

ZUR KENNTNIS METALLORGANISCHER TRIFLUORMETHANSULFONYL-KOMPLEXE

EKKEHARD LINDNER, HELMUT WEBER UND GÜNTER VITZTHUM

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Februar 1968)

SUMMARY

From $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ and the organometallic Lewis bases $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{-Fe}(\text{CO})_2]^-$ and $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ the stable, diamagnetic and monomeric trifluoromethanesulfonyl complexes $\text{R}_f\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}_f$ and $\text{R}_f\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$), in which the metals and the perfluoroalkyl groups are linked together by SO_2 -bridges, were obtained for the first time. If one allows $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ to react with the neutral metal carbonyls $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Ni}(\text{CO})_4$, the unstable compounds $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{M}(\text{CO})_4\text{Cl}$ are obtained which lose CO to give the (trifluoromethanesulfonyl)metal chlorides $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$). The structures of these new compounds are discussed on the basis of their IR and electronic spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und den metallorganischen Lewis-Basen $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ gelang erstmals die Darstellung der stabilen, diamagnetischen und monomeren Trifluormethansulfonyl-Komplexe $\text{R}_f\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}_f$ und $\text{R}_f\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3$), in denen die Metalle über eine SO_2 -Brücke an den Perfluoralkylrest gebunden sind. Bei der Einwirkung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ auf die neutralen Metallcarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erhält man die instabilen Verbindungen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{M}(\text{CO})_4\text{Cl}$, welche unter Abgabe von CO in die (Trifluormethansulfonyl)metall-chloride $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) übergehen. Die IR- und Elektronen-spektren dieser neuen Verbindungstypen werden diskutiert.

EINLEITUNG

Mit der Darstellung des tieforangefarbenen, stabilen $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5^{1,2}$ aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und der Lewis-Base $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, gelang uns erstmals die Isolierung eines (Trifluormethansulfonyl)metall-Komplexes. Nachdem sich diese Verbindung in vielfacher, insbesondere spektroskopischer Hinsicht als äußerst interessant erwies, lag es nahe, das Verhalten von perfluorierten Sulfonsäurehalogeniden auch gegenüber anderen metallorganischen Lewis-Basen zu studieren.

1. Umsetzung von CF_3SO_2Cl mit verschiedenen metallorganischen Lewis-Basen

Kondensiert man äquimolare Mengen oder auch einen Überschuß von CF_3SO_2Cl bei -60 bis -80° auf die Tetrahydrofuran-Lösungen von $[Re(CO)_5]^-$, $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ und $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^-$, so werden nach dem Auftauen der Reaktionsmischungen in Ausbeuten von 20–30% die Verbindungen Pentacarbonyl(trifluormethansulfonyl)rhenium, $CF_3SO_2Re(CO)_5$ (braun), π -Cyclopentadienyldicarbonyl(trifluormethansulfonyl)eisen, $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ (ocker) und (Triphenylphosphin)tricarbonyl(trifluormethansulfonyl)kobalt, $CF_3SO_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ (rotbraun) isoliert:



$[Lewis-Base]^- = [Re(CO)_5]^-$, $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]^-$ und $[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]^-$

Die verhältnismäßig stabilen Komplexe sind durchwegs monomer und diamagnetisch, lösen sich leicht in polaren organischen Mitteln wie Tetrahydrofuran (= THF) oder halogenierten Kohlenwasserstoffen, mit Ausnahme des $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ und im Gegensatz zu den *p*-Toluolsulfonyl-Derivaten² des Eisens und Kobalts $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2R]$, $RSO_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$, $R = p-CH_3C_6H_4$] sogar in Diäthyläther und sind unlöslich in unpolaren Solvenzien. Ihr thermisches Verhalten unterscheidet sich grundsätzlich von demjenigen der entsprechenden (Trifluoracetyl)metallcarbonyle³. Während letztere beim Erhitzen unter Luftausschluß einer Decarbonylierung in die (Trifluormethyl)metallcarbonyle unterliegen, wird bei den Sulfonylverbindungen kein SO_2 eliminiert, vielmehr erfolgt unter Abgabe von CO vollkommene Zersetzung. Umgekehrt gelingt es auch nicht in σ -(Trifluormethyl)metallcarbonylen zwischen der betreffenden Methylgruppe und dem Metall in Form einer "insertion reaction" SO_2 einzuschieben, wie dies Wojcicki und Mitarbeiter⁴ bei nicht halogenierten Organometallcarbonylen zeigen konnten.

