

PERFLUOROMETHYL—ELEMENT-LIGANDEN

XX *. BILDUNG VON HETERONUCLEAREN ZWEIKERNKOMPLEXEN DES TYPES $MM'(CO)_nXY$ ($M = Mn$; $M' = Re, Co$)

G. BEYSEL, J. GROBE * und W. MOHR

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

(Eingegangen den 16. November 1978)

Summary

The reactions of $MnRe(CO)_{10}$ with $As_2(CF_3)_4$ and $MnCo(CO)_9$ with $P_2(CF_3)_4$, $As_2(CF_3)_4$, $S_2(CF_3)_2$, $Se_2(CF_3)_2$, $(CF_3)_2EI$ ($E = P, As$), $(CF_3)_2AsH$, $(CF_3)_2AsE'CF_3$ ($E' = S, Se$), $(CF_3)_2PSeCF_3$, Me_2AsI and $(CF_3)_2PPMe_2$, respectively, have been studied under various conditions. Besides already known mono- and binuclear compounds the heteronuclear complexes $MnRe(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$ and $MnCo(CO)_7[E(CF_3)_2]_2$ ($E = P, As$) are formed. The reactions proceed via cleavage of the $M-M'$ bond and formation of the mononuclear species $Mn(CO)_5X$ and $M'(CO)_nY$ ($M' = Re, n = 5$; $M' = Co, n = 4$).

Zusammenfassung

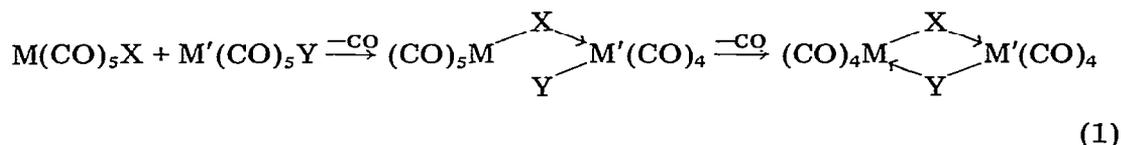
Die Umsetzungen von $MnRe(CO)_{10}$ mit $As_2(CF_3)_4$ und $MnCo(CO)_9$ mit $P_2(CF_3)_4$, $As_2(CF_3)_4$, $S_2(CF_3)_2$, $Se_2(CF_3)_2$, $(CF_3)_2EI$ ($E = P, As$), $(CF_3)_2AsH$, $(CF_3)_2AsE'CF_3$ ($E' = S, Se$), $(CF_3)_2PSeCF_3$, Me_2AsI bzw. $(CF_3)_2PPMe_2$ werden unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Neben schon bekannten Ein- und Zweikernverbindungen lassen sich die heteronuclearen Komplexe $MