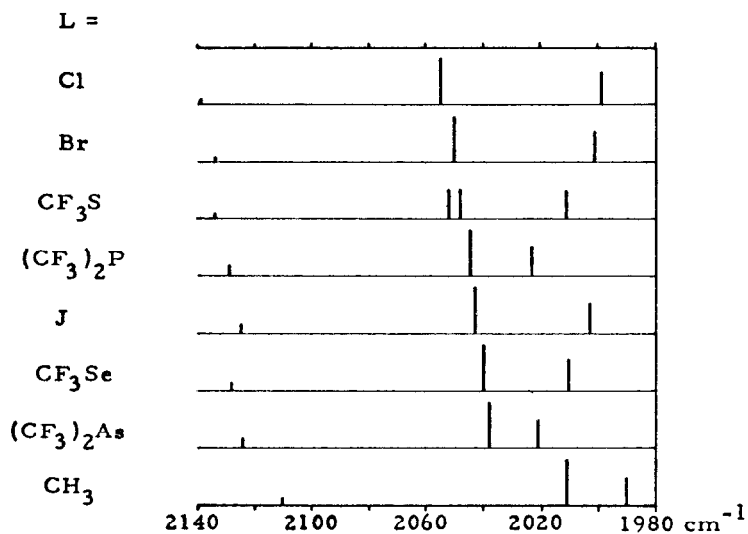
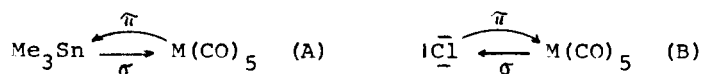


Abb. 4: Strichdiagramm der Absorptionen im CO-Valenzbereich des IR-Spektrums für LMn(CO)₅-Komplexe

Für die Ableitung von Ligandeneigenschaften werden anstelle der CO-Frequenzen häufig die nach Näherungsverfahren (z. B. Cotton-Kraihanzel [10]) ermittelten CO-Valenzkraftkonstanten herangezogen. Auf der Grundlage dieser Daten schlug W. A. G. Graham [4] einfache Beziehungen zur Separierung von σ - und π -Anteilen der M-L-Bindung vor. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Abb. 5 und 6 geben die Einordnung der terminalen R_nE-Liganden in die von Graham bestimmten σ - und π -Parameter wieder.

Die extremen Möglichkeiten für σ - und π -Wechselwirkungen sind durch die Liganden Me₃Sn bzw. Cl gekennzeichnet, für die sich die Bindungsverhältnisse schematisch durch die Formeln (A) bzw. (B) darstellen lassen [4].