Aus der Übersicht in Tabelle 1 geht schließlich hervor, daß die Trifluormethan-

TABELLE 1

SCHMELZ- BZW. ZERSETZUNGSPUNKTE ($^\circ C$) VERSCHIEDENER *p*-TOLUOLSULFONYL- UND TRIFLUORMETHANSULFONYL-KOMPLEXE^a

	$Mn(CO)_5$		$Re(CO)_5$		$\pi-C_5H_5Fe(CO)_2$		$Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$	
	RSO_2	R_fSO_2	RSO_2	R_fSO_2	RSO_2	R_fSO_2	RSO_2	R_fSO_2
Schmp.		83°		65°				
Zers.	150°	120°		65°	200°	150°	90°	20°

^a $R = p-CH_3C_6H_4$, $R_f = CF_3$.

sulfonyl- im Vergleich zu den *p*-Toluolsulfonyl-Komplexen auffallend instabiler sind. Eine Begründung für dieses, gegenüber den Acylmetallcarbonylen abweichende Verhalten, erfolgt im IR-spektroskopischen Teil dieser Arbeit.

Bei sämtlichen Reaktionen mit CF_3SO_2Cl entstehen als Hauptprodukte die in Diäthyläther unlöslichen, chlorierten Metallcarbonyle $ClRe(CO)_5$ und $ClCo(CO)_3P(C_6H_5)_3$, letzteres zersetzt sich unmittelbar unter Abgabe von CO. Anderer-

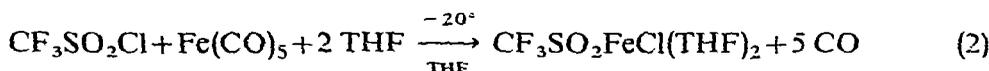
seits ist das $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ in Äther löslich, so daß eine Abtrennung vom $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ gelingt.

Verwendet man an Stelle von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ das leicht zugängliche Trifluormethansulfonsäureanhydrid, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$, so erfolgt bei der Umsetzung mit den Metallat-Anionen $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ und $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]^-$ quantitativ Oxydation zu den entsprechenden dimeren Neutralkomplexen $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ und $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Das Reduktionspotential der Anionen reicht offensichtlich gerade aus, um die eine Hälfte des Anhydridmoleküls zum $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Na}$ zu reduzieren. Im übrigen sind die gleichen Beobachtungen auch schon bei der Reaktion von $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ mit $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ gemacht worden².

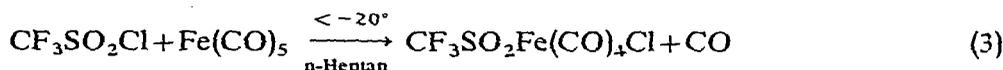
II. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit neutralen ein- und zweikernigen Metall- und π -Cyclopentadienylmetallcarbonylen

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen über das Verhalten von Perfluoralkyljodiden gegenüber Metall- und π -Cyclopentadienylmetallcarbonylen durchgeführt. Im Falle des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhielten Stone und Mitarbeiter⁵ stabile Perfluoralkyltetracarbonyleisen-jodide, $\text{R}_f\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5$ etc.), während sie mit $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiCO}]_2$, π -Cyclopentadienylcarbonylperfluoralkylnickel, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni}(\text{CO})\text{R}_f$, darstellen konnten⁶. In neuerer Zeit haben Bibler und Wojcicki⁴ diese Reaktionen auch auf Alkansulfonylhalogenide ausgedehnt und isolierten im Falle des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ die recht stabilen Alkansulfonyl-Derivate.

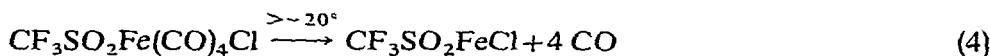
Wir nahmen die Versuche unter neuen Aspekten wieder auf und setzten unterhalb -20° $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sowohl in einem polaren als auch unpolaren organischen Solvens um. In THF erhält man das thermisch stabile, mit zwei Mol THF kristallisierende, gelbe (Trifluormethansulfonyl)eisen-chlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}(\text{THF})_2$.



