

PERFLUORMETHYL-ELEMENT-LIGANDEN

XVI *. REAKTIONEN EINKERNIGER $R_nEM(CO)_5$ -KOMPLEXE (M = Mn, Re; E = P, As, S, Se; R = CH₃, CF₃; n = 1, 2)

J. GROBE * und R. RAU

*Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstrasse 4, 6100
 Darmstadt (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. März 1978)

Summary

$R_nEM(CO)_5$ complexes (M = Mn, Re; E = P, As, S, Se; R = CH₃, CF₃; n = 1, 2) undergo cleavage of the E—M bond with HI and HSnMe₃, respectively, yielding HER_n and IM(CO)₅ with HI, R_nESnMe₃ and HM(CO)₅ with HSnMe₃. The donor properties of terminal R_nE ligands have been studied and used in the preparation of the binuclear complexes $[M(CO)_4ER_n]_2$ from $R_nEM(CO)_5$, $MM'(CO)_8LL'$ from $LM(CO)_5$ and $L'M'(CO)_5$ (L, L' = R_nE; M, M' = Mn, Re), and $(CO)_5MoE(CF_3)_2M(CO)_5$ from $Mo(CO)_4$ norborene and $(CF_3)_2EM(CO)_5$ (M = Mn, Re; E = P, As).

Zusammenfassung

$R_nEM(CO)_5$ -Komplexe (M = Mn, Re; E = P, As, S, Se; R = CH₃, CF₃; n = 1, 2) reagieren mit HI bzw. HSnMe₃ unter Spaltung der E—M-Bindung: mit HI entstehen HER_n und IM(CO)₅, mit HSnMe₃, R_nESnMe₃ und HM(CO)₅. Die Donor-Eigenschaften terminaler R_nE-Liganden wurden untersucht und für die Darstellung von Zweikernkomplexen $[M(CO)_4ER_n]_2$ aus $R_nEM(CO)_5$, $MM'(CO)_8LL'$ aus $LM(CO)_5$ und $L'M'(CO)_5$ (L, L' = R_nE; M, M' = Mn, Re) und $(CO)_5MoE(CF_3)_2M(CO)_5$ aus $Mo(CO)_4$ norborene und $(CF_3)_2EM(CO)_5$ (M = Mn, Re; E = P, As) genutzt.

Einleitung

Einkernkomplexe des Typs $R_nEM(CO)_5$ (M = Mn, Re; E = P, As, S, Se; R = CH₃, CF₃; n = 1, 2) sind unter milden Bedingungen durch Spaltung von E_2R_{2n} -

* XV. Mitteilung s. Lit [1].

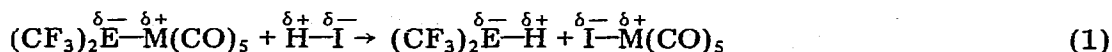
Verbindungen mit $\text{HM}(\text{CO})_5$ zugänglich [2]. Damit ist die Möglichkeit gegeben, ihr reaktives Verhalten näher zu untersuchen und mit anderen R_nEX -Verbindungen (z. B. $\text{R}_n\text{EM}'\text{Me}_3$; $\text{M}' = \text{Si, Ge, Sn}$) zu vergleichen. In dieser Arbeit berichten wir über Reaktionen der E—M-Bindung und der Basezentren E.

Spaltung der M—E-Bindung mit polaren Reaktionspartnern

Zur Untersuchung der Bindungspolarität und -reaktivität wurden Spaltungsreaktionen exemplarisch an den Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{E} = \text{P, As}$) durchgeführt. Als Reaktionspartner wurden HI und HSnMe_3 mit entgegengesetzter X—H-Bindungspolarität ($\text{X} = \text{I, SnMe}_3$) eingesetzt. Die Umsetzungen erfolgten in benzolischer Lösung in abgeschmolzenen Kernresonanzröhrchen, um den Verlauf der Spaltung zeitlich verfolgen zu können.

Spaltungsreaktionen mit HI

Die Spaltungen der Komplexe $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$ mit HI verlaufen nach Gl. 1 und folgen damit den vorgegebenen Bindungspolaritäten.

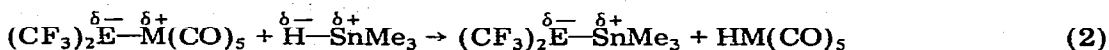


Die für eine vollständige Umsetzung notwendigen Zeiten werden durch die Bindungspartner M und E bestimmt und variieren zwischen 8 Stunden für $(\text{CF}_3)_2\text{PRe}(\text{CO})_5$ und >1000 Stunden für $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$ (s. Tab. 1). Die Re—As-Bindung wird selbst bei 60°C über mehrere Tage von HI nicht nachweisbar angegriffen.

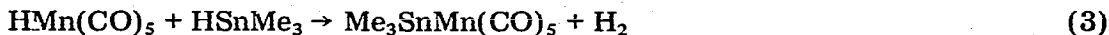
Die Identifizierung der Reaktionsprodukte gelingt durch NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches und IR-spektroskopische Kontrolle des nach Abziehen der flüchtigen Komponenten [Benzol und $(\text{CF}_3)_2\text{EH}$] verbleibenden festen Rückstandes.

Spaltungsreaktionen mit HSnMe_3

Auch bei diesen Reaktionen wird die Spaltungsrichtung durch die Bindungspolarität der Partner bestimmt (Gl. 2).



Für $\text{M} = \text{Mn}$ schliesst sich eine Folgereaktion nach Gl. 3 an [3], bei der $\text{HMn}(\text{CO})_5$ mit HSnMe_3 unter H_2 -Entwicklung in $\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ überführt wird.



Gegenüber HSnMe_3 erweist sich der Komplex $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ als besonders stabil; zur vollständigen Umsetzung sind bei 25°C Reaktionszeiten von 800 Stunden erforderlich. Die Reaktionsprodukte lassen sich durch ihre charakteristischen ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren zweifelsfrei identifizieren. Zum Vergleich ist in die Tab. 1 noch die Umsetzung von $\text{IRe}(\text{CO})_5$ mit HSnMe_3 aufgenommen. Da bei $\text{HRe}(\text{CO})_5$ unter milden Bedingungen die Folgereaktion analog Gl. 3 nicht auftritt, lässt sich die Hydrierung von $\text{IRe}(\text{CO})_5$ mit HSnMe_3 als günstige Synthesemethode für $\text{HRe}(\text{CO})_5$ nutzen. Über eine breitere Anwendung dieses

TABELLE 1

SPALTUNGSREAKTIONEN DER M—E-BINDUNG IN KOMPLEXEN DES TYPUS $(CF_3)_2EM(CO)_5$
(M = Mn, Re; E = P, As) MIT HI bzw. $HSnMe_3$ (Lösungsmittel: Benzol, T 25° C)