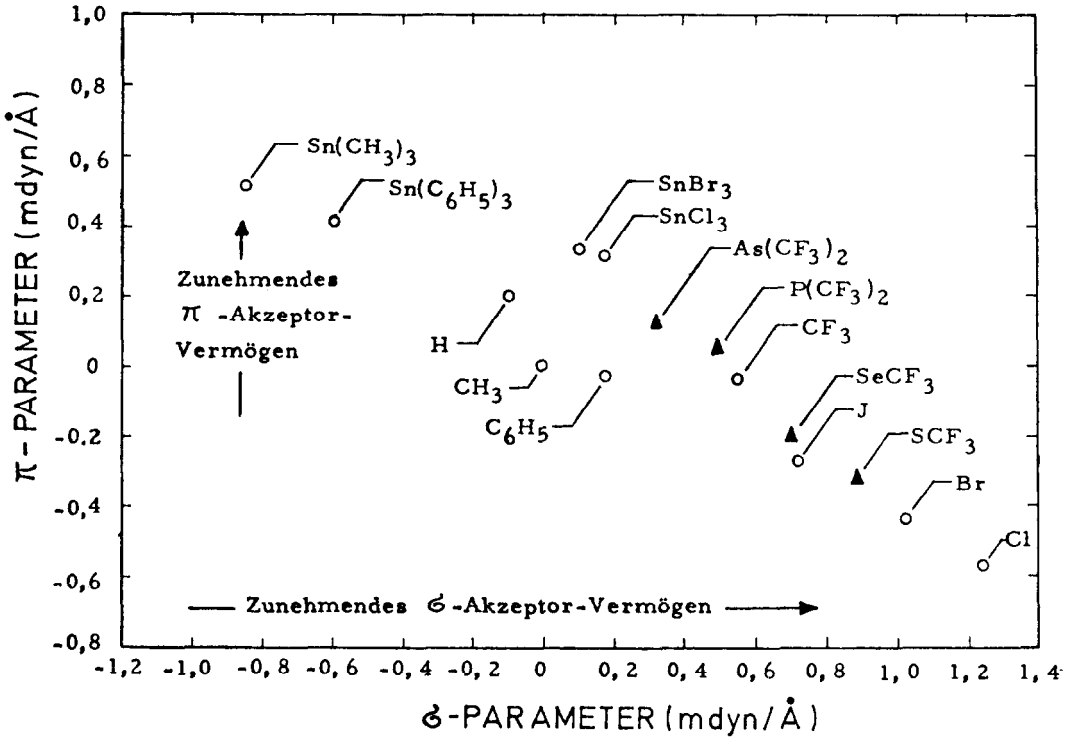


Abb. 5: Graphische Darstellung der nach Graham [4] berechneten relativen σ - und π -Parameter für terminale Liganden in $LMn(CO)_5$ -Komplexen (positive Werte bedeuten Akzeptor-, negative Donorwirkung der Liganden).

Die in Tab. 2 und den Abb. 5 und 6 wiedergegebenen Daten lassen sich wie folgt interpretieren:

- 1) Es besteht ein Zusammenhang zwischen σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeit; starke σ -Donorgruppen sind gleichzeitig starke π -Akzeptoren und umgekehrt.
- 2) Für die σ - und π -Wechselwirkung der Liganden L wird folgende Abstufung gefunden

zunehmendes σ -Akzeptorvermögen \longrightarrow

$(CF_3)_2As$, $(CF_3)_2P$, CF_3Se , J, CF_3S , Br, Cl

\longleftarrow zunehmendes π -Akzeptorvermögen

TABELLE 2

CO-Valenzkraftkonstanten sowie σ - und π -Parameter für
 $LM(CO)_5$ -Komplexe (M = Mn, Re) (Angaben in mdyn/Å)

M	L	k_1	k_2	k_i	Δk_1	Δk_2	σ	π
Mn	CH ₃	16,11	16,82	0,25	0	0	0	0
	(CF ₃) ₂ P	16,68	17,35	0,23	0,57	0,53	0,49	0,04
	(CF ₃) ₂ As	16,65	17,25	0,24	0,54	0,43	0,32	0,11
	CF ₃ S	16,43	17,42	0,22	0,32	0,60	0,88	-0,28
	CF ₃ Se	16,41	17,31	0,22	0,29	0,49	0,69	-0,20
Re	CH ₃	16,05	16,90	0,28	0	0	0	0
	(CF ₃) ₂ P	16,59	17,49	0,30	0,54	0,59	0,64	-0,05
	(CF ₃) ₂ As	16,53	17,40	0,30	0,49	0,50	0,51	-0,01
	CF ₃ S	16,24	17,49	0,30	0,19	0,59	0,99	-0,24
	CF ₃ Se	16,24	17,44	0,30	0,19	0,53	0,87	-0,18
	CH ₃ Se	15,98	17,13	0,27	-0,07	0,23	0,53	-0,30

- 3) Die Charakterisierung von CF₃E-Gruppen (E = S, Se) als Pseudohalogene wird bestätigt. Dies gilt in geringerem Maß auch für die Reste (CF₃)₂E (E = P, As). Die basischen Eigenschaften und die relativ leichte Oxidierbarkeit von E sind Hinweise auf ein von den Halogenen abweichendes chemisches Verhalten.
- 4) Die in Abhängigkeit von M (Mn, Re) beobachteten Unterschiede sprechen für einen höheren σ - und geringeren π -Anteil in der Re-E-Bindung. Dieser Befund steht in Einklang mit MO-Berechnungen an XM(CO)₅-Verbindungen (X = Cl, Br, J) [11] und findet eine einfache Deutung in der Zunahme der Radien und der Abnahme der Elektronegativität vom Mangan zum Rhenium.

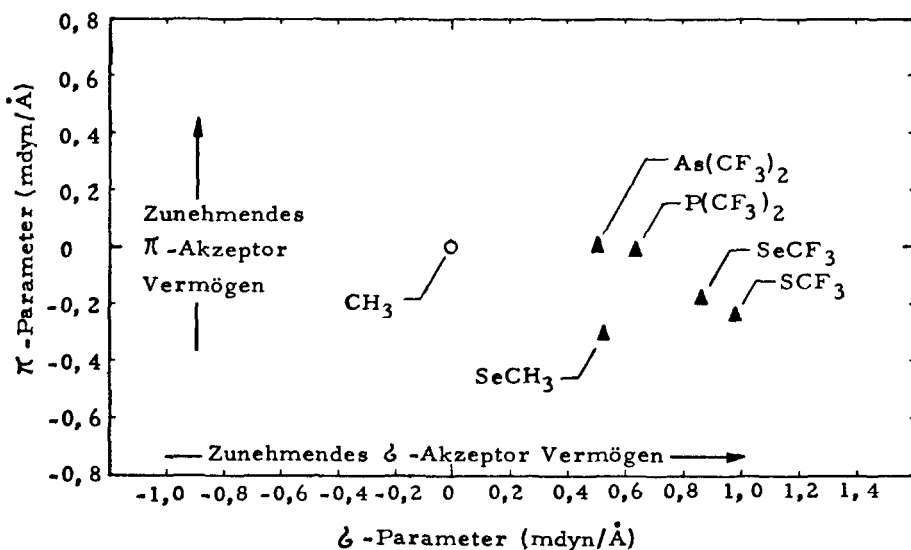


Abb. 6: Graphische Darstellung der nach Graham [4] berechneten σ - und π -Parameter für Liganden L in $L\text{Re}(\text{CO})_5$ -Komplexen (positive Werte bedeuten Akzeptor-, negative Donorwirkung der Liganden)

cis- $R_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}'$ -Komplexe (M = Mn, Re; L' = PMe_3 , AsMe_3)

Die Derivate cis- $R_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}'$ besitzen C_s -Symmetrie; die CO-Valenzbanden lassen sich jedoch entsprechend der C_{2v} -Lokalsymmetrie der $M(\text{CO})_4$ -Gruppe zuordnen. Es werden generell vier CO-Absorptionen der Rassen $A_1^{(2)}$, B_1 (zueinander trans-ständige CO), $A_1^{(1)}$ und B_2 (cis-CO) beobachtet. Die Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt; ein typisches Spektrum ist in Abb. 7 wiedergegeben. Zum Vergleich sind in die Tabelle die Derivate cis- $\text{XMn}(\text{CO})_4\text{L}'$ (X = Cl, Br, J) mit aufgenommen. Die für die Komplexe $R_n\text{EM}(\text{CO})_5$ gefundenen Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Ligandeneigenschaften der $R_n\text{E}$ -Gruppen werden durch die Verschiebungen der CO-Valenzbanden der cis- $R_n\text{EM}(\text{CO})_4\text{L}'$ -Komplexe bestätigt.

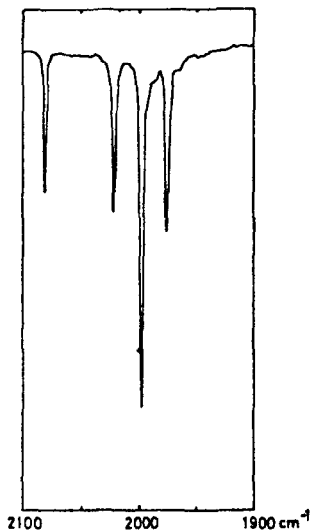


Abb. 7: IR-Spektrum von
 $\text{cis}-(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_4\text{PMe}_3$
 im CO-Valenzbereich

TABELLE 3

CO-Valenzbanden von $\text{cis-LM}(\text{CO})_4\text{L}'$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)
 (in cm^{-1}); Lösungsmittel: Cyclohexan