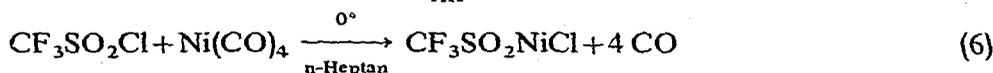
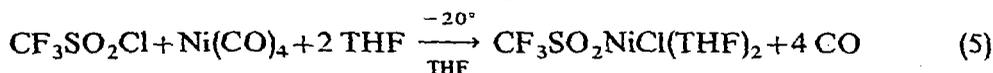
das sein THF auch im Hochvakuum nicht mehr abgibt. Führt man die gleiche Reaktion in einem unpolaren Lösungsmittel, wie n-Heptan, durch, so läßt sich unterhalb -20° ein in H_2O und THF unter Zersetzung lösliches, tiefbraunes Tetracarbonyl-(trifluormethansulfonyl)eisen-chlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$, isolieren,



welches oberhalb -20° schnell in das ockerfarbene, solvatfreie (Trifluormethansulfonyl)eisen-chlorid übergeht:



Ganz analog verhält sich auch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gegenüber $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$; in THF entsteht das hellgelbe (Trifluormethansulfonyl)nickel-chlorid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}(\text{THF})_2$, und in n-Heptan das solvatfreie, cremefarbene $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$:



Zweifellos verläuft zumindest die Reaktion in *n*-Heptan völlig analog der Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ primär über ein instabiles $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Ni}(\text{CO})_4\text{Cl}$, das unter Abgabe von CO unmittelbar in $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$ übergeht. Hinweise hierfür lassen sich IR-spektroskopischen Untersuchungen entnehmen. Frisch bereitete Proben zeigen vier stark kurzweilig verschobene C–O-Absorptionen relativ schwacher Intensität, die nach wenigen Minuten allerdings völlig verschwinden.

TABELLE 2

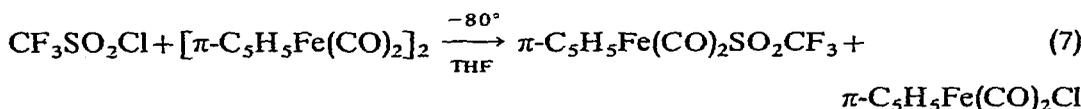
MAGNETISCHE SUSZEPTIBILITÄTEN DER CO-FREIEN TRIFLUORMETHANSULFONYL-KOMPLEXE

Verbindung	Magnetismus (μ_{eff} in BM)	
	Gefunden	Berechnet ^a
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}(\text{THF})_2$	4.9	4.9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$	4.9	4.9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}(\text{THF})_2$	3.29	2.85
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$	2.99	2.85

^a In den berechneten Werten sind die Bahnanteile nicht mit berücksichtigt.

Die CO-freien Eisen- und Nickelverbindungen zeigen in THF keine Leitfähigkeit und weisen einen Paramagnetismus auf, der für "high-spin" Eisen(II)- bzw. Nickel(II)-Komplexe spricht. Die beschriebenen Verbindungen sind außerordentlich hydrolyse- und oxydationsempfindlich, wirken also als starke Reduktionsmittel.

Völlig anders reagiert das zweikernige $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$; bei -80° entsteht in THF gemäß



in ca. 10–20 proz. Ausbeute das schon vorher diskutierte π -Cyclopentadienyldicarbonyl(trifluormethansulfonyl)eisen. Diese Methode ist präparativ insofern einfacher, als man sich die Reduktion des $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ zum $\text{Na}[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ erspart.

III. Infrarotspektren und Bindungsfragen

Die Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen SO_2^- sowie der C–S-Valenzschwingungen der Trifluormethansulfonyl-Komplexe, die in Tabelle 3 einschließlich der SO_2 -Deformationsschwingungen zusammengefaßt sind, liegen gegenüber denjenigen des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ erheblich niedriger, im Vergleich zu den entsprechenden *p*-Toluolsulfonyl-Verbindungen² hingegen etwas höher.

Das starke Absinken der genannten Valenzfrequenzen ist charakteristisch für metallorganische Sulfonylverbindungen und weist auf erhebliche π -Bindungsanteile (d_π - d_π) zwischen den Metall- und Schwefel-Atomen hin. Infolge des elektronenziehenden CF_3 -Restes sind diese im Vergleich zu den *p*-Toluolsulfonyl-Derivaten wesentlich verstärkt.