Komplex	Reaktionsprodukte		Reaktionszeit (h)	Identifizierung	
	A	B		A	B
<i>Spaltungen mit HI</i>					
$(CF_3)_2PMn(CO)_5$	$IMn(CO)_5$	$HP(CF_3)_2$	30	IR	NMR
$(CF_3)_2AsMn(CO)_5$	$IMn(CO)_5$	$HAs(CF_3)_2$	600	IR	NMR
$(CF_3)_2PRe(CO)_5$	$IRe(CO)_5$	$HP(CF_3)_2$	8	IR	NMR
$(CF_3)_2AsRe(CO)_5$			nach 1000 h keine Reaktion	IR	NMR
<i>Spaltungen mit $HSnMe_3$</i>					
$(CF_3)_2PMn(CO)_5$	$HMn(CO)_5^a$	$(CF_3)_2PSnMe_3$	35	} IR, NMR	
$(CF_3)_2AsMn(CO)_5$	$HMn(CO)_5^a$	$(CF_3)_2AsSnMe_3$	800		
$(CF_3)_2PRe(CO)_5$	$HRe(CO)_5$	$(CF_3)_2PSnMe_3$	6		
$(CF_3)_2AsRe(CO)_5$	$HRe(CO)_5$	$(CF_3)_2AsSnMe_3$	45		
$IRe(CO)_5$	$HRe(CO)_5$	$ISnMe_3$	6		

^a $HMn(CO)_5$ unterliegt der Folgereaktion nach Gl. 3.

Verfahrens zur Darstellung von Metallcarbonylhydriden wird an anderer Stelle berichtet [4].

Die Ergebnisse der Spaltungsreaktionen lassen sich in zwei Reaktivitätsfolgen zusammenfassen, wenn man als Mass für die Reaktivität die für den vollständigen Umsatz erforderlichen Reaktionszeiten wählt.

Für HI als Partner: $(CF_3)_2PRe(CO)_5 > (CF_3)_2PMn(CO)_5 \gg (CF_3)_2AsMn(CO)_5 \gg (CF_3)_2AsRe(CO)_5$.

Für $HSnMe_3$ als Partner: $(CF_3)_2PRe(CO)_5 > (CF_3)_2PMn(CO)_5 > (CF_3)_2AsRe(CO)_5 \gg (CF_3)_2AsMn(CO)_5$.

Die Deutung der beobachteten Reaktivitätsunterschiede setzt eine breitere experimentelle Basis und mechanistische Untersuchungen voraus. Für eine qualitative Interpretation bietet sich das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen nach Pearson und Schwarzenbach an.

Reaktionen des Basezentrums E der Komplexe $R_nEM(CO)_5$

Bildung der Zweikernsysteme $[M(CO)_4ER_n]_2$

Die Bildung der Zweikernkomplexe erfolgt durch Substitution von CO durch die M— ER_n -Gruppe in zwei Stufen nach Gl. 4:

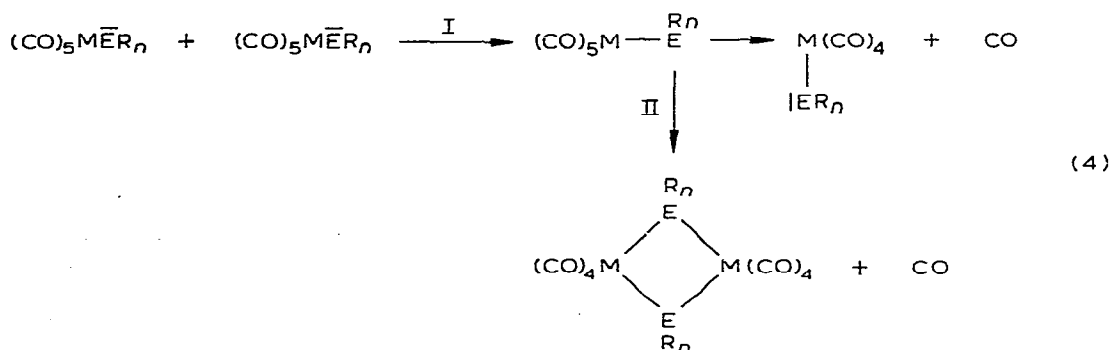


TABELLE 2

REAKTIONSBEDINGUNGEN FÜR DIE BILDUNG DER ZWEIKERNKOMPLEXE
 $[M(CO)_4ER_n]_2$ ($M = Mn, Re$)

R_nE	Reaktionszeit (h)	Temperatur ($^{\circ}C$)	Identifizierung	Lit.
<i>(a) Mangankomplexe: $2 R_nEMn(CO)_5 \rightarrow [Mn(CO)_4ER_n]_2 + 2 CO$</i>				
$(CF_3)_2As$	40	100	IR, NMR, MS	8
$(CF_3)_2P$	6	60	IR, NMR	8, 9
CF_3Se	10	24	IR, NMR, MS	10
CF_3S^a	1	24	IR, NMR	11, 12
CH_3Se^a	0.2	24	IR, NMR, MS	10
CH_3S^a	0.01	24	IR, NMR, MS	13
<i>(b) Rheniumkomplexe: $2 R_nERe(CO)_5 \rightarrow [Re(CO)_4ER_n]_2 + 2 CO$</i>				
$(CF_3)_2As$	200	100	IR, NMR	14
$(CF_3)_2P$	120	100	IR, NMR	14
CF_3Se	3	60	IR, NMR, MS	14
CF_3S	100	24	IR, NMR, MS	12, 14
CH_3Se	48	24	IR, NMR, MS	
CH_3S^a	<2	24	IR, NMR, MS	

^a Diese Einkernkomplexe sind nicht in reiner Form isolierbar; die Bildungsgeschwindigkeit der Zweikernsysteme wurde auf Grund der spektroskopischen Kontrolle des Gesamtverlaufs der Spaltung von E_2R_2 mit $HM(CO)_5$ und der Zweikernbildung abgeschätzt [2].

Die Reaktionen wurden mit dem Ziel durchgeführt, eine qualitative Abstufung der Reaktivität als Funktion der Liganden R_nE und des Zentralatoms M zu ermitteln. Dazu wurden die Komplexe $R_nEM(CO)_5$ in Benzol gelöst und in abgeschmolzenen Kernresonanzröhrchen gerade so hohen Temperaturen ausgesetzt, dass die Bildung der Zweikernverbindungen in vertretbaren Zeiträumen abließ. Der Fortschritt der Reaktion wurde in geeigneten Zeitabständen durch Aufnahme der NMR-Spektren verfolgt.

Die Ergebnisse der Umsetzungen sind in Tab. 2 zusammengefasst. Die Komplexe sind von oben nach unten nach steigender Reaktivität geordnet. Als Funktion von R_nE wird für die Mangan- und Rheniumverbindungen die gleiche Reaktivitätsabstufung gefunden. Dabei zeigen die Manganverbindungen in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren [5–7] eine grössere Tendenz zur Bildung der Zweikernsysteme als die Rheniumkomplexe. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt durch Vergleich der NMR- und IR-Daten mit Literaturangaben (s. Tab. 2).