M	L	L'	$A_1^{(2)}$	$A_1^{(1)}$	B_1	B_2	Lit.
Mn	(CF ₃) ₂ As	PMe ₃	2076 s	2017 s	1991 vs	1972 s	
		PMe ₃	2082 s	2022 s	1998 vs	1975 s	
		AsMe ₃	2082 s	2019 s	1998 vs	1975 s	
	MeSe	AsMe ₃	2063 s	1992 s	1982 vs	1948 s	
	J	PMe ₃	2079 s	2017 s	1999 vs	1955 s	[12]
	Br ^{a)}	PMe ₃	2093 s	2020 m	2006 vs	1958 s	[13]
	Cl ^{a)}	PMe ₃	2092 s	2020 m	2004 vs	1955 s	[13]
Re	(CF ₃) ₂ As	PMe ₃	2096 m	2023 s	1997 vs	1970 s	
		MeSe	PMe ₃	2080 m	2000 m	1989 vs	1940 s

a) Lösungsmittel: CH₂Cl₂

KERNRESONANZSPEKTREN

Die endständigen Liganden in den neuen Komplexen $(CF_3)_n EM(CO)_{5-m} L'_m$ ($E = P, As, S, Se$; $M = Mn, Re$; $n = 1, 2$; $L' = PMe_3, AsMe_3$; $m = 0-2$) zeigen ähnliche chemische Verschiebungen ihrer ^{19}F -Resonanzsignale, wie sie für andere in der Literatur [14-17] beschriebene Metallcarbonylderivate angegeben sind (Tab. 4). Gegenüber den Verbindungen $HE(CF_3)_n$ bzw. $E_2(CF_3)_{2n}$ bewirken $M(CO)_5^-$ und $M(CO)_{5-m} L'_m$ -Gruppen ähnliche Tieffeldverschiebungen wie Me_3M' -Reste der Elemente der IV.

TABELLE 4

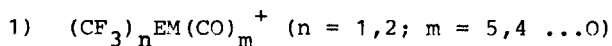
^{19}F -NMR-Daten von $(CF_3)_n EM(CO)_{5-m} L'_m$ -Komplexen im Vergleich mit Literaturwerten (Innerer Standard: CCl_3F)

Komplex	δ_F [ppm]	$^2J(PF)$ [Hz]	Lit.
$(CF_3)_2 PMn(CO)_5$	44,0	57,4	
$(CF_3)_2 PRe(CO)_5$	44,7	59,6	
$(CF_3)_2 PMn(CO)_4 PMe_3$	44,0	55,8	
$(CF_3)_2 PMn(CO)_4 AsMe_3$	43,7	57,4	
$(CF_3)_2 PFe(CO)_2 (\pi - C_5H_5)$	45,5	54,3	[14]
$(CF_3)_2 AsMn(CO)_5$	40,2		
$(CF_3)_2 AsRe(CO)_5$	40,5		
$(CF_3)_2 AsMn(CO)_4 PMe_3$	40,2		
$(CF_3)_2 AsRe(CO)_4 PMe_3$	40,2		
$(CF_3)_2 AsRe(CO)_3 (PMe_3)_2$	40,0		
$(CF_3)_2 AsFe(CO)_2 (\pi - C_5H_5)$	42,16		[19]
$(CF_3)_2 AsMo(CO)_3 (\pi - C_5H_5)$	40,45		[19]
$CF_3 SMn(CO)_5$	24,4		
$CF_3 SRe(CO)_5$	26,7		
$CF_3 SFe(CO)_2 (\pi - C_5H_5)$	26,1		[20]
$CF_3 SMo(CO)_3 (\pi - C_5H_5)$	26,2		[17]

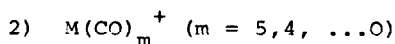
Hauptgruppe ($M' = \text{Si, Ge, Sn}$) [18]. Dabei ergibt sich für den Entschirmungseffekt die Abstufung $\text{Mn} > \text{Re}$. Die ^{19}F -Signale der Rheniumkomplexe liegen generell um 0,3 bis 2,3 ppm bei höherem Feld als die der entsprechenden Manganverbindungen. Überraschend ist, daß die Einführung von Liganden $L' = \text{PMe}_3$ oder AsMe_3 ohne Auswirkung auf die Lage der CF_3 -Signale bleibt [s. $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_{5-m}\text{L}'_m$]. Die durch L' auf das Metallzentrum übertragene Elektronendichte wird offensichtlich vollständig von den CO-Liganden übernommen; die CO-Valenzbanden reagieren mit Verschiebungen um jeweils $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ zu niederen Frequenzen.