Nachdem die C–O-Absorptionen der Rhenium-, Eisen- und Kobaltverbindungen bei außerordentlich kurzen Wellen liegen, geht die Lockerung der p_π - d_π -O–S-Bindung

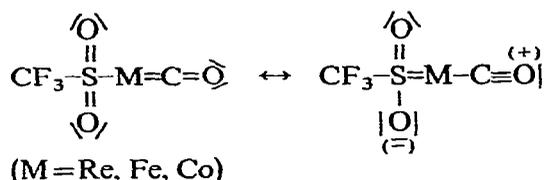
TABELLE 3

IR-ABSORPTIONEN^a VERSCHIEDENER TRIFLUORMETHANSULFONYL-DERIVATE, R_fSO₂X^b (IN CM⁻¹)

Verbindung	$\nu(\text{X-S})$	$\delta(\text{O-S-O})$ (rock.)	$\delta(\text{O-S-O})$ (bend.)	$\nu(\text{C-S})$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$
R _f SO ₂ Cl	620 st	536 ss	572 m-st	765 ss	1128 st 1132 st	1440 st
R _f SO ₂ Re(CO) ₅				752 s	1091 m	1207 m
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}_f$		526 s	575 m	748 s	1070 m	1232 st
R _f SO ₂ Co(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃				751 m	1097 m	1190 st

^a Die Spektren wurden im Bereich von 4000–600 cm⁻¹ in KBr, von 700–200 cm⁻¹ in CH₂Cl₂-Lösung und das CF₃SO₂Cl von 4000–200 cm⁻¹ gasförmig vermessen. ^b X = Halogen, metallorganischer Rest; R_f = CF₃.

Hand in Hand mit einer Verfestigung der C–O-Bindung, was sich durch den Valenzbindungsformalismus veranschaulichen läßt (vergl. auch Tabelle 4):



Die gegenüber den *p*-Toluolsulfonylkomplexen noch kurzwelligere Lage der C–O-Banden in den entsprechenden Trifluormethansulfonylverbindungen hat eine weitere Lockerung der *d*_π–*p*_π-Metall–Kohlenstoff-Bindung zur Folge; damit wird verständlich, weshalb die thermische Stabilität der Perfluoralkan- im Vergleich zu den *p*-Toluolsulfonyl-Derivaten wesentlich geringer ist. Bekanntlich hat man bei den Acylverbindungen³ gerade die umgekehrte Beobachtung gemacht.

TABELLE 4

C–O-, M–C-VALENZ- UND M–C–O-DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN (IN CM⁻¹) METALLORGANISCHER TRIFLUORMETHANSULFONYL-DERIVATE R_fSO₂M^a

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{M-C})$	$\delta(\text{M-C-O})$	Phase
R _f SO ₂ Re(CO) ₅	2003 m (A ₁) 2050 ss (E) 2128 ss (B ₁) 2155 s (A ₁)	(A ₁) 360 m (E) (A ₁)	599 m (E)	Lsg. in CH ₂ Cl ₂
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{R}_f^b$	1987 s 2016 ss (B ₂) 2059 } ss (A ₁) 2076 } 2125 s 2035 ss (B ₂) 2077 ss (A ₁)	(A ₁) (B ₂)	546 s-m	fest in KBr
R _f SO ₂ Co(CO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃	1993 ss (E) 2085 m (A ₁) 2000 ss (E) 2083 s-m (A ₁)	(A ₁) (E)	563 s (E)	fest in KBr Lsg. in CH ₂ Cl ₂

^a R_f = CF₃; M = metallorganischer Rest. ^b Bei Annahme von Lokalsymmetrie C_{2v} für den Fe(CO)₂-Rest.

Das Spektrum des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$ zeigt in Übereinstimmung mit demjenigen des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ ^{2,3} vier charakteristische C–O-Absorptionen (Tabelle 4) der Rassen $2A_1 + B_1 + E$ (pseudo- C_{4v} -Symmetrie). Die langwelligste Bande (A_1) ist auf die zum Schwefel in *trans*-Stellung befindliche CO-Gruppe zurückzuführen, während die an sich verbotene B_1 -Schwingung durch die Anwesenheit des CF_3SO_2 -Liganden, der eine Symmetrierniedrigung bewirkt, aktiv wird.

Erwartungsgemäß zeigen $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ (C_{2v} -Lokalsymmetrie) und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (pseudo- C_{3v} -Lokalsymmetrie) in Lösung je zwei $\nu(\text{C-O})$ -Absorptionen, wobei es sich im ersten Fall um eine symmetrische und asymmetrische, im zweiten dagegen um eine symmetrische und entartete Schwingung ($A_1 + E$) handelt.