Bildung von Zweikernkomplexen des Typs

$MM'(CO)_8LL'$ ($M, M' = Mn, Re; L, L' = R_nE$)

Bei der Reaktion zweier verschiedener Einkernsysteme $LM(CO)_5$ und $L'M'(CO)_5$ sind grundsätzlich drei Kombinationen möglich: $M_2(CO)_8L_2$, $M'_2(CO)_8L'_2$ und $MM'(CO)_8LL'$. Auf Grund der im vorstehenden Abschnitt nachgewiesenen Reaktivitätsunterschiede sind in der Regel Substanzgemische zu erwarten. Zusätzlich zu der schon früher beschriebenen Umsetzung von $(CF_3)_2PMn(CO)_5$ mit $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$ [15] wurden folgende Kombinationen untersucht: $(CF_3)_2PMn(CO)_5/CH_3SeRe(CO)_5$, $(CF_3)_2PRe(CO)_5/(CF_3)_2AsMn(CO)_5$, $(CF_3)_2PRe(CO)_5/CF_3SeRe(CO)_5$. Die Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

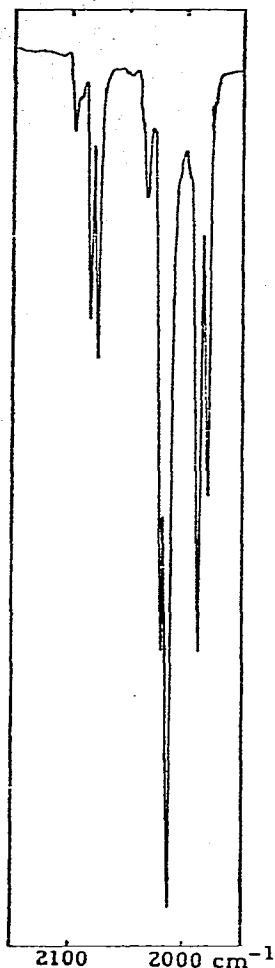


Fig. 1. IR-Spektrum im CO-Valenzbereich des Produktgemisches aus der Umsetzung von $(CF_3)_2PMn(CO)_5$ mit $CH_3SeRe(CO)_5$ (Lösung in Cyclohexan).

1. Die Reaktion von $(CF_3)_2PMn(CO)_5$ mit $CH_3SeRe(CO)_5$ führt innerhalb von 14 Stunden bei $80^\circ C$ zu einem gelbbraunen kristallinen Produktgemisch, dessen IR-Spektrum im CO-Valenzbereich (Fig. 1) nur 8 Absorptionen aufweist. Die Verteilung der Banden auf die verschiedenen Bereiche lässt den Schluss zu, dass im Reaktionsgemisch nur drei Zweikernsysteme in grösserer Menge vorliegen können, wobei die niederfrequenten Banden z. T. zufällig entartet sein müssen. In Tab. 4 sind die beobachteten $\nu(CO)$ mit den Daten der bekannten symmetrischen Zweikernsysteme und den daraus durch Mittelung berechneten Werten der möglichen gemischten Systeme verglichen [16,17]. Als Hauptbestandteile des Produktgemisches kommen danach nur die Komplexe $Mn_2(CO)_8P(CF_3)_2SeCH_3$, $Re_2(CO)_8P(CF_3)_2SeCH_3$ und $MnRe(CO)_8P(CF_3)_2SeCH_3$ in Frage. Diese Folgerung wird bestätigt durch die massenspektrometrische Untersuchung des Gemisches, bei der die Molekül- und Bruchstückionen der in Tab. 3 angegebenen Komplexe eindeutig nachgewiesen wurden. Die Bildung der Verbindungen

(Fortsetzung s. S. 289)

TABELLE 3
BEDINGUNGEN UND PRODUKTE DER REAKTIONEN VON $\text{LM}(\text{CO})_5$ MIT $\text{L}'\text{M}'(\text{CO})_5$

$\text{LM}(\text{CO})_5$	$\text{L}'\text{M}'(\text{CO})_5$	Produkte	Bedingungen		Zusammen- setzung (%)	Identifizierung
			T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)		
$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$	$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$	$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	35 (hv)	50	45	IR, NMR
		$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{As}(\text{CF}_3)_2$				
		$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$				
$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$	$\text{CH}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$	$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	80	14	20	Subl., IR, NMR
		$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCH}_3$				
		$\text{MnRe}(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCH}_3$				
		$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCH}_3$				
		$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$				
$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$	$(\text{CF}_3)_2\text{PRe}(\text{CO})_5$	$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	100	120	10	IR, NMR
		$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$				
		$\text{MnRe}(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$				
		$\text{MnRe}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$				
		$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$				
$(\text{CF}_3)_2\text{PRe}(\text{CO})_5$	$(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$	$\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$	120	0.3	100	IR, NMR, MS

TABELLE 4

VERGLEICH DER $\nu(\text{CO})$ DES PRODUKTGEMISCHES AUS $(\text{CF}_3)_2\text{Pm}(\text{CO})_5$ UND $\text{CH}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$ MIT DEN ABSORPTIONEN MÖGLICHER ZWEIKERNSYSTEME (Angaben in cm^{-1})^a

$\nu(\text{CO})$ Rasse	Gemisch	Mn_2P_2	Mn_2Se_2	Re_2P_2	Re_2Se_2	$\text{Mn}_2\text{PSe } b, c$	$\text{Re}_2\text{PSe } b, c$	$\text{MnReP}_2 b$	$\text{MnReSe}_2 b$	$\text{MnRePSe } b, c$
2097		2092	2063	2111	2086	2078	2098	2101	2074	2087
2083										
2078										
2033		2034	2008	2039	2005	2021	2022	2036	2006	2021
2023		2040	1997	2039	1992	2019	2015	2039	1994	2016
2016										
B_2		1990	1964	2011	1956	1991	1983	2014	1960	1987
1983										

^a Als Symbole für die Zweikernsysteme werden nur die Atome des Brückenvierrings angegeben; z. B. steht MnReP_2 für die Verbindung $\text{MnRe}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$.
^b Daten als Mittelwerte aus den experimentellen $\nu(\text{CO})$ der bekanntesten symmetrischen Zweikernsysteme berechnet. ^c Diese Systeme zeigen gute Übereinstimmung mit den Daten des Gemisches.

TABELLE 6

IR- UND NMR-DATEN DER MÖGLICHEN KOMPLEXE DES TYPES $MM'(CO)_5E(CF_3)_2E'(CF_3)_2$ (M, M' = Mn, Re; E, E' = P, As) UND DES PRODUKTGEMISCHES AUS DER REAKTION VON $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$ MIT $(CF_3)_2PRe(CO)_5$

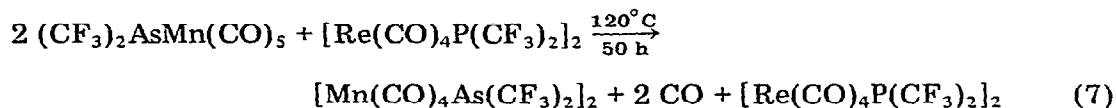
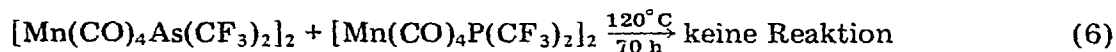
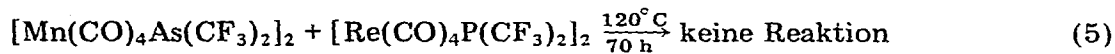
Komplex	$\nu(CO)$ (cm^{-1})		$A_1^{(1)}$		B_2	Φ_F (ppm)		$^2J(^1F)$ (Hz)	Lit.
	$A_1^{(2)}$	B_1	B_1	$A_1^{(1)}$		$P(CF_3)_2$	$As(CF_3)_2$		
Mn_2As_2	2086m	2028ss	2028ss	2033s	2011s		46.2		15
Mn_2AsP	2089m	2032ss	2032ss	2037s	2014s	50.1	35.8	52.4	15
Mn_2P_2	2092m	2034ss	2034ss	2040s	2018s	51.2		53.3	15
$MnReAs_2$	2094m	2034ss	2034ss		2016s		47.9		19
					2009s				
$MnReAsP$	2099m	2034ss	2034ss	2038s	2011s	52.2	47.3	58.4	a
$MnReP_2$	2101m	2036ss	2036ss	2039s	2014s	53.0		59.3	a
Re_2As_2	2109m	2036ss	2036ss		2006s		49.5		14
Re_2AsP	2110m	2037ss	2037ss		2010s	54.0	48.7	64.3	14
Re_2P_2	2111m	2039ss	2039ss		2011s	54.8		65.4	14
					2015s	51.2	46.2	54.0	
Gemisch	2098m	2035ss	2035ss		2009s	52.9	47.7	59.3	
	2091m(sh)					53.1	49.3	59.4	

a Durch Mittelung der Daten geeigneter bekannter Zweлкernsysteme berechnete Werte.

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCH}_3$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCH}_3$ ist nur durch Ligandenaustausch zwischen den Einkernkomplexen zu erklären.

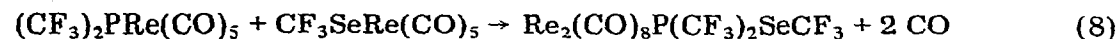
2. Die Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{PRe}(\text{CO})_5$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ in Cyclohexan führt zu einem hellgelben kristallinen Substanzgemisch. Das ^{19}F -Kernresonanzspektrum des Gemisches enthält drei $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ - und drei $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -Signale im Bereich zwischen Φ_{F} 46 und 54 ppm, die sich auf Grund ihrer chemischen Verschiebungen und $^2J(\text{PF})$ -Kopplungskonstanten den in Tab. 3 angegebenen Zweikernkomplexen zuordnen lassen. In Tab. 5 sind die gefundenen IR- und NMR-Daten den Erwartungswerten für die neun möglichen Zweikernsysteme gegenübergestellt. Das IR-Spektrum im CO-Valenzbereich enthält nur fünf Banden, deren Breite im Vergleich zu den Absorptionen von Reinsubstanzen allerdings ebenfalls auf das Vorliegen eines Verbindungsgemisches hinweist. Die $\nu(\text{CO})$ -Werte stimmen am besten mit denen der Komplexe $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{MnRe}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ überein, die nach den Ergebnissen der NMR-Untersuchung die Hauptmenge der Reaktionsmischung ausmachen.

Die Bildung der Produkte $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ und $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$, setzt Ligandenaustausch voraus. Zur Überprüfung der Frage, ob dieser Austausch ausschliesslich zwischen den eingesetzten Einkernkomplexen erfolgt oder nach Bildung der Zweikernverbindungen zwischen diesen bzw. durch Reaktion mit einem einkernigen System, wurden folgende Umsetzungen durchgeführt (Gl. 5–7).



Aus den Ergebnissen der Versuche wird klar, dass der Ligandenaustausch nur zwischen den Einkernkomplexen stattfindet. Dabei sind nach dem Pearson'schen Konzept [18] die Kombinationen $[(\text{CF}_3)_2\text{As}]^-/[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ (weich/weich) und $[(\text{CF}_3)_2\text{P}]^-/[\text{Mn}(\text{CO})_5]^+$ (hart/hart) gegenüber der Ausgangssituation bevorzugt.

3. Die Umsetzung eines äquimolaren Gemisches aus $(\text{CF}_3)_2\text{PRe}(\text{CO})_5$ und $\text{CF}_3\text{SeRe}(\text{CO})_5$ führt bei 120°C nach Gl. 8 ausschliesslich zu dem gemischt verbrückten Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$.



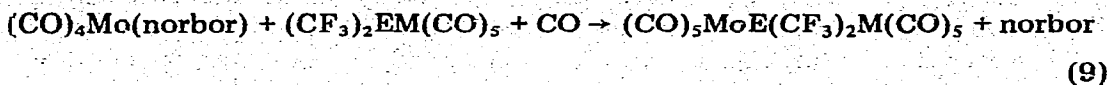
Die Charakterisierung des durch Sublimation gereinigten farblosen Produkts erfolgt durch Vergleich der IR-Absorptionen im CO-Valenzbereich (2107s, 2035s, 2029ss, 1995ss) und der ^{19}F -NMR-Daten ($\Phi_{\text{F}}(\text{SeCF}_3)$ 33.6 ppm; $(\text{CF}_3)_2\text{P}$: Φ_{F}^1 53.6; Φ_{F}^2 54.2 ppm; $^2J(\text{PF})$ 65.4 Hz; $^4J(\text{PF})$ 1.5 Hz) mit Literaturangaben [14].

Umsetzung der Einkernkomplexe $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$ ($M = \text{Mn}, \text{Re}$; mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{norb}$ (norb = Norbornadien)

Zur Überprüfung der Frage, ob die Phosphide bzw. Arsenide $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$

in bekannter Weise [20,21] mit den Norbornadien-Komplexen $M'(CO)_4\text{norbor}$ ($M' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) reagieren, wurden die Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$ mit $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{norbor}$ umgesetzt.

Es bilden sich dabei nicht, wie erwartet, die Dreikernsysteme $(\text{CO})_4\text{Mo}[(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5]_2$, sondern in allen untersuchten Fällen die Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{MoE}(\text{CF}_3)_2\text{M}(\text{CO})_5$. Das für eine Reaktion nach Gleichung 9 erforderliche



CO steht zum Teil aus der als Nebenreaktion ablaufenden Bildung (Gleichung 4) der Zweikernkomplexe $[\text{M}(\text{CO})_4\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ zur Verfügung. Dass daneben auch $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{norbor}$ als CO -Quelle in Frage kommt, ist aus der Tatsache zu schliessen,

