

Received: January 6, 1978

ERGEBNISSE DER UMSETZUNG VON CARBONYLCOBALTATEN MIT CHLORDIFLUORACETYLCHLORID

F. SEEL und R.-D. FLACCUS

Fachbereich für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken (B.R.D.)

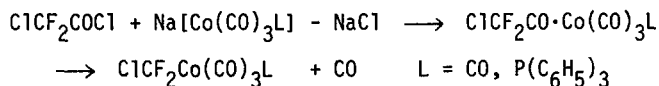
SUMMARY

We have been able to synthesize chlorodifluoromethyltetracarbonyl-cobalt (1) by the reaction of chlorodifluoroacetyl chloride and sodium tetracarbonylcobaltate(-I) at low temperatures. (1) decomposes at normal temperature to yield μ -difluoromethylene- μ -carbonyl-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co) (2), di- μ -difluoromethylene-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co) (3) and μ -difluoromethylene- μ -tetrafluoroethylidene-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co) (4). (2) proved to be an intermediate in the formation of the cluster fluoromethinyl-enneacarbonyltricobalt (5).

$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (or $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in presence of triphenylphosphine) and ClCF_2COCl react to form the acetyl derivative $\text{ClCF}_2\text{CO}\cdot\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (6) which cannot be decomposed to give the corresponding methyl compound.

EINLEITUNG

Bisher sind allein Metallcarbonylverbindungen mit der Trifluormethylgruppe [1,2], nicht aber solche mit anderen Perhalogenmethylgruppen als Liganden bekannt geworden. Dieser Sachverhalt regte uns zu Versuchen an, entsprechende Substanzen mit der Chlordifluormethylgruppe auf Wegen herzustellen, die zu CF_3 -Verbindungen führen, und das Verhalten der neuartigen Produkte zu studieren. Als aussichtsreich bot sich die Umsetzung von Chlordifluoracetylchlorid mit den bezeichneten Carbonylcobaltaten(-I) an:



Chlordifluormethyltetracarbonylcobalt

Orientierende Untersuchungen zeigten bereits, daß die äquimolare Umsetzung von ClCF_2COCl mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Diäthyläther bei 0°C nicht nur das erwartete Chlordifluormethyltetracarbonylcobalt, $\text{ClCF}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ (1), ergibt. Läßt man die Reaktionspartner bei -50°C in Dimethyläther aufeinander einwirken, und entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, so kann man (1) als gelbe, leichtflüchtige Verbindung isolieren, die jedoch selbst im Vakuum bei -70°C nicht beständig ist. Bei -40°C zerfällt (1) innerhalb einiger Stunden, wobei Kohlenmonoxid frei wird und ein türkisblauer Rückstand hinterbleibt, in dem sich Co^{2+} -, Cl^- - und F^- -Ionen nachweisen lassen. Führt man die Reaktion in Diäthyläther in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durch, so erhält man im ^{19}F -NMR-Spektrum Singulets bei $\delta = +62$ ppm und bei $\delta = -9,6$ ppm, welche sich dem primär entstandenen Chlordifluoracetyltetracarbonylcobalt, $\text{ClCF}_2\text{COCO}(\text{CO})_4$, und dem nach Kohlenmonoxid-Abspaltung gebildeten Sekundärprodukt $\text{ClCF}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ zuordnen lassen.

(1) wurde durch sein Massenspektrum charakterisiert. Die Zahl der CO-Moleküle läßt sich aus dem schrittweisen Abbau des Molekülions sowie dem Auftreten der Ionen $\text{Co}(\text{CO})_n^+$ ($n = 0-4$) ersehen. Teilchen wie $\text{FCo}(\text{CO})^+$ und FCO^+ sind vermutlich auf Rekombination zurückzuführen. Eine Gegenüberstellung der 70 eV-Massenspektren (Tab. 1) von $\text{ClCF}_2\text{Co}(\text{CO})_4$ und $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ macht die geringere Stabilität des chlorhaltigen Komplexes gegenüber der Perfluormethyl-Verbindung deutlich. Das Molekülion und die durch sukzessive Abspaltung von CO entstehenden Ionen $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_{4-n}^+$ ($n = 0-4$) treten häufiger auf als die entsprechenden Fragmente $\text{CF}_2\text{ClCo}(\text{CO})_{4-n}^+$ ($n = 0-4$). Ebenso sind die durch Abspaltung eines Fluoratoms und von Kohlenmonoxid aus $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4^+$ entstandenen Partikel $\text{CF}_2\text{Co}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2,3$) bedeutend häufiger als die durch Abspaltung eines Chloratoms und von CO-Molekülen aus $\text{CF}_2\text{ClCo}(\text{CO})_4^+$ entstandenen entsprechenden Ionen $\text{CF}_2\text{Co}(\text{CO})_n^+$ ($n = 2,3$). Das verminderte Auftreten dieser Bruchstücke des Chlordifluormethyltetracarbonylcobalts deutet darauf hin, daß bei dieser Verbindung bevorzugt eine Spaltung der Halogenalkyl-Cobalt-Bindung erfolgt. Diese Annahme wird auch gestützt durch die mehr als fünffach höhere Häufigkeit von CF_2Cl^+ im Vergleich zu CF_3^+ sowie durch eine gegenüber den Ionen $\text{Co}(\text{CO})_{4-n}^+$ ($n = 0-3$), die durch Fragmentierung von $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ entstanden sind, erheblich größere Häufigkeit der gleichen aus (1) stammenden Ionen. Lediglich $\text{Co}(\text{CO})^+$ tritt bei beiden Komplexen in annähernd gleicher Intensität auf. Die leichtere Abspaltung des Chlors gegen-

TABELLE 1

Vergleich der 70 eV-Massenspektren der Verbindungen $CF_2XCo(CO)_4$ (X = Cl, F)

Teilchen	m/e		relative Häufigkeit	
	X = Cl	X = F	X = Cl	X = F
$CF_2XCo(CO)_4^+$	256 (258)	240	18,3 (5,8)	26,0
$CFXCo(CO)_4^+$	237 (239)	221	0,9 (0,3)	0,5
$CF_2XCo(CO)_3^+$	228 (230)	212	15,7 (5,1)	57,8
$CFXCo(CO)_3^+$	209 (211)	193	0,8 (0,3)	13,9
$CF_2XCo(CO)_2^+$	200 (202)	184	27,5 (9,1)	54,7
$CF_2Co(CO)_3^+$	193	193	1,8	13,9
$CFXCo(CO)_2^+$	181 (183)	165	0,6	6,5
$CF_2XCo(CO)^+$	172 (174)	156	10,6 (3,3)	13,9
$Co(CO)_4^+$	171	171	14,4	0,5
$CF_2Co(CO)_2^+$	165	165	3,6	6,5
CF_2XCo^+	144 (146)	128	22,4 (7,1)	87,4
$Co(CO)_3^+$	143	143	29,3	4,3
$CF_2Co(CO)^+$	137	137	9,8	5,4
$Co(CO)_2^+$	115	115	100,0	59,8
$CF_2X(CO)^+$	113 (115)	97	-	4,9
CF_2Co^+	109	109	5,0	8,5
$FCo(CO)^+$	106	106	1,8	17,5
$FCCo^+$	90	90	1,2	1,8
$Co(CO)^+$	87	87	92,3	100,0
CF_2X^+	85 (87)	69	41,2 (13,7)	10,5
$CF_2(CO)^+, FCo^+$	78	78	1,2	28,2
CCo^+	71	71	2,1	6,5
Co^+	59	59	88,5	84,7