Die Anzahl der M–C-Valenzschwingungen sollte in allen Fällen ($M = \text{Re}, \text{Fe}, \text{Co}$) gleich derjenigen der C–O-Absorptionen sein, also $2A_1 + (B_1) + E$ für $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, je eine $\nu_s(\text{Fe-C})$ und $\nu_{as}(\text{Fe-C})$ für $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ und zwei $\nu(\text{Co-C})$ ($A_1 + E$) für $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Soweit sich diese Banden in den einzelnen Spektren eindeutig zuordnen ließen, sind sie in Tabelle 4, einschließlich der M–C–O-Deformationsschwingungen [$4\delta(\text{Re-C-O})$ ($A_1 + 3E$), $3\delta(\text{Fe-C-O})$]

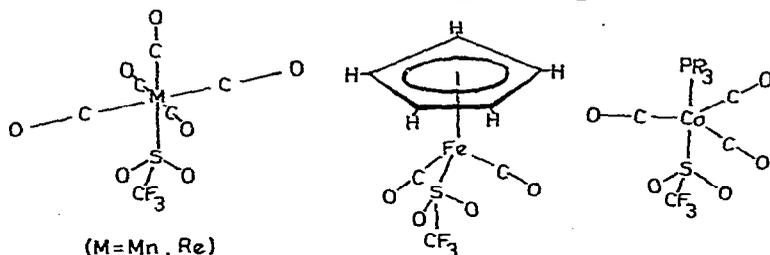


Fig. 1. Strukturmodelle für Trifluormethylsulfonyl-Komplexe des Typs $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$), $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$).

TABELLE 5

ÜBERSICHT DER $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ - UND SUBSTITUENTENABHÄNGIGEN $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -LIGANDENSCHWINGUNGEN IN DEN VERBINDUNGEN $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ UND $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IN CM^{-1} ; BEI ANNAHME VON C_{5v} -LOKALSYMMETRIE FÜR DEN $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ -REST)

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	Zuordnung
		$\nu(\text{C-H}) (A_1)$
3135 } s-m		$\nu(\text{C-H}) (E_1)$
3125 } s-m		$\nu(\text{C-C}) (E_1)$
1429 m		$\nu(\text{C-C}) (A_1)$
1421 s-m		$\delta(\text{C-H}) (E_1)$
1130 (sch)		$\gamma(\text{C-H}) (A_1)$
1016 s		$\gamma(\text{C-H}) (E_1)$
		$\nu(\text{Fe-Ring}) (A_1)$
		$\delta(\text{Fe-Ring}) (E_1)$
		$\nu_3(\text{P-C}_6\text{H}_5)$
		$\gamma(\text{P-C}_6\text{H}_5)$
	475 s-m	$\nu_2(\text{P-C}_6\text{H}_5 + \text{Ring-Def})$
	522 st	$\nu_1(\text{P-C}_6\text{H}_5)$
	546 st	
	691 m-st	

sowie $3\delta(\text{Co}-\text{C}-\text{O}) (A_1 + 2E)$, alle IR-aktiv], aufgeführt. Die in Abbildung 1 wieder-gegebenen Strukturmodelle können damit als gesichert angesehen werden.

Zur vollständigen Charakterisierung der Verbindungen sind in den Tabellen 5 und 6 auch die C_5H_5 - und substituentenabhängigen $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden- bzw. die

TABELLE 6

VERGLEICHENDE ÜBERSICHT DER CF_3 -VALENZ- UND DEFORMATIONSSCHWINGUNGEN VON $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ UND $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (IN CM^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CF}_3)$	$\delta(\text{CF}_3)$	Phase
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Re}(\text{CO})_5$	1122 m 1148 m 1162 s-m		Lsg. in CH_2Cl_2
$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{SO}_2\text{CF}_3$	1163 st 1178 st - 1222 m (sch) 1157 m 1170 (sch) 1191 m	457 s 611 st	fest in KBr Lsg. in CH_2Cl_2
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1123 s 1150 (sch) 1175 st (b) + $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1122 s-m 1156 m 1162 m	475 s-m 625 m	fest in KBr Lsg. in CH_2Cl_2

CF_3 -Valenz- und, soweit möglich, auch die CF_3 -Deformationsschwingungen aufgeführt oder miteinander verglichen.

Das IR-Spektrum des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$ zeigt die für eine *cis*-Konfiguration charakteristischen vier C-O-Absorptionen, die z.Tl. sogar schon im Bereich des freien Kohlenoxids liegen. Die große Instabilität des Tetracarbonyl(trifluormethansulfonyl)-

TABELLE 7

IR-ABSORPTIONSFREQUENZEN VON $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}(\text{THF})_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-NiCl}(\text{THF})_2$ UND $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$ (IN CM^{-1} , FEST/KBR)

Verbindung	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu_s(\text{SO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ + $\nu(\text{CF}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{O})$
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$		1035 m-st	1195 sst	2108 m (sch) 2128 st (sch) 2135 sst 2183 m
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}(\text{THF})_2$	745 ss	1001 sst	1156 st 1192 sst	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}$	756 s	1000 sst	1160 st 1207 sst	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}(\text{THF})_2$	724 s	975 sst	1154 st 1192 sst	
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}$		1037 sst	1167 st 1185 sst	

eisen-chlorids läßt sich also darauf zurückführen, daß praktisch keine Rückgabebindungen mehr vom Metall zum Kohlenstoff vorhanden sind und die σ -Metall-Kohlenstoffbindung zu schwach ist.