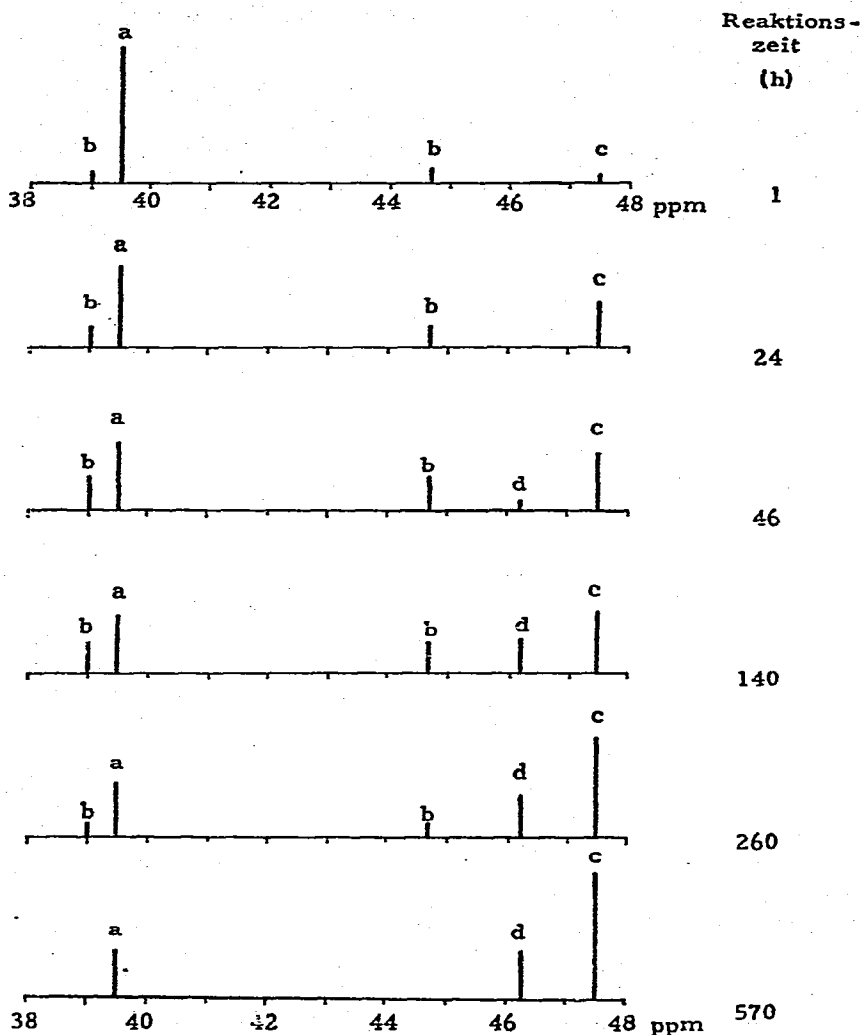
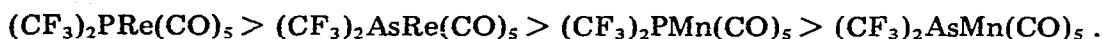


Fig. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ und $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{norbor}$ als Funktion der Zeit (Lösungsmittel: Benzol) (Zuordnung s. Text).

dass die Reaktion nach Gl. 9 bei den $(CF_3)_2ERe(CO)_5$ -Verbindungen rascher abläuft als bei den Mn-Komplexen, obwohl die Bildung der Zweikernsysteme für $M = Re$ ausserordentlich langsam erfolgt. In Übereinstimmung damit fallen die Komplexe $[Re(CO)_4E(CF_3)_2]_2$ in den Reaktionsprodukten nur in Spuren an. Für den Reaktionsverlauf sind vornehmlich sterische Effekte verantwortlich zu machen. Dies wird durch eine Beobachtung von Stelzer und Unger [22] bei der Reaktion von $Mo(CO)_4norbor$ mit den Phosphanen $(CH_3)_2PH$, $(CH_3)_2PCl$, $t-Bu_2PCl$ und $t-BuPCl_2$ bestätigt; lediglich mit $t-Bu_2PCl$ bildet sich der Pentacarbonylkomplex $Mo(CO)_5P(t-Bu)_2Cl$.

Die bei den Umsetzungen nach Gl. 9 entstehenden einfach verbrückten Zweikernverbindungen sind Perfluormethylanaloge der von Ehrl und Vahrenkamp [23,24] sowie von Bick [25] beschriebenen Komplexe $(CO)_5M'E(CH_3)_2M(CO)_5$ ($M' = Cr, Mo, W$; $M = Mn, Re$; $E = P, As$) bzw. $(CO)_5WPH_2Mn(CO)_5$. Für die Reaktivität der $(CF_3)_2EM(CO)_5$ -Verbindungen ergibt sich folgende Abstufung:



Die Isolierung und Identifizierung der neuen Komplexe bereiten generell keine Schwierigkeiten, da sie aus der benzolischen Reaktionslösung in kristalliner Form ausfallen und den üblichen spektroskopischen und analytischen Untersuchungen zugeführt werden können.

Um Aufschluss über den Reaktionsverlauf und mögliche Zwischenprodukte zu erhalten, wurde die Umsetzung von $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$ mit $Mo(CO)_4norbor$ in einem zugeschmolzenen NMR-Rohr zeitlich verfolgt. In Fig. 2 ist die zeitliche Veränderung des ^{19}F -Kernresonanzspektrums als Strichdiagramm wiedergegeben.

Die Resonanzen a, c und d sind den Verbindungen a $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$, Φ_F 39.5 ppm; c $(CO)_5MoAs(CF_3)_2Mn(CO)_5$, Φ_F 47.5 ppm; d $[Mn(CO)_4As(CF_3)_2]_2$, Φ_F 46.2 ppm zuzuordnen. Die Signale b bei 39.0 und 44.7 ppm entsprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit der Zwischenverbindung $(CO)_5MnAs(CF_3)_2 \rightarrow Mn(CO)_4As(CF_3)_2$. Für diese Deutung sprechen folgende Fakten:

1. Die Intensität der beiden Resonanzsignale ist in jedem der Spektren (Fig. 2) gleich. Die Verbindung b enthält also zwei chemisch verschiedene $(CF_3)_2As$ -Gruppen.

2. Für die Zwischenverbindung ist ein Signal für eine terminale $(CF_3)_2As$ -Gruppe in der Nähe von a, ein zweites für eine $(CF_3)_2As$ -Brücke im Bereich von d zu erwarten.

3. Die Signale b tauchen zeitlich vor denen der Zweikernverbindung d auf und verschwinden nach längerer Reaktionszeit ($t > 260$ h) zugunsten von d.

4. Die Resonanzen b finden sich auch in einer Lösung von reinem $(CF_3)_2AsMn(CO)_5$ in geringer Intensität, wenn die benzolische Lösung einige Tage bei Raumtemperatur steht.

5. Im Feldionisations-Massenspektrum des nach Abziehen des Lösungsmittels nach mittleren Reaktionszeiten erhaltenen Produktgemisches tritt neben dem Massenpeak des $[Mn(CO)_4As(CF_3)_2]_2$ auch der des $Mn_2(CO)_9[As(CF_3)_2]_2$ ($M = 788$) auf.

6. Die Literatur enthält Hinweise [6,26] auf die Existenz analoger einfach verbrückter Komplexe $M_2(CO)_9[ER_2]_2$ für $M = Mn$; $E = P, As$; $R = CH_3, C_6H_5$.