über Fluor zeigt sich in der geringen Häufigkeit der Ionen CFC1Co(CO)_n^+ ($n = 2-4$), welche die einzigen nach einer vorhergehenden Fluorabspaltung noch Chlor enthaltenden Fragmente darstellen. Zweifach positiv geladene Ionen wurden nicht gefunden.

Obwohl wegen der leichten Zersetzlichkeit von (1) infrarotspektroskopische Daten nicht erhalten werden konnten, kann aufgrund der massenspektrometrisch ermittelten Zusammensetzung in Analogie zu anderen Verbindungen RCo(CO)_4 ($R = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7$ [3]; BrCF_2CF_2 [4]; HCF_2CF_2 [5]; CH_3 [6]) eine trigonal-bipyramidale Struktur angenommen werden:



Das Auftreten eines dem Chlordifluoracetyltetracarbonylcobalt, $\text{ClCF}_2\text{CO-Co(CO)}_4$, zuzuordnenden ^{19}F -Kernresonanzsignals bei einer in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführten Reaktion zeigt, daß unter CO-Druck offensichtlich die Acylverbindung stabil ist, wie es auch bei RCo(CO)_4 ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) der Fall ist [7]. Arbeitet man nicht unter CO-Druck, so zersetzt sich die Acylverbindung spontan. In der ätherischen Lösung der Produkte einer bei -40°C durchgeführten Reaktion zwischen ClCF_2COCl und NaCo(CO)_4 , die zwei Tage bei Raumtemperatur belassen worden war, konnten kernresonanzspektrometrisch nur (1) (Singulett bei $\delta = -9,6$ ppm) und (2) (Singulett bei $\delta = -43$ ppm) nachgewiesen werden.

Darstellung von Hexacarbonyldicobalt-Komplexen durch Zersetzung von $\text{ClCF}_2\text{Co(CO)}_4$

Durch fünftägiges Erhitzen auf 55°C konnte in Diäthyläther gelöstes (1) vollständig zersetzt werden. Die Lösung über einem türkisblauen, hauptsächlich aus Cobalt(II)chlorid bestehenden Niederschlag enthielt ein Gemisch von $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$ (2), $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$ (3) (das bereits photochemisch von SEEL und RÜSCHENTHALER [8] dargestellt worden ist) und $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CFCF}_3)(\text{CO})_6$ (4).

Die angeführten Zweikernkomplexe leiten sich formal durch Ersatz der Brückencarbonylgruppen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch die Difluormethylen- beziehungsweise Tetrafluoräthylidengruppe ab. Es sind - mit Ausnahme des von SEEL und

RÜSCHENTHALER synthetisierten Eisenkomplexes $\text{Fe}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_7$ [4] - die einzigen bisher beschriebenen Vertreter dieser Stoffklasse. Während μ -Difluormethylen- μ -tetrafluoräthyliden-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co) (4) nur in geringen Mengen massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte, lassen sich die beiden anderen Zweikernkomplexe nach dem beschriebenen Verfahren in präparativem Maßstab gewinnen.

Eine Trennung der beiden Verbindungen (2) und (3) ist durch die äußerst ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen erschwert. Versuche, durch Chromatographie an Kieselgel eine Auftrennung zu erreichen, führten zu partieller Zersetzung. Durch mehrfache fraktionierte Destillation der Lösung beider Komplexe in Diäthyläther konnte jedoch eine Anreicherung von (2) und letztlich dessen Reindarstellung erreicht werden. Offensichtlich besitzt (3) trotz seines gegenüber (2) höheren Molekulargewichtes eine etwas größere Flüchtigkeit, die bei dem Versuch, den Diäthyläther zu entfernen, zur bevorzugten Verflüchtigung von (3) führt. Auch (2) ist bereits bei -10°C im Hochvakuum sublimierbar. Im festen Zustand sowie in konzentrierten Lösungen zerfällt die gelbe Verbindung bei Lichteinwirkung unter Bildung des sehr stabilen, intensiv violettfarbenen Clusters Fluormethinyl-enneacarbonyl-tricobalt, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$ (5), dessen Entstehen auch bei dem Versuch, die beiden μ -Difluormethylenkomplexe chromatographisch zu trennen, auf der Trennungssäule zu beobachten war. Die Ausbeute an den beiden Zweikernkomplexen konnte auf 77 % gesteigert werden, wenn ClCF_2COCl und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 1 : 2 eingesetzt wurden. Als Nebenprodukt fielen dann 15 % $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$ an. Die Menge des unter diesen Bedingungen ausfallenden Niederschlages war gegenüber derjenigen bei äquimolarem Umsatz deutlich vermindert; auch war der Niederschlag nur sehr schwach grün, was auf minimale Verluste durch Bildung von Cobalt(II)halogenid hinweist. Als Produkt einer Umsetzung von (2) mit Brom, die zur Bestimmung des Cobaltgehaltes durchgeführt wurde, ließ sich Dibromdifluormethan nachweisen, dessen Auftreten beweist, daß eine CF_2 -Gruppe im Molekül gebunden ist.

Weitere Aussagen über den Molekülaufbau lieferten die 70 eV-Massenspektren. Ein Vergleich der Spektren, die in Tab. 2 aufgeführt sind, zeigt die große Ähnlichkeit der verbrückten Hexacarbonyldicobaltkomplexe. Das Molekülion tritt bei allen untersuchten Carbonylen auf, anschließend werden schrittweise die sechs endständigen CO-Gruppen eliminiert. Die bemerkenswerte Stabilität des Vierrings aus zwei Cobaltatomen und zwei Brückengruppen ist aus der Tatsache ersichtlich, daß das einfach positiv geladene Ion des Vierrings bei allen untersuchten Verbindungen das Basissignal bildet. Bei $\text{Fe}_2(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_6$ [9], $\text{Fe}_2(\text{SR})_2(\text{CO})_6$ [10] ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) und

TABELLE 2

Vergleich der 70 eV-Massenspektren von Cobalthexacarbonylverbindungen mit verschiedenen Brückengruppen

X =	relative Häufigkeit				
X(CO) ₆ ⁺	22,0	7,9	12,9	10,1	6,4
X(CO) ₅ ⁺	88,0	31,6	80,4	50,7	32,2
X(CO) ₄ ⁺	68,0	14,9	31,2	42,0	16,1
X(CO) ₃ ⁺	14,0	2,6	6,7	6,5	12,9
X(CO) ₂ ⁺	60,0	8,8	15,6	14,5	3,2
X(CO) ⁺	28,0	28,1	79,0	43,4	16,1
X ⁺	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Co₂(PF₂)₂(PF₃)₆ [11] sind die Vierringformationen Fe₂(NH₂)₂⁺, Fe₂(SR)₂⁺ und Co₂(PF₂)₂⁺ ebenfalls mit hoher Häufigkeit zu finden.