In Tabelle 7 sind die sehr langwelligen CF_3 - und SO_2 -Valenzschwingungen der CO-freien (Trifluormethansulfonyl)metall-Komplexe zusammengestellt, desgleichen die C-O-Valenzschwingungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}$.

Zur Strukturaufklärung, insbesondere der mit THF kristallisierenden Verbindungen des Typs $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{MCl}(\text{THF})_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$), eignen sich vor allem die Elektronenspektren.

IV. Elektronenspektren*

Im Reflexionsspektrum des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}(\text{THF})_2$ treten bei 7140 und 11900 cm^{-1} zwei Banden relativ geringer und bei etwa 27000 cm^{-1} eine Bande sehr großer Intensität auf. Führt man mit dem gleichen Komplex eine Extinktionsmessung in THF durch, so sind die Maxima alle kurzweilig verschoben, außerdem spaltet die Bande bei 11900 cm^{-1} in Lösung auf (12200 und 13700 cm^{-1}). Die Extinktionskoeffizienten sind klein ($\epsilon \approx 4$), während die schon erwähnte, intensitätsstarke Bande, die in Lösung bei 27800 cm^{-1} erscheint, einen ϵ -Wert von 53 besitzt. Aus der Lage der Bandenmaxima und ihren niedrigen ϵ -Werten geht hervor, daß das Ni-Atom im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}(\text{THF})_2$ pseudooktaedrisch von 6 Liganden umgeben ist. Welchen Übergängen die einzelnen Banden zuzuordnen sind, geht aus Tabelle 8 hervor.

TABELLE 8

ELEKTRONENÜBERGANGSBANDEN VON $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NiCl}(\text{THF})_2$ (IN CM^{-1})

$\nu_1 = 7140$ (gef.)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	} aus 3F bzw. 3P
$\nu_2 = 11900$ (gef.)	${}^3A_{2g} \rightarrow a^3T_{1g}$	
$\nu_3 = 20830$ (ber.)	${}^3A_{2g} \rightarrow b^3T_{1g}$	

Bei quasioktaedrischer Mikrosymmetrie folgt aus der Übergangsenergie der ersten Bande ein mittlerer Δ -Wert von 7140 cm^{-1} . Da sich der Racah-Parameter B aus den Frequenzen der ersten beiden Banden nach

$$B = \frac{2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2}{15\nu_2 - 27\nu_1}$$

zu 750 cm^{-1} ergibt⁷, läßt sich mit diesem Wert die Lage der dritten Bande berechnen, welche von der intensiven Charge-transfer-Bande bei ≈ 27800 cm^{-1} verdeckt ist. Diese Übergangsenergie (${}^3A_{2g} \rightarrow b^3T_{1g}$) ergibt sich zu 20830 cm^{-1} . Bei den angegebenen Werten von Δ und B handelt es sich um Mittelwerte für die drei verschiedenen Liganden CF_3SO_2 , Cl und THF.

Ganz analoge Verhältnisse liegen beim $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{FeCl}(\text{THF})_2$ vor; auch hier muß eine pseudooktaedrische Anordnung der Liganden CF_3SO_2 , Cl und THF um das Fe-Atom angenommen werden. Dies geht aus der Lage und der geringen Intensität der für ein "high-spin" d^6 -System zu erwartenden einen Bande hervor, die bei 9430 cm^{-1} liegt und dem Übergang ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ entspricht ($\Delta = 9430$ cm^{-1}).

* Herrn Dr. E. König, Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir sehr herzlich für zahlreiche Diskussionen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in N_2 -Atmosphäre oder im Vakuum durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel müssen getrocknet und N_2 -gesättigt sein.