Spektroskopische Untersuchungen

Spektroskopische Methoden (IR, NMR, MS) wurden routinemässig bei allen geschilderten Untersuchungen eingesetzt, um den Reaktionsablauf zu kontrollieren und die Reaktionsprodukte zu identifizieren. Bei dem Studium der M—E-Spaltung und der Bildung der Zweikernsysteme waren die Daten der meisten Produkte bekannt, so dass Reaktionskontrolle und Produktcharakterisierung allein auf spektroskopischem Wege erfolgen konnten. Die Diskussion spektroskopischer Daten beschränkt sich deshalb unter dem Aspekt der Ligandeneigenschaften auf die neuen Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{MoE}(\text{CF}_3)_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$).

Fig. 3a gibt als Beispiel das Spektrum des $(\text{CO})_5\text{MoP}(\text{CF}_3)_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ im CO-Valenzbereich wieder. Zur Abschätzung der Ligandeneigenschaften werden in Tab. 6 die IR-Daten analoger Verbindungen zum Vergleich herangezogen.

Aus den Daten lassen sich interessante Informationen über die Qualität der die Metallzentren verbrückenden $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Liganden ableiten. In den Komplexen $(\text{CO})_5\text{MoE}(\text{CF}_3)_2\text{M}(\text{CO})_5$ können die Gruppen $\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $\text{M}(\text{CO})_5$ als Sonden für die Ermittlung der Donor—Akzeptor-Eigenschaften der $(\text{CF}_3)_2\text{E}$ -Brücken genutzt werden. Fig. 3b zeigt ein Liniendiagramm des für diese Systeme gefundenen Bandenmusters im Carbonylbereich (Fig. 3a). Durch Vergleich mit den Spektren der Einkernkomplexe $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$ [1] und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ [26] lässt sich das 6-Linien-Spektrum in zwei Teile für $\text{EM}(\text{CO})_5$ und $\text{EMo}(\text{CO})_5$, beide mit C_{4v} -Lokalsymmetrie, zerlegen.

Der Vergleich des $(\text{CO})_5\text{M}$ -Teilspektrums ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) mit den Daten der Einkernsysteme $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_5$ [1] ergibt, dass durch die Koordination des

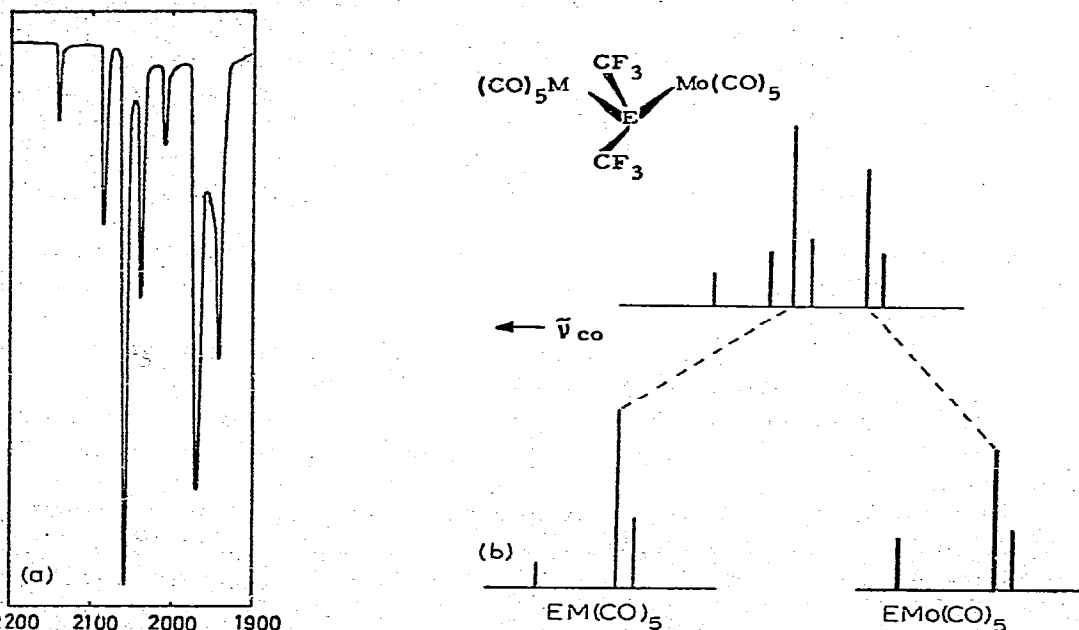


Fig. 3. (a) IR-Spektrum des $(\text{CO})_5\text{MoP}(\text{CF}_3)_2\text{Mn}(\text{CO})_5$ im CO-Valenzbereich; (b) Strichdiagramm des Bandenmusters und Zerlegung in die Teilspektren für $\text{EM}(\text{CO})_5$ und $\text{EMo}(\text{CO})_5$.

TABELLE 6

IR-DATEN (CARBONYLBEREICH) VON KOMPLEXEN DES TYPES $(CO)_5M'(CH_3)_nER_2M(CO)_5$ ($M' = Cr, Mo, W; E = P, As; R = CH_3, CF_3, M = Mn, Re$) und $(CO)_5MoP(CH_3)_n(CF_3)_3-n$ (Angaben in cm^{-1})

Komplex	$M'(CO)_5$					$M(CO)_5$					Lit.
	M'	ER ₂	M	$M'(CO)_5$		E	$\nu^{(1)}$	$M(CO)_5$		$\nu^{(1)}$	
				$\nu^{(2)}$	$\nu^{(1)}$			$\nu^{(2)}$	$\nu^{(1)}$		
Mo	P(CF ₃) ₂	Mn	2007m	2080m	1967ss	1940s	2135m	2054ss	2034s		
Mo	As(CF ₃) ₂	Mn	2004m	2080m	1966ss	1943s	2132m	2051ss	2033s		
Mo	As(CH ₃) ₂	Mn	1979s	2068m	1941ss	(1941)	2118m	2060ss	2037s	23,24	
W	P(CH ₃) ₂	Mn	1980s	2049m	1965ss	1949s	2094m	1988ss	2003s	23,24	
Mo	P(CF ₃) ₂	Re		2065m(sh)	1910ss	1873s	2155m	2048ss	2009s	a	
Mo	As(CF ₃) ₂	Re		2065m(sh)	{ 1923s 1908s	1868s	2154m	2048ss	2014s	a	
Mo	As(CH ₃) ₂	Re	1985s	2063m	1933ss	1931s(sh)	2137s	2035ss	2014s	23,24	
Cr	P(CH ₃) ₂	Re	1979m	2061m	1965ss	1952s	2102s	2002ss	2009s	23,24	
W	P(CH ₃) ₂	Re	1978m	2060m	1962ss	1949s	2100s	1995s	(1995)	23,24	
Mo	P(CH ₃) ₂ CF ₃			2086w	1961ss	1975s				26	
Mo	P(CF ₃) ₂ CH ₃			2094w	1974ss	1994s				26	

a Aufnahme in KBr-Tablette; übrige Spektren in Cyclohexan.

freien Elektronenpaars von E an ein weiteres Übergangsmetall (Mo) alle Banden in nahezu gleichem Umfang nach höheren Frequenzen verschoben werden. Grund dafür dürfte die bei der Koordination auftretende Positivierung des E-Atoms sein, die zu verstärktem Ladungstransfer $E \leftarrow M$ führt.