Das IR-Spektrum von (2) wurde im Bereich zwischen 2500 und 1800 cm⁻¹ in n-Hexan und zwischen 1400 cm⁻¹ und 300 cm⁻¹ in Schwefelkohlenstoff vermessen (vgl. Tab. 3 sowie Abb. 1).

Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der endständigen CO-Gruppen beider CF₂-substituierter Carbonyle sind gegenüber der unsubstituierten "Stammverbindung" Co₂(CO)₈ wegen der elektronenanziehenden Wirkung der Fluoratome zu höheren Wellenzahlen verschoben, während die Lage der Absorptionsbande der Brücken-CO-Gruppe des Co₂(CF₂)(CO)₇ von der des Co₂(CO)₈ praktisch nicht verschieden ist. Es wurden vier Valenzschwingungen endständiger Carbonylgruppen bei 2128 cm⁻¹, 2094 cm⁻¹, 2082 cm⁻¹ und 2022 cm⁻¹, sowie eine Absorptionsbande der Brücken-CO-Gruppe bei 1859 cm⁻¹ gefunden. Eine weitere

TABELLE 3

Wellenzahlen der IR-Banden von $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$ und der Brückenform von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in cm^{-1}

	$\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$	$\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
CO-Banden in n-Hexan	2128 s	2115 st	2064 st
	2095 st	2082 st	2052 st
	2070 sst	2058 st	2039 sst
	2041 m	2010 st	2009 st
	2027 s		
		1858 st	1866 st
			1858 st
Weitere IR-Banden in CS_2	1260 s		
	1109 st	1110 st	
	1088 m	1088 st	
	1057 st	1055 st	1079 st
	1030 m	1028 st	1038 st
	734 sst	733 st	731 st
			698 sst
			552 st
Lit. [4]	Lit. [13]	509 st, Sch	

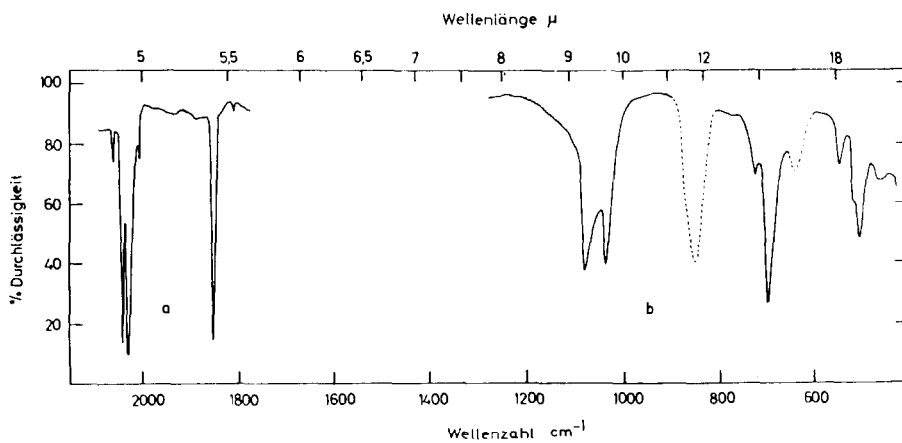


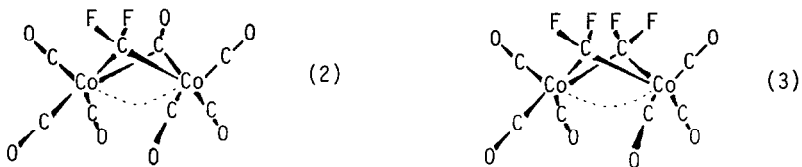
Abb. 1. IR-Spektrum von μ -Difluormethylen- μ -carbonyl-bis(tricarbonylcobalt) (Co-Co); a) Lösung in n-Hexan; b) Lösung in CS_2

intensitätsschwache Bande bei 1815 cm^{-1} wird durch die Schwingung der ^{13}CO -Brückengruppe verursacht.

Die für Aussagen über die Struktur bedeutsame Anzahl der IR-aktiven Valenzschwingungen der endständigen CO-Gruppen ergibt sich nach BOR [12] durch Symmetriebetrachtung für das dem $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$ zugrundeliegende Gerüst $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{C}_2$. Während SEEL und RÖSCHENTHALER [4] die fünf von der Theorie geforderten Banden für $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$ tatsächlich erhielten, gab SCHENKER [13] - in Übereinstimmung mit der nun für $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$ gefundenen Bandenzahl - für $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$ vier Absorptionsbanden an.

Im Bereich der CF-Valenzschwingungen treten zwei Absorptionsbanden bei 1079 cm^{-1} und 1038 cm^{-1} auf. Die vier für (3) gefundenen CF-Schwingungen deuten SEEL und RÖSCHENTHALER [8] durch die Betrachtung eines Vierrings $\text{M}_2(\text{CF}_2)_2$, der die Symmetrie C_{2v} besitzen kann, mindestens jedoch die Symmetrie C_s . Tetrafluor-1,3-dithietan, $\text{S}_2(\text{CF}_2)_2$ [14], ein planarer Ring mit der Symmetrie D_{2h} , weist zwei IR- und zwei Raman-aktive CF-Valenzschwingungen auf. Die Symmetrierniedrigung von D_{2h} auf C_{2v} oder C_s bewirkt nun, daß in $\text{M}_2(\text{CF}_2)_2$ vier IR-aktive Schwingungen zu beobachten sind. Eine analoge Betrachtung des Vierrings $\text{M}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})$ fordert zwei CF-Valenzschwingungen, die auch tatsächlich gefunden wurden. Die Banden bei 731 cm^{-1} , 698 cm^{-1} , 552 cm^{-1} und 509 cm^{-1} werden der CF-Deformationsschwingung sowie den verschiedenen Co-CO und Co-CF₂-Schwingungen zugeordnet.