I. Umsetzungen von CF_3SO_2Cl mit verschiedenen metallorganischen Lewis-Basen

Pentacarbonyl(trifluormethansulfonyl)rhenium. 2 g (3.26 mMol) $[Re(CO)_5]_2$ werden in 100 ml THF mit Na/Hg so lange geschüttelt, bis sich die Lösung orangerot gefärbt hat. Man filtriert (G 4) und kondensiert auf die Lösung bei -80° 3 g (17.8 mMol) CF_3SO_2Cl . Nach einiger Zeit scheidet sich ein farbloser Niederschlag von NaCl, CF_3SO_2Na und $ClRe(CO)_5$ ab. Man erwärmt die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur und entfernt nach 1 Std. das THF i. Hochvak. Der Rückstand wird mit Diäthyläther aufgenommen und filtriert (G 4). Diesen Vorgang wiederholt man so lange bis alle Nebenprodukte beseitigt sind. Schließlich engt man das ätherische Filtrat ein und versetzt langsam mit n-Heptan bis alles $CF_3SO_2Re(CO)_5$ ausgefallen ist. Die cremefarbenen Kristalle werden filtriert (G 3) und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 10%. (Gef.: C, 15.86; Re, 41.05; S, 6.63. $C_6F_3O_7ReS$ ber.: C, 15.70; Re, 40.60; S, 6.97%.)

π -Cyclopentadienyldicarbonyl(trifluormethansulfonyl)eisen. 1.5 g (4.2 mMol) $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$, gelöst in 50 ml THF, werden mit überschüssigem Na/Hg reduziert. Auf die Lösung des Reduktionsproduktes kondensiert man bei -80° ca. 3.7 g (22 mMol) CF_3SO_2Cl . Nun entfernt man bei Raumtemperatur das Lösungsmittel i. Vak. und versetzt den Rückstand mit Äther. Schließlich wird filtriert (G 3), der Rückstand mehrmals mit Äther und Wasser gewaschen und die Verbindung i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 14%. (Gef.: C, 30.66; H, 2.05; Fe, 18.39; S, 9.07. $C_8H_5F_3FeO_4S$ ber.: C, 31.01; H, 1.61; Fe, 18.02; S, 10.34%.)

(Triphenylphosphin)tricarbonyl(trifluormethansulfonyl)kobalt. Auf eine Lösung von 2 g (4.67 mMol) $Na[Co(CO)_3P(C_6H_5)_3]$ in 40 ml THF kondensiert man bei -80° ca. 3 g (17.8 mMol) CF_3SO_2Cl . Dabei färbt sich die gelbe Lösung sofort braun. Man entfernt das THF bei -60° i. Hochvak., versetzt mit Diäthyläther und filtriert (G 4) bei -20° von dem abgeschiedenen, als Nebenprodukt anfallenden $CoCl_2$. Diesen Vorgang wiederholt man bis alles $CoCl_2$ entfernt ist. Nach dem Abziehen des Äthers trocknet man das braunrote $CF_3SO_2Co(CO)_3P(C_6H_5)_3$ i. Hochvak. Ausb. 15%. (Gef.: C, 49.01; H, 2.87; Co, 10.73; S, 6.18; Mol.-Gew. in Chloroform, 547. $C_{22}H_{15}CoF_3O_5PS$ ber.: C, 49.07; H, 2.87; Co, 10.73; S, 6.18%; Mol.-Gew., 538.)

II. Umsetzungen von CF_3SO_2Cl mit neutralen ein- und zweikernigen Metall- und π -Cyclopentadienylmetallcarbonylen

Bis(tetrahydrofuran)(trifluormethansulfonyl)eisen-chlorid. Zu einer Lösung von 2.85 g (14.55 mMol) $Fe(CO)_5$ in 50 ml THF gibt man bei -80° ca. 5.25 g (31.18 mMol) CF_3SO_2Cl und erwärmt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur. Dabei setzt eine heftige Reaktion unter CO-Abgabe ein. Nach 2 Stdn. entfernt man das überschüssige CF_3SO_2Cl und engt die THF-Lösung auf ca. 5–10 ml ein. Der Rückstand wird unter Kühlung mit Petroläther aufgenommen wobei sich eine gelbe Verbindung abscheidet, die sich in THF gut, in Äther mäßig, in Petroläther schlecht und in Wasser unter Zersetzung löst. Ausb. 98%. (Gef.: C, 28.25; H, 4.21; Cl, 10.15; Fe, 14.93; S,

8.83. $C_9H_{16}ClF_3FeO_4S$ ber.: C, 29.31; H, 4.34; Cl, 9.65; Fe, 15.21; S, 8.69%.)