MASSENSPEKTREN

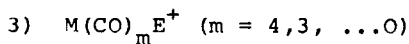
Die Massenspektren dienen in erster Linie der Bestimmung der Molekülgröße und der Charakterisierung von Substanzgemischen (FI-Spektren) [1]. Da die Registrierung unter gleichen Bedingungen erfolgte, lassen die Ergebnisse einige Aussagen zum Abbau der Einkernverbindungen zu. Generell sind 6 Abbauprozesse zu erkennen, die zu folgenden Ionentypen führen:



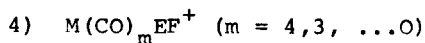
Zur Bildung dieser für Carbonylkomplexe typischen Fragmente kommt es durch sukzessive Eliminierung neutraler CO-Moleküle.



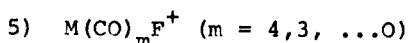
Die Gegenwart dieser Ionen zeigt die in Konkurrenz zur CO-Abspaltung beobachtete M-E-Bindungsspaltung an; sie tritt mit abnehmender M-E-Bindungsenergie bevorzugt auf ($\text{As} > \text{P}; \text{Se} > \text{S}$).



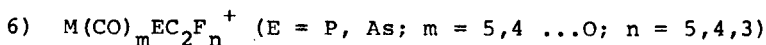
Durch das Auftreten dieser Ionen offenbart sich die in Konkurrenz zur CO-Eliminierung erfolgende Abspaltung von CF_3 -Gruppen.



Diese Ionen entstehen durch Abspaltung einer Difluorcarbeneinheit (α -Eliminierung von CF_2).



Der Nachweis dieser Ionen deutet auf eine Fluorübertragung von Kohlenstoff zum Übergangsmetall hin [β -Eliminierung unter Abspaltung von CF_2E ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) bzw. CF_3ECF_2 ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$)]. Die Ionisation der Fragmente CF_2E bzw. CF_3ECF_2 führt zu den entsprechenden Ionen im Massenspektrum.



Ionen dieses Typs entstehen durch Abspaltung von Fluoridionen und sind nur bei den $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Komplexen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) zu beobachten.

Genauere Angaben über die Fragmentierungswege setzen Detailuntersuchungen bei verschiedenen Anregungsenergien voraus.

Die relativen Intensitäten [normiert auf $I(\text{LM}(\text{CO})_5^+) = 100$] der durch CO-Eliminierung auftretenden Bruchstückionen können als qualitatives Maß für die Stabilität der im Molekül vorhandenen Bindungen verwendet werden. Tab. 5 gibt die Daten für vergleichbare Bruchstücke wieder und läßt folgende Tendenzen erkennen:

- a) Die Stabilität der Mn-E-Bindung nimmt erwartungsgemäß vom Phosphor zum Arsen ab. Dies wird u. a. durch die größere Intensität des Bruchstückions $(\text{CF}_3)_2\text{PMn}^+$ gegenüber $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}^+$ deutlich.
- b) In der Reihe der Pentacarbonylrheniumverbindungen ist für die Stabilität der Re-E-Bindung ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Se}$) die Abstufung $\text{S} > \text{Se} > \text{P} > \text{As}$ festzustellen. Hohe Intensitäten der Bruchstücke $\text{LM}(\text{CO})^+$ und LM^+ weisen auf besonders stabile L-M-Bindungen hin, hohe Intensitäten der $\text{M}(\text{CO})_5^+$ - und $\text{M}(\text{CO})_4^+$ -Ionen bedeuten geringe M-L-Bindungsstärke.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der $\text{R}_n\text{EM}(\text{CO})_{5-m}\text{L}'_m$ -Komplexe ist in der vorstehenden Mitteilung beschrieben [1]. Die IR-Spektren im CO-Valenzbereich wurden in Cyclohexan als Lösungsmittel mit einem Gitterspektrometer Modell 325 der Fa. Perkin-Elmer in KBr-Flüs-

TABELLE 5

Vergleich der relativen Intensitäten der durch CO-Eliminierung im Elektronenionisationsmassenspektrum auftretenden Bruchstückionen für die Einkernkomplexe vom Typ $LM(CO)_5$

[L = $(CF_3)_2P$, $(CF_3)_2As$, CF_3S , CF_3Se , CH_3Se ; M = Mn, Re]

Die Angaben (in %) beziehen sich auf die Intensität des jeweiligen Molekülpeaks

[I($LM(CO)_5^+$) = 100%]

Komplex	$LM(CO)_4^+$	$LM(CO)_3^+$	$LM(CO)_2^+$	LMCO ⁺	LM ⁺	M(CO) ₅ ⁺	M(CO) ₄ ⁺
$(CF_3)_2PMn(CO)_5$	50	-	40	50	90	120	60
$(CF_3)_2AsMn(CO)_5$	-	-	6	31	60	375	87
$(CF_3)_2PRe(CO)_5$	24	10	7	13	-	96	21
$(CF_3)_2AsRe(CO)_5$	-	-	-	-	-	303	75
$CF_3SRe(CO)_5$	105	14	24	71	192	-	19
$CF_3SeRe(CO)_5$	59	8	20	73	53	19	9
$CH_3SeRe(CO)_5$	94	33	84	73	42	-	8

sigkeitszellen mit 0,105 mm Schichtdicke registriert. Die Wellenzahlgenauigkeit für die sehr scharfen Banden liegt bei $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Die NMR-Daten wurden mit Hilfe eines T 60-NMR-Spektrometers der Fa. Varian in Benzol als Lösungsmittel unter Zusatz von CCl_3F bzw. TMS als innere Standardsubstanzen aufgenommen. Zur Registrierung der Massenspektren diente ein Massenspektrometer vom Typ 311 A der Firma Varian MAT in Kombination mit dem Datensystem SS 100 bei folgenden Aufnahmebedingungen:

Elektronenstrom	3 mA
Ionenbeschleunigungsspannung	8 kV
Elektronenbeschleunigungsspannung	70 V

Die Einlaßtemperatur wurde dem Dampfdruck der Proben angepaßt.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung gilt unser Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 Mitteilung XIV: J. Grobe u. R. Rau
J. Fluorine Chem. (vorstehend)
- 2 J. B. Wilford u. F. G. A. Stone, Inorg. Chem. 4 (1965) 389
- 3 H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson u. J. M. Smith
J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 2844
- 4 W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7 (1968) 315
- 5 W. Hieber u. W. Schropp Jr.
Z. Naturforsch. 14b (1959) 460; 15b (1960) 271
- 6 M. A. El-Sayed u. H. D. Kaesz, J. Mol. Spectry 9 (1962) 310
- 7 C. Barbeau u. J. Trucotte, Can. J. Chem. 54 (1976) 1603
- 8 R. A. Brown u. G. R. Dobson, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 65
- 9 J. Grobe u. N. Sheppard, Z. Naturforsch. 23b (1968) 901
- 10 F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc.
84 (1962) 4432
- 11 D. A. Brown u. W. J. Chambers, J. Chem. Soc. (A) (1971) 2083

- 12 M. Bigorgne, A. Loutellier u. M. Pankowski, J. Organometal. Chem. 23 (1970) 201
- 13 J. A. Connor u. G. A. Hudson, J. Organometal. Chem. 73 (1974) 351
- 14 R. C. Dobbie u. P. R. Mason, J. Chem. Soc. Dalt. Trans (1976) 189
- 15 R. C. Dobbie u. P. R. Mason, *ibid.* (1974) 2439
- 16 R. C. Dobbie u. P. R. Mason, *ibid.* (1973) 1124
- 17 J. L. Davidson u. D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. Dalt. Trans (1972) 107
- 18 S. Ansari, J. Grobe u. P. Schmid, J. Fluorine Chem. 2 (1972/73) 281
- 19 W. R. Cullen u. R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964) 1032
- 20 R. B. King u. N. Welcman, Inorg. Chem. 8 (1969) 2540