Aufgrund der massen- und IR-spektrometrischen Daten von (2) und (3) sowie einer röntgenographischen Untersuchung von $\text{Fe}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_7$ [15], die zeigte, daß durch den Ersatz der CO-Brücken durch die Difluormethylen-Gruppe die Molekülstruktur der Stammverbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [16] nur geringfügig verändert wird, können im Falle der beiden Verbindungen die folgenden Strukturen als gesichert angesehen werden:



Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (2) (vgl. Abb. 2) zeigt ein Singulett bei $\delta = -41\text{ ppm}$. Da die beiden Fluoratome sich in unterschiedlicher Umgebung befinden, bedeutet das Auftreten eines einzigen Signals, daß entweder beide Fluorkerne eine identische chemische Verschiebung besitzen, oder daß ein dynamisches System vorliegt, in dem das Molekül umklappen kann, wie es COOKE,

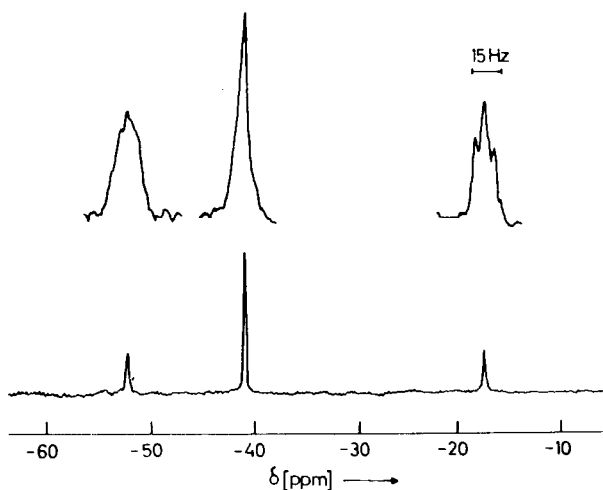
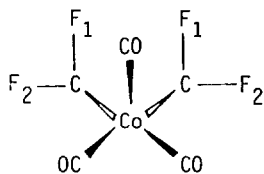


Abb. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum eines Gemisches von $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$ ($\delta = -41,0$ ppm) und $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$ ($\delta = -52,4$ ppm und $-17,7$ ppm).

CULLEN, GREEN und STONE [17] im Falle des strukturgleichen $\text{Co}_2[\text{C}(\text{CF}_3)_2](\text{CO})_7$ für möglich halten, dessen ^{19}F -NMR-Spektrum ebenfalls nur ein Singulett bei $\delta = +49,5$ ppm für die beiden CF_3 -Gruppen aufweist. Gegen diese Annahme spricht das Auftreten von zwei Signalen mit einer nicht auflösbaren Feinstruktur im Falle des $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$. Für diese Verbindung dürfte bei Vorliegen eines dynamischen Systems nur ein Resonanzsignal für die vier dadurch äquivalenten Fluoratome gefunden werden, außerdem konnte im Bereich zwischen -40°C und $+33^\circ\text{C}$ keine Temperaturabhängigkeit des Spektrums festgestellt werden. Aus der Projektion in Richtung der Co-Co-Achse



geht hervor, daß die beiden Signale bei $\delta = -52,4$ ppm und $\delta = -17,7$ ppm durch die unterschiedliche Umgebung der Fluoratome F_1 und F_2 hervorgerufen werden. Ein ähnliches Phänomen ist die Verschiedenheit zweier Wasserstoffatome der beiden NH_2 -Gruppen in $\text{Fe}_2(\text{NH}_2)_2(\text{CO})_6$ [9], die nicht im IR-Spektrum, wohl aber im ^1H -NMR-Spektrum in Erscheinung tritt [18].

Bildung von Fluormethinyl-eneacarbonyl-tricobalt aus μ -Difluormethylen- μ -carbonyl-bis(tricarbonylcobalt)(Co-Co)

Produkt der Zersetzung der Lösungen von (2) und (3) ist die (bereits bekannte [19]) Clusterverbindung Fluormethinyl-eneacarbonyl-tricobalt, $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$ (5). Die massenspektrometrische Untersuchung eines Substanzgemisches, in dem neben dem Hauptbestandteil (2) in etwas geringerer Menge (3) und zunächst nur wenig (5) vorhanden waren, zeigte im Verlauf von sechs Messungen, die je eine halbe Stunde auseinander lagen, eine deutliche Zunahme der Häufigkeit des Clusters und eine Abnahme von (2) (vergl. Tab. 4). Da zwischen den einzelnen Aufnahmen der Spektren nicht abgepumpt wurde, kann diese Veränderung nicht auf Anreicherung der leichter flüchtigen Komponente in der Gasphase zurückzuführen sein. Es liegt somit die Folgerung nahe, daß der Aufbau von (5) auf dem Wege über die Verbindung (2) erfolgt. Diese wird durch das Ergebnis einer Umsetzung von (2) mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ gestützt, die in hoher Ausbeute (72 %) zu (5) führt.

Aus ClCF_2COCl und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ im Molverhältnis 1:3 sollte hauptsächlich (5) gebildet werden, bei 25°C in Diäthyläther konnten jedoch nur 34 % der erwarteten Menge isoliert werden. Diese offenbar durch geringere Reaktivität der C-F-Bindung gegenüber dem nukleophilen Angriff des $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ -Ions verursachte Ausbeute konnte durch Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, Erhöhung der Temperatur auf 65°C und Verdoppelung der Reaktionszeit auf 64 % gesteigert werden.

TABELLE 4

Höhe der Basissignale der Komponenten eines Gemisches von $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$, $\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2(\text{CO})_6$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$

Nr. der Messung	Höhe der Basissignale [cm]		
	$\text{Co}_2(\text{CF}_2)\text{CO}^+$ m/e = 196	$\text{Co}_2(\text{CF}_2)_2^+$ m/e = 218	$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{CF}^+$ m/e = 320
1	20,2	14,2	0,4
2	19,5	12,5	0,4
3	15,0	11,1	0,4
4	5,8	5,8	0,9
5	2,4	2,4	5,6
6	8,2	12,2	22,4

TABELLE 5

70 eV-Massenspektrum von Fluormethinyl-enneacarbonyl-tricobalt

m/e	Teilchen	rel. Häufigkeit	m/e	Teilchen	rel. Häufigkeit
460	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}^+$	12,8	441	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}^+$	6,4
432	$\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{CF}^+$	61,4	413	$\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{C}^+$	17,1
404	$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{CF}^+$	12,9	385	$\text{Co}_3(\text{CO})_7\text{C}^+$	4,3
376	$\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{CF}^+$	8,6	357	$\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{C}^+$	3,6
348	$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{CF}^+$	47,2	329	$\text{Co}_3(\text{CO})_5\text{C}^+$	17,1
320	$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{CF}^+$	100,0	301	$\text{Co}_3(\text{CO})_4\text{C}^+$	32,9
292	$\text{Co}_3(\text{CO})_3\text{CF}^+$	57,1	273	$\text{Co}_3(\text{CO})_3\text{C}^+$	15,7
264	$\text{Co}_3(\text{CO})_2\text{CF}^+$	44,2	245	$\text{Co}_3(\text{CO})_2\text{C}^+$	17,1
236	$\text{Co}_3(\text{CO})\text{CF}^+$	44,2	217	$\text{Co}_3(\text{CO})\text{C}^+$	14,3
208	Co_3CF^+	85,6	189	Co_3C^+	21,5