Tetracarbonyl(trifluormethansulfonyl)eisen-chlorid. Zu einer Lösung von 2.1 g (10.72 mMol) $Fe(CO)_5$ in 25 ml n-Heptan kondensiert man bei -80° ca. 3.75 g (22.25 mMol) CF_3SO_2Cl . Man erwärmt die Reaktionsmischung bis Gasentwicklung einsetzt und hält die Temperatur zwischen -20 und -30° , wobei ein tiefbraunes Produkt ausfällt. Nach 2 Stdn. zieht man das n-Heptan i. Vak. bei -30° ab und erhält das sehr temperaturempfindliche $CF_3SO_2Fe(CO)_4Cl$, das sich in THF unter Zersetzung löst. Ausb. 80%. (Gef.: Cl, 10.91; Fe, 16.33. $C_5ClF_3FeO_6S$ ber.: Cl, 10.55; Fe, 16.60%.)

(Trifluormethansulfonyl)eisen-chlorid. Läßt man das vorstehend erhaltene $CF_3SO_2Fe(CO)_4Cl$ einige Zeit bei Raumtemperatur stehen, so geht es in das solvatfreie CF_3SO_2FeCl über. (Gef.: C, 5.25; Cl, 15.98; Fe, 24.61; S, 14.41. $CClF_3FeO_2S$ ber.: C, 5.35; Cl, 15.81; Fe, 24.89; S, 14.25%.)

Bis(tetrahydrofuran)(trifluormethansulfonyl)nickel-chlorid. Die Verbindung wird aus 2.65 g (15.52 mMol) $Ni(CO)_4$ und 4.5 g (26.7 mMol) CF_3SO_2Cl erhalten. Ausb. 99%. (Gef.: C, 29.85; H, 4.33; Cl, 9.93; Ni, 16.05; S, 8.87. $C_9H_{16}ClF_3NiO_4S$ ber.: C, 29.11; H, 4.31; Cl, 9.56; Ni, 15.81; S, 8.62%.)

(Trifluormethansulfonyl)nickel-chlorid. Zu einer Lösung von 2.65 g (15.52 mMol) $Ni(CO)_4$ in 50 ml n-Heptan gibt man 4.5 g (26.7 mMol) CF_3SO_2Cl bei -80° . Daraufhin erwärmt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur und läßt es 12 Stdn. stehen. Es scheidet sich eine cremefarbene Verbindung ab, die nach dem Abziehen des n-Heptans i. Vak. bis auf wenige ml filtriert wird (G 3). Ausb. 85%. (Gef.: C, 5.70; Cl, 15.96; Ni, 25.68; S, 14.33. $CClF_3NiO_2S$ ber.: C, 5.30; Cl, 15.67; Ni, 25.93; S, 14.12%.)

π -Cyclopentadienyldicarbonyl(trifluormethansulfonyl)eisen. Auf eine Lösung von 4 g (1.3 mMol) $[\pi-C_5H_5Fe(CO)_2]_2$ in 100 ml Äther kondensiert man bei -30° 6 g (35.7 mMol) CF_3SO_2Cl . Nach 12 Stdn. wird filtriert (G 3), mit Äther und CH_2Cl_2 gewaschen und das CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt. In 11.4 proz. Ausb. erhält man dabei eine gelbe, kristalline Verbindung, die analytisch und nach dem IR-Spektrum als $\pi-C_5H_5Fe(CO)_2SO_2CF_3$ identifiziert wurde. (Gef.: C, 30.66; H, 2.05; Fe, 18.39; S, 9.07. $C_8H_5F_3FeO_4S$ ber.: C, 31.01; H, 1.61; Fe, 18.02; S, 10.34%.)

III. IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7 Gitterspektrographen mit NaCl-Vorzerlegungsprisma aufgenommen. Für den langwelligen Bereich (unter 600 cm^{-1}) diente eine CsJ-Austauschoptik.

IV. Elektronenspektren

Zur Aufnahme der Elektronenspektren wurde ein Beckman DK-2A Spektrophotometer verwendet.

DANK

Herrn Professor Dr.-Ing. H. BEHRENS danken wir sehr herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen und die Überlassung des IR-Gerätes. Der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für die Bereitstellung des Beckman DK-2A Spektrophotometers ebenfalls zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 E. LINDNER UND H. WEBER, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 752; *Angew. Chem., Intern. Ed. Engl.*, 5 (1966) 727.
- 2 E. LINDNER UND H. WEBER, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 1243.
- 3 W. HIEBER, W. BECK UND E. LINDNER, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 229; W. HIEBER UND E. LINDNER, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 2042.
- 4 J. P. BIBLER UND A. WOJCICKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4862 und die dort zit. Lit.
- 5 R. B. KING, S. L. STAFFORD, P. M. TREICHEL UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3604.
- 6 D. W. MCBRIDE, E. DUDEK UND F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1752.
- 7 J. R. PERUMAREDDI, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 908.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 431-441