Der Effekt des $(CF_3)_2EM(CO)_5$ -Liganden auf den $(CO)_5Mo$ -Teil des Zweikernsystems ist aus dem Vergleich mit den Derivaten $Mo(CO)_5P(CF_3)_2CH_3$ und $Mo(CO)_5P(CH_3)_2CF_3$ zu erkennen. Wählt man die Lage der E-Bande als Mass für das Donorvermögen, die Lage der A_{11} -Bande (CO *trans* zu L) als Mass für die π -Akzeptoreigenschaften der Liganden, so erweist sich $(CF_3)_2EM(CO)_5$ als stärkerer Donor als $(CF_3)_2PCH_3$ und als schwächerer π -Akzeptor als $(CH_3)_2PCF_3$. Diese Ergebnisse sprechen für einen beträchtlichen Ladungstransfer vom Mangan bzw. Rhenium zum Molybdän und stehen in Einklang mit Beobachtungen von Dobbie und Mason [27], wonach bei Ersatz einer CF_3 -Gruppe im $P(CF_3)_3$ durch die Gruppierung $Fe(CO)_2-\pi-C_5H_5$ ein erheblicher Anstieg der Basizität des P-Donors zu verzeichnen ist.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft and Feuchtigkeit an einer Standard-Vakuumanlage durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren (1H , ^{19}F) diente ein Varian-T 60 NMR-Spektrometer. Als Lösungsmittel wurde Benzol unter Zusatz von TMS bzw. CCl_3F als innerem Standard verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer Modell 325 der Firma Perkin-Elmer in KBr-Flüssigkeitsküvetten mit 0.105 mm Schichtdicke in Cyclohexan registriert. Zusammensetzung und Molekülgrösse der neuen Verbindungen wurden analytisch (C, H) und spektroskopisch (IR, NMR, MS) gesichert. Die Massenspektren lieferte ein Spektrometer des Typs Varian MAT 311A in Kombination mit dem Datensystem SS 100; Elektronenstossionisation (Elektronenstrom 3 mA, Ionenbeschleunigungsspannung 8 kV, Elektronenbeschleunigungsspannung 70 V), Feldionisation (Ionisierungsspannung 9 kV).

Die Einkernverbindungen $R_nEM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$; $E = P, As, S, Se$; $R = CF_3$; $n = 1, 2$) wurden, wie früher beschrieben [2], dargestellt. $Mo(CO)_4norbor$ ist nach einer Literaturvorschrift [28] zugänglich.

Spaltungsreaktionen: $(CF_3)_2EM(CO)_5 + HI$ bzw. $HSnMe_3$ ($M = Mn, Re, E = P, As$)

Umsetzungen mit HI. Jeweils 0.15 mmol $(CF_3)_2EM(CO)_5$ werden in einem mit Schliff versehenen NMR-Rohr vorgelegt und das Rohr an der HV-Apparatur unter Kühlung mit fl. N_2 evakuiert. Dann werden nacheinander etwa 1 ml Benzol und 0.2 mmol HI einkondensiert. Das NMR-Rohr wird abgeschmolzen und der Reaktionsverlauf bei $25^\circ C$ durch Aufnahme von ^{19}F -Resonanzspektren verfolgt.

Umsetzungen mit $HSnMe_3$. Zu jeweils 0.3 mmol der in einem NMR-Rohr vorgelegten Komplexe $(CF_3)_2EM(CO)_5$ werden mit Hilfe der HV-Apparatur nacheinander etwa 1 ml Benzol und 0.4 mmol $HSnMe_3$ kondensiert. Der Reaktionsverlauf wird 1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert.

Darstellung von Zweikernkomplexen aus einkernigen Systemen

(a) *Symmetrisch verbrückte Komplexe $[M(CO)_4L]_2$ ($L = (CF_3)_2P, (CF_3)_2As$,*

CF_3S , CF_3Se , CH_3S , CH_3Se ; $M = Mn, Re$). Das Syntheseverfahren wird von der Stabilität der Einkernkomplexe bestimmt. Die Systeme $LM(CO)_5$ mit $M = Mn$; $L = CF_3S$, CH_3S und CH_3Se bzw. $M = Re$; $L = CH_3S$ reagieren unmittelbar nach ihrer Bildung — allerdings mit verschiedener Geschwindigkeit — zum Zweikernsystem weiter. Aussagen zur Reaktivität basieren in diesen Fällen auf der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Gesamtreaktion $E_2R_{2n} + HM(CO)_5$, die im ersten Schritt den Einkernkomplex $R_nEM(CO)_5$ und im zweiten Schritt das Zweikernsystem $[(CO)_4MER_n]_2$ liefert. Bei ausreichender Stabilität lassen sich die Einkernverbindungen in Substanz isolieren. Zur Synthese der Zweikernverbindungen wird dann jeweils 1 mmol der entsprechenden $LM(CO)_5$ -Verbindung in einer dickwandigen Ampulle ($V \sim 10$ ml) aus Duranglas unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen in Benzol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Die benzolische Lösung wird nach dem Öffnen der Ampulle unter Reinststickstoff in eine Sublimationsapparatur überführt, das Lösungsmittel abgezogen und die Zweikernverbindung aus dem Rückstand durch Sublimation bei $50^\circ C / 10^{-3}$ Torr gewonnen. In der Mehrzahl der Fälle ist die Ausbeute quantitativ. Die Charakterisierung der Komplexe erfolgt hier auf spektroskopischem Wege, da die Daten der Verbindungen schon aus früheren Untersuchungen bekannt sind [14,16].

(b) *Zweikernkomplexe des Typs $MM'(CO)_8LL'$ [$M, M' = Mn, Re$; $L, L' = (CF_3)_2As, (CF_3)_2P, CF_3Se, CH_3Se$].* Zur Synthese der Verbindungen $MM'(CO)_8LL'$ werden jeweils 0.5 mmol der Partner $LM(CO)_5$ und $L'M'(CO)_5$ in einer abgeschmolzenen Duranampulle ($V \sim 10$ ml) bei den in Tabelle 3 angegebenen Bedingungen miteinander umgesetzt. Nach dem Öffnen der Ampulle wird das Reaktionsgemisch zunächst spektroskopisch (IR, NMR) untersucht, um einen Überblick über die Produktverteilung zu erhalten. Dies ist verhältnismässig leicht möglich, weil die überwiegende Zahl der möglichen Zweikernverbindungen aus anderen Untersuchungen bekannt ist und sich die Daten unbekannter Systeme durch Mittelwertbildung in guter Näherung bestimmen lassen [8,14,16]. Nur bei der Kombination von $(CF_3)_2PRe(CO)_5$ mit $CF_3SeRe(CO)_5$ läuft die Reaktion unter ausschliesslicher Bildung des Zweikernkomplexes $Re_2(CO)_8P(CF_3)_2SeCF_3$ ab. In allen anderen untersuchten Fällen treten Produktgemische auf (s. Tab. 3), deren Fraktionierung in der Regel nicht möglich ist, da die Verbindungen sich in ihrer Flüchtigkeit und Löslichkeit nur wenig unterscheiden.