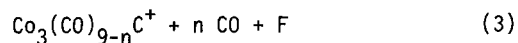
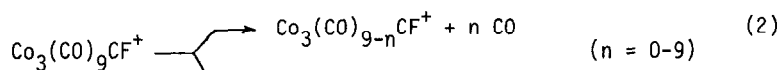
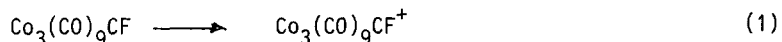
m/e	Teilchen	rel. Häufigkeit
177	$\text{Co}_2(\text{CO})\text{CF}^+$, Co_3^+	2,2
158	$\text{Co}_2(\text{CO})\text{C}^+$	0,7
149	Co_2CF^+	9,3
137	Co_2F^+	4,3
130	Co_2C^+	40,7
118	Co_2^+	12,9
115	$\text{Co}(\text{CO})_2^+$	1,2
90	CoCF^+	2,8
87	$\text{Co}(\text{CO})^+$	14,3
71	CoC^+	8,6
59	Co^+	24,2

Die im Massenspektrum von (5) (Tab. 5) auftretenden Fragmente geben Hinweise auf die Stabilität der Verbindung. Einfach geladene dreikernige Ionen machen 84 % aller metallhaltigen Bruchstücke aus, zweikernige 9 % und einkernige 7 %. Die entsprechenden Werte für das bezüglich der Elektronenkonfiguration der Cobaltatome isoelektronische $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sind 36 %, 4 % und 60 % [20]. Der Vergleich zwischen $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zeigt einen deutlichen Stabilitätswachstum durch den Einbau eines tertiären Kohlenstoff-Atoms in ein Cluster eines Übergangsmetalle der ersten Periode.

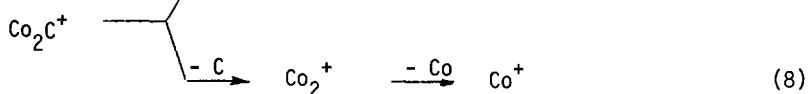
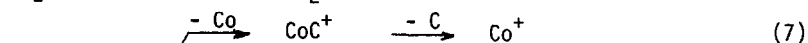
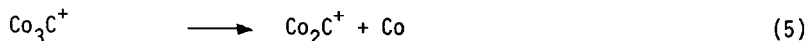
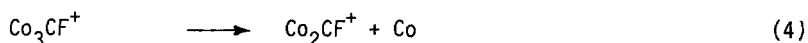
Im Gegensatz zu den Beobachtungen von ROBINSON und THAM [21] wurden nicht nur die durch schrittweise CO-Abspaltung aus dem Molekülion gebildeten Ionen $\text{Co}_3(\text{CO})_{9-n}\text{CF}^+$, sondern auch alle durch zusätzliche Fluorabspaltung entstandenen Ionen $\text{Co}_3(\text{CO})_{9-n}\text{C}^+$ ($n = 0-9$) gefunden. Das Auftreten dieser Bruchstücke entspricht dem bekannten Fragmentierungsverhalten der tertiären Alkylhalogenide, die bevorzugt das stabile tertiäre Carboniumion bilden [22]. Die gegenüber der Reihe $\text{Co}_3(\text{CO})_{9-n}\text{CF}^+$ geringere Häufigkeit der Ionen $\text{Co}_3(\text{CO})_{9-n}\text{C}^+$ läßt den Schluß zu, daß die C-F-Bindung in dem Cluster verstärkt ist. Diese Deutung steht auch im Einklang mit der Erhöhung der C-F-Valenzschwingungsfrequenz von $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ in Alkylfluoriden [23] auf 1167 cm^{-1} in $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$.

Ein eindrucksvoller Beweis für die Stabilität der Metall-Metall-Bindung gegenüber der Metall-Carbonylkohlenstoff-Bindung ist die hohe Häufigkeit der Ionen, in denen das Cobalt-Kohlenstoff-Tetraeder erhalten ist.

Der Fragmentierungsprozess von (5) läßt sich durch die folgenden Einzelschritte beschreiben: nach der Bildung des Molekülions (Gl. 1) erfolgt der für die meisten Metallcarbonyle typische schrittweise Abbau der CO-Gruppen [24] einerseits unter Erhaltung der Co_3CF -Einheit und andererseits parallel dazu unter zusätzlicher Abspaltung eines Fluoratoms (Gl. 2 und 3).



Im Einklang mit der stabilisierenden Funktion des tertiären Kohlenstoffatoms für die Clusterbildung erfolgt als nächster Schritt bevorzugt Spaltung einer Co-Co-Bindung vor Spaltung der Co-C-Bindung (Gl. 4-8).



Die Fragmentierungsfolge $\text{Co}_3\text{CF}^+ \xrightarrow{-\text{Co}} \text{Co}_2\text{CF}^+ \xrightarrow{-\text{F}} \text{Co}_2\text{C}^+$

$\xrightarrow{-\text{Co}} \text{CoC}^+$ wurde von ROBINSON und THAM [21] anhand der entsprechenden metastabilen Peaks belegt. Der bevorzugte Bruch der Metall-Metall-Bindung in Co_3C^+ (Gl. 5) bedeutet nicht zwingend, daß die Co-C-Bindung stärker ist als die Co-Co-Bindung, sondern kann auch darauf zurückzuführen sein, daß das entstehende Teilchen Co_2C^+ energieärmer als Co_3^+ ist. Die Ionen $\text{Co}(\text{CO})^+$ und $\text{Co}(\text{CO})_2^+$ (Häufigkeit 14,3 bzw. 1,2) dürften durch Zerfall der Bruchstücke $\text{Co}_2(\text{CO})_n\text{C}^+$ entstanden sein, welche von einer Co-Abspaltung aus den Ionen $\text{Co}_3(\text{CO})_n\text{C}^+$ herrühren.

Chlordifluoracetyl(triphenylphosphin)tricarbonylcobalt

Durch Zusatz von Triphenylphosphin zu einer ätherischen Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und anschließende Umsetzung mit ClCF_2COCl bei langsam von -80°C auf -30°C steigenden Temperaturen konnte in 22 %iger Ausbeute Chlordifluoracetyl(triphenylphosphin)tricarbonylcobalt, $\text{ClCF}_2\text{COCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (6), isoliert werden, dessen Entstehung nur durch Substitution einer CO-Gruppe des Chlordifluoracetyltetracarbonylcobalts durch Triphenylphosphin möglich ist, da nach HIEBER und BREU [25] $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ nicht mit Triphenylphosphin reagiert. Die Zusammensetzung des gelben, nichtflüchtigen Produktes wurde durch Bestimmung des C-, H- und Co-Gehaltes ermittelt. (6) besitzt weder einen definierten Schmelz- oder Zersetzungspunkt, noch läßt es sich decarbonylieren, wie differentialthermoanalytische Untersuchungen ergaben, es zersetzt sich vielmehr kontinuierlich selbst bei Aufbewahrung in evakuierten Gefäßen unter Lichtausschluß bei 0°C . Bei raschem Erhitzen entsteht bei 70°C ein grünes Produkt, das sich bei etwa 120°C in eine blaue Substanz umwandelt. Die thermische Labilität von (6) steht im Gegensatz zu der Stabilität der Komplexe $\text{RCOCo}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R} = \text{CHF}_2, \text{CFH}_2$) [26]; $\text{F}(\text{CF}_2)_n$ ($n = 1-3$) [27] und dürfte der Reaktivität der C-Cl-Bindung zuzuschreiben sein. Auch die

TABELLE 6

Valenzschwingungen der Carbonyl- und Ketogruppen von Verbindungen des Typs $R-C-CO(CO)_3P(C_6H_5)_3$

R	$\nu(CO) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(>C=O) \text{ cm}^{-1}$	Literatur
CF_3 ^{a)}	1984 sst	1679 st	[3, 29]
	2006 sst		
	2069 s		
CF_2Cl ^{a)}	1982 sst	1672 st	eigene Messung
	2004 sst		
	2058 s		
CF_2H ^{a)}	1978 sst	1650 st	[26]
	2002 sst		
	2055 s		
CFH_2 ^{b)}	1973 sst	1645 m	[26]
	1991 sst		
	2056 s		
C_2F_5 ^{a)}	1984 sst	1670 st	[27]
	2003 sst		
	2067 s		
C_3F_7 ^{b)}	1989 sst	1682 m	[30]
	2005 sst		
	2067 s		

a) bestimmt in KBr-Preßlingen b) bestimmt in Lösung

chlorhaltigen Komplexe des Mangans $ClCH_2COMn(CO)_5$ und $ClCH_2CH_2COMn(CO)_5$ sind thermisch instabil und lassen sich nicht decarbonylieren [28].

Ein Vergleich des IR-Spektrums der in der beschriebenen Weise dargestellten Verbindung mit dem Spektrum einer Substanzprobe, die aus $ClCF_2COCl$ und $NaCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$ erhalten worden war, bewies, daß beide Umsetzungen (6) ergeben. Das in Abb. 3 dargestellte Spektrum zeigt hinsichtlich der Valenzschwingungen der koordinativ gebundenen Carbonylgruppen und der Keto-Carbonylgruppe eine sehr gute Übereinstimmung mit verwandten Verbindungen (vgl. Tab. 6). Man kann davon ausgehen, daß (6) die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit dem Chlordifluoracylrest und dem Triphenylphosphin auf der dreizähligen Achse zukommt. Betrachtet man diese Liganden als Punkt-

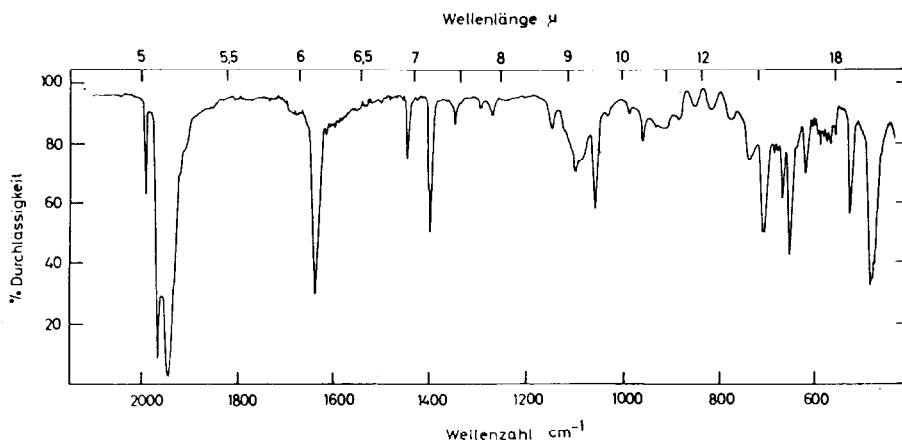


Abb. 3. IR-Spektrum von Chlordifluoracetyl(triphenylphosphin)tricarbonsylcobalt, KBr-Preßling

massen, so sind für die vorliegende Symmetrie C_{3v} zwei CO-Valenzschwingungen zu erwarten, die Symmetrierniedrigung durch die Acylgruppe führt jedoch zu einer weiteren Aufspaltung. Das Auftreten einer einzigen Keto-Carbonyl-Schwingung bei 1672 cm^{-1} zeigt, daß keine Rotationsisomere wie im Falle von $\text{FCH}_2\text{COMn}(\text{CO})_5$ [28] und $\text{FCH}_2\text{COCO}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [26] existieren. Da sich die Absorptionsbanden des Liganden Triphenylphosphin mit den C-F- und C-Cl-Valenz- und Deformationsschwingungen sowie den Co-C-O-Schwingungen weitgehend überlagern, war eine exakte Zuordnung weiterer Banden nicht möglich. Das NMR-Signal der Phenylprotonen liegt bei $\delta = +7,45\text{ ppm}$, die ^{19}F -Kernresonanz liefert ein Singulett bei $\delta = +60,1\text{ ppm}$, das von dem des $\text{ClCF}_2\text{COCO}(\text{CO})_4$ nur wenig verschieden ist ($\delta = +62,0\text{ ppm}$). Die ^{31}P -Kernresonanz zeigt ein Singulett bei $\delta = -50,2\text{ ppm}$. Eine Kopplung des Phosphorspins mit den Fluorkernen über die Ketogruppe und Cobalt hinweg tritt nicht auf.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitstechnik

Die teilweise extreme Empfindlichkeit der untersuchten Komplexe bedingte ein Arbeiten unter strengstem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß, häufig bei tiefen Temperaturen. Alle Umsetzungen wurden in mit Normschliffen versehenen Gefäßen aus Pyrexglas durchgeführt, die in den benötigten Kombi-

nationen an eine Hochvakuumapparatur aus gleichem Material angeschlossen wurden. Zusammenfassungen von HERZOG und DEHNERT [31], THOMAS [32], BOND [33] und SHRIVER [34] geben einen guten Überblick über die notwendigen Arbeitsgänge und -geräte. In einem Gegenstrom von Reinststickstoff konnten die Gerätekombinationen gewechselt und Substanzproben entnommen werden.