Umsetzung der Einkernkomplexe $(CF_3)_2EM(CO)_5$ ($M = Mn, Re$; $E = P, As$) mit $Mo(CO)_4norbor$

(a) $(CF_3)_2PMn(CO)_5 + Mo(CO)_4norbor$. In einem mit trockenem Stickstoff gespülten Schlenkgefäss werden 73 mg (0.2 mmol) $(CF_3)_2PMn(CO)_5$ in benzolischer Lösung mit 30 mg (0.1 mmol) $Mo(CO)_4norbor$ umgesetzt. Aus der gelben Lösung beginnen nach 30 min bei Raumtemperatur blassgelbe Kristalle auszufallen. Zur Vervollständigung des Umsatzes lässt man die Lösung 6 Stunden stehen, zieht dann das Lösungsmittel und nicht umgesetztes $(CF_3)_2PMn(CO)_5$ im Vakuum ab und unterwirft den Rückstand einer Sublimation im Temperatur-

gefälle (60°C/25°C) bei 10⁻³ Torr. (CO)₅MoP(CF₃)₂Mn(CO)₅ fällt in orange-gelben Kristallen an (Fp. 96°C). Ausbeute: 55 mg (91% d. Th.); *M* 602 (*M*⁺ für ⁹⁸Mo). (Gef.: C, 23.85; H, 0.2. Ber.: C, 24.02; H, 0.0%) IR: 2135m, 2080m, 2054ss, 2034s, 2007m, 1967ss, 1940s (ν(CO)); 1168ss 1108ss(br), 1084ss(br) (ν(CF₃)); 650s, 638s, 607m, 583m (ν(MC), δ(MCO)) cm⁻¹.

(b) (CF₃)₂AsMn(CO)₅ + Mo(CO)₄norbör. Wie unter a werden 81 mg (0.2 mmol) (CF₃)₂AsMn(CO)₅ und 30 mg (0.1 mmol) Mo(CO)₄norbör in Benzol bei Raumtemperatur miteinander umgesetzt. Nach 40 Tagen wird das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand einer fraktionierten Sublimation (60°C/25°C/10⁻³ Torr) unterworfen. Als Produkte werden [Mn(CO)₄As(CF₃)₂]₂ und (CO)₅MoAs(CF₃)₂Mn(CO)₅ erhalten. Der neue Komplex fällt in orangefarbenen Kristallen an (Fp. 110°C). Ausbeute: 49 mg (80% d. Th.), *M* 646 (*M*⁺ für ⁹⁸Mo). (Gef.: C, 22.20; H, 0.17. Ber.: C, 22.38; H, 0.0%.) NMR: Φ_F 47.5 ppm. IR: 2132m, 2080m, 2051ss, 2033s, 2004m, 1966ss, 1943s (ν(CO)); 1154ss, 1092ss, 1030s (ν(CF₃)); 652s, 638s, 608m, 582m (ν(MC), δ(MCO)) cm⁻¹.

(c) (CF₃)₂Pre(CO)₅ + Mo(CO)₄norbör. 100 mg (0.2 mmol) (CF₃)₂Pre(CO)₅ und 30 mg (0.1 mmol) Mo(CO)₄norbör werden in Benzol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Aus der hellgelben Lösung scheiden sich im Verlauf von 30 min blassgelbe Blättchen ab. Man lässt das Gemisch zur Vervollständigung der Umsetzung noch 24 Stunden stehen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht zweimal mit Cyclohexan nach. Die Löslichkeit in Cyclohexan ist so gering, dass das IR-Spektrum in einer KBr-Matrix registriert werden musste. Ausbeute: 60 mg (82% d. Th.); *M* 732 (*M*⁺ für ⁹⁸Mo und ¹⁸⁵Re). (Gef.: C, 19.59; H, 0.14. Ber.: C, 19.71; H, 0.0%.) IR: 2155m, 2065m(sh), 2048ss, 2009s, 191 1910ss, 1873s (ν(CO)); 1163ss, 1110s(br) (ν(CF₃)); 614m, 600m, 587s(sh), 580s (ν(MC), δ(MCO)) cm⁻¹.

(d) (CF₃)₂AsRe(CO)₅ + Mo(CO)₄norbör: Aus (CF₃)₂AsRe(CO)₅ (108 mg; 0.2 mmol) und Mo(CO)₄norbör (30 mg; 0.1 mmol) bilden sich in Benzol bei Raumtemperatur innerhalb 1 Stunde hellgelbe blättchenförmige Kristalle der Zweikernverbindung (CO)₅MoAs(CF₃)₂Re(CO)₅. Man lässt die Mischung 24 Stunden stehen, filtriert ab und wäscht den Niederschlag zweimal mit Cyclohexan. Ausbeute: 68 mg (89% d. Th.); *M* 776 (*M*⁺ für ⁹⁸Mo und ¹⁸⁵Re). Gef.: C, 18.38; H, 0.13. Ber.: C, 18.59; H, 0.0%.) IR: 2154m, 2065m(sh), 2048ss, 2014s, 1923s, 1908s, 1868s (ν(CO)); 1150ss, 1098s (ν(CF₃)); 615m, 600s, 585s(sh), 580s (ν(MC), δ(MCO)) cm⁻¹.

Dank

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

Literatur

- 1 J. Grobe und R. Rau, J. Fluorine Chem., 11 (1978) 291.
- 2 J. Grobe und R. Rau, J. Fluorine Chem., 11 (1978) 265.
- 3 S.A.R. Knox und F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1970) 3147.
- 4 J. Grobe, H. Dickescheid und R. Rau, in Vorbereitung.
- 5 M.A. El Sayed und H.D. Kaesz, J. Mol. Spectrosc., 9 (1962) 310.

- 6 R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 823.
- 7 D.A. Brown und W.J. Chambers, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2083.
- 8 J. Grobe und N. Sheppard, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 901.
- 9 J. Grobe und H. Stierand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 99.
- 10 N. Welcman und I. Rot, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7515.
- 11 J. Grobe und F. Kober, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 191.
- 12 R.B. King und N. Welcman, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2540.
- 13 P.M. Treichel, J.H. Morris und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc.*, (1963) 720.
- 14 J. Grobe und W. Mohr, *J. Fluorine Chem.*, 8 (1976) 145.
- 15 J. Grobe und R. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 414 (1975) 19.
- 16 J. Grobe und W. Mohr, *J. Fluorine Chem.*, 8 (1976) 341.
- 17 J. Grobe, J.E. Helgerud und H. Stierand, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 371 (1969) 123.
- 18 R.G. Pearson, *Science*, 151 (1966) 172.
- 19 W. Mohr, Dissertation, TH Darmstadt, 1976.
- 20 J. Apel, Dissertation, TH Darmstadt, 1977.
- 21 W. Strohmeier, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 10 (1968) 306.
- 22 O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1246.
- 23 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3261.
- 24 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1486.
- 25 M. Bick, Dissertation, TH Darmstadt, 1976.
- 26 J. Apel und J. Grobe, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 27 R.C. Dobbie und P.R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 189.
- 28 R. Petit, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 1266.