Für alle Versuche wurden sorgfältig getrocknete Lösungsmittel eingesetzt, um eine Hydrolyse des Säurechlorids zu vermeiden. Die freie Säure reagiert mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ zu Cobaltcarbonylwasserstoff, der Acylcobaltcarbonyle zu Aldehyden reduziert [7],[35]. Die Lösungsmittelmengen wurden durch Einkondensieren in ein graduiertes Meßrohr bestimmt, das in die Vakuumlinie eingebaut war.

Die Anwendung der "Ampullentechnik" [36] ermöglichte quantitative Umsetzungen unter absolutem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Die genaue Dosierung der Reaktionspartner erfolgte in der Weise, daß die mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ umzusetzende Komponente in einer abgeschmolzenen Zerschlagampulle abgewogen und die benötigte Cobaltat-Menge durch Reduktion von Cobaltcarbonylquecksilber erzeugt wurde. Eingesetzte Mengen lagen im Bereich zwischen 1 und 5 mmol.

Ausgangsstoffe

Chlordifluoracetylchlorid wurde in Anlehnung an das von HASZELDINE und NYMAN [37] beschriebene Verfahren durch Umsetzen von Chlordifluoressigsäure (Lieferfirma: Koch-Light Laboratories Ltd., Colnbrook-Bucks, England) mit Phosphorpentachlorid hergestellt.

Cobaltcarbonylquecksilber wurde nach der Cyanidmethode von HIEBER und TELLER [38] dargestellt. Das Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert, durch Zugabe von Wasser ausgefällt und im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz ließ sich im Vakuum unter Lichtausschluß ein Jahr lang ohne bemerkenswerte Zersetzung lagern. Eine jeweils vor dem Reaktionseinsatz vorgenommene Sublimation im Hochvakuum bei 50°C ergab orangefarbene Kristalle vom Schmelzpunkt 82°C .

Natriumtetracarbonylcobaltat(-I) ist eine in reinem Zustand farblose Substanz, die wegen ihrer extremen Luftempfindlichkeit erst unmittelbar vor Durchführung einer Reaktion in einer völlig sauerstofffreien Apparatur durch Reduktion von $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$ mittels Natriumamalgams in ätherischer Lösung in der jeweils benötigten Menge hergestellt wurde. (Dieses Verfahren besitzt gegenüber anderen Darstellungsmethoden [6, 39-42] entscheidende Vorteile:

es steht ein Ausgangsprodukt hoher Reinheit zur Verfügung, das ohne besondere Schutzmaßnahmen an der Luft abgewogen werden kann; außerdem konnte in den meisten Fällen die Umsetzung des Carbonyls mit dem Säurechlorid in dem gleichen Lösungsmittel durchgeführt werden.)

Im Stickstoffgegenstrom wurden 3 ml 1 %iges Natriumamalgam (50 % Überschuß) in den Rundkolben K der in Abb. 4 dargestellten Apparatur eingebracht, die Einwurfbirne B enthielt etwa 2 g (d.h. 4 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$. Nach dem Evakuieren der Apparatur wurden 110 ml Äther in K einkondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde das Carbonylquecksilber eingeworfen und die orangefarbene Lösung 20 bis 50 Minuten lang bis zur völligen Entfärbung gerührt. Durch Drehen der gesamten Apparatur um 180° und Kühlen des mit einem Rotaflor-Hahn versehenen Gefäßes G ließ sich die klare, farblose Lösung von dem überschüssigen Amalgam abtrennen, das durch die Fritte F (Porengröße G 4) zurückgehalten wurde. Eine Bestimmung des Cobalts als Co_3O_4 nach dem Fällen von $[\text{Co}(\text{o-Phenanthrolin})_3][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ und Verglühen bei etwa 800°C [43] zeigte, daß $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ quantitativ gebildet wurde.

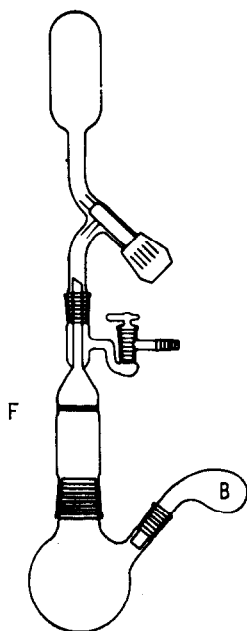


Abb. 4

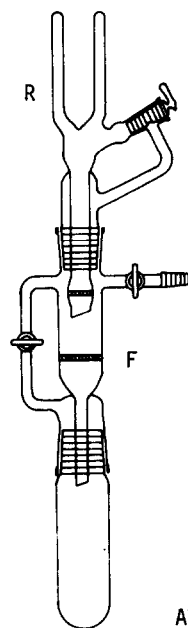


Abb. 5

Abb. 4. Apparatur zur Darstellung von Natriumtetracarbonylcobaltat(-1)

Abb. 5. Apparatur zum Filtrieren und Waschen unter Luftausschluß

Ausführung der UmsetzungenEinwirkung von Chlordifluoracetylchlorid auf Natriumtetracarbonylcobaltat

In Lösungen von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in dem Gefäß G der in Abb. 4 dargestellten Apparatur wurden zunächst äquivalente Mengen von ClCF_2COCl einkondensiert. Bei 0°C entstanden gelbe Lösungen über einem türkisblauen Niederschlag, in dem Co^{2+} , Cl^- und F^- nachgewiesen werden konnten. Der Dampfdruck der Substanzen war so groß, daß (1), (2), (3), (4) und außerdem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und die offensichtlich auch in geringer Menge als Nebenprodukt entstehende Verbindung $\text{CF}_3\text{Co}(\text{CO})_4$ nach Entfernen des Lösungsmittels massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten. Bei den Umsetzungen von ClCF_2COCl mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in den Molverhältnissen 1 : 2 und 1 : 3 färbten sich die Lösungen schon während der Umsetzung durch Bildung von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$ dunkel.

Die Ausbeuten an (2) und (3) wurden durch Bestimmung des Co-Gehaltes nach der Oxidation mit Brom, die Ausbeuten an $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$ durch Auswiegen der umkristallisierten Verbindung ermittelt.

Umsetzung von μ -Difluormethylen- μ -carbonyl-bis(tricarbonylcobalt)(Co-Co) mit Natriumtetracarbonylcobaltat

120 mg (0,32 mmol) $\text{Co}_2(\text{CF}_2)(\text{CO})_7$ wurden in 20 ml Diäthyläther mit 62 mg (0,32 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ bei Raumtemperatur 5 Stunden gerührt. Nach Abziehen des Äthers wurde der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und durch eine 20 cm lange Säule mit Al_2O_3 (neutral) filtriert. Es wurden 106 mg (0,23 mmol) $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CF}$, entsprechend einer Ausbeute von 72 %, isoliert.

Umsetzung von Chlordifluoracetylchlorid mit Natriumtetracarbonylcobaltat und Triphenylphosphin

In der beschriebenen Weise wurde eine Lösung von 8,5 mmol $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 110 ml Diäthyläther hergestellt und zu dieser eine Lösung von 2,33 g (8,9 mmol) Triphenylphosphin in 20 ml Äther zugefügt. Nach dem Einkondensieren von 1,265 g (8,5 mmol) ClCF_2COCl wurde die Lösung unter ständigem Durchmischen mit einem Magnetrührer im Verlauf mehrerer Stunden von -80 auf -30°C erwärmt und nach 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Aus der Lösung fiel allmählich ein gelber Niederschlag aus, freiwerdendes Kohlenmonoxid wurde von Zeit zu Zeit abgepumpt. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur nahm

der Niederschlag unter an der Blasenbildung deutlich ersichtlicher CO-Entwicklung eine olivgrüne Färbung an. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages fielen aus dem eingeeengten orangegelben Filtrat nach Zugabe von n-Heptan und Kühlen auf -80°C gelbe Kristalle aus. Diese wurden auf der Fritte F des mittleren Teils der in Abb. 5 dargestellten Apparatur gesammelt, abgesaugt und nach Aufsetzen des Rückflußkühlers mehrmals mit n-Heptan gewaschen. Es wurden 970 mg (1,87 mmol, 22 % Ausbeute) der Verbindung (6) isoliert. (Gef.: 53,2 % C, 3,38 % H, 11,3 % Co; ber.: 53,3 % C, 2,89 % H, 11,4 % Co.) Die Substanz ist in Äther und Benzol wenig, in Hexan und Heptan nicht löslich und zersetzt sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen nach kurzer Zeit.

DANK

Für die Unterstützung durch Forschungsbeihilfen danken wir dem Verband der Chemischen Industrie.

LITERATUR

- 1 W. Hieber, W. Beck u. E. Lindner, Z. Naturforsch. 16 b, 229 (1961).
- 2 H.D. Kaesz, R.B. King u. F.G.A. Stone, Z. Naturforsch. 15 b, 682 (1960).
- 3 W. Hieber u. E. Lindner, Chem. Ber. 95, 2042 (1962).
- 4 F. Seel u. G.V. Rösenthaller, Z. anorg. allg. Chem. 386, 297 (1971).
- 5 J.B. Wilford, A. Forster u. F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. (1965), 6519.
- 6 W. Hieber, O. Vohler u. G. Braun, Z. Naturforsch. 13 b, 192 (1958).
- 7 D.S. Breslow u. R.F. Heck, Chem. Ind. (London) 1960, 467.
- 8 F. Seel u. G.V. Rösenthaller, Angew. Chem. 82, 182 (1970).
- 9 L.E. Dahl, W.R. Costello u. R.B. King, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5422 (1968).
- 10 K. Edgar, B.F.G. Johnson, J.G. Lewis, J.G. Williams u. J.M. Wilson, J. Chem. Soc. A (1967), 379.
- 11 T. Kruck u. W. Lang, Angew. Chem. 79, 474 (1967).
- 12 G. Bor, Chem. Ber. 96, 2644 (1963).
- 13 G. Schenker, Dissertation, Saarbrücken 1972.
- 14 J.R. Durig u. R.C. Lord, Spectrochim. Acta 19, 769 (1963).
- 15 F. Henschel, Diplomarbeit, Saarbrücken 1974.
- 16 F.A. Cotton u. J.M. Troup, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1974), 800.
- 17 J. Cooke, W.R. Cullen, M. Green u. F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A (1969), 1872.
- 18 F. Seel u. A. Zenner, unveröffentlichte Untersuchungen.

- 19 W.T. Dent, L.A. Duncanson, R.G. Guy, H.W. Reed u. B.L. Shaw, Proc. Chem. Soc. (London) (1961), 169.
- 20 J. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller u. J.M. Wilson, J. Chem. Soc. A. (1966), 1663.
- 21 B.H. Robinson u. W.S. Tham, J. Chem. Soc. A (1968), 1784.
- 22 H. Budzikiewicz, C. Djerassi u. D.H. Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", S. 125, Holden-Day, San Francisco 1965.
- 23 L.J. Bellamy, "Infra-red Spectra of Complex Molecules", S. 329, Meuthen, London 1958.
- 24 R.E. Winters u. R.W. Kiser, J. Phys. Chem. 69, 1618 (1965).
- 25 W. Hieber u. R. Breu, Chem. Ber. 90, 1259 (1957).
- 26 E. Lindner, H. Stich, K. Geibel u. H. Kranz, Chem. Ber. 104, 1524 (1971)
- 27 E. Lindner, Dissertation, TH München 1962.
- 28 F. Calderazzo, K. Noack u. U. Schaerer, J. Organomet. Chem. 6, 265 (1966).
- 29 R.F. Heck u. D.E. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2499 (1962).
- 30 W. Hieber, J. Muschi u. H. Duchatsch, Chem. Ber. 98, 3924 (1965).
- 31 S. Herzog u. J. Dehnert, Z. Chem. 4, 1 (1964).
- 32 G. Thomas, Chemiker-Ztg. 85, 567 (1961).
- 33 A.C. Bond in: D.B. Denny: "Technique and Methods of Organic and Organometallic Chemistry", S. 33, Decker, New York 1969.
- 34 D.F. Shriver, "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", McGraw-Hill, London 1969.
- 35 R.F. Heck u. D.S. Breslow, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4023 (1961).
- 36 H. Keim, Dissertation, Saarbrücken 1974.
- 37 R.N. Haszeldine u. F. Nyman, J. Chem. Soc. (1959), 1084.
- 38 W. Hieber u. V. Teller, Z. anorg. allg. Chem. 249, 43 (1942).
- 39 H. Behrens u. R. Weber, Z. anorg. allg. Chem. 281, 190 (1955).
- 40 W. Hieber, E.O. Fischer u. E. Böckly, Z. anorg. allg. Chem. 269, 308 (1952).
- 41 W.F. Edgell u. J. Lyford, Inorg. Chem. 9, 1932 (1970).
- 42 J.C. Reisch, D.O.S. 1951331 (1969/70).
- 43 W. Hieber u. H. Fraenkel, Ber. Deut. Chem. Ges. 86, 710 (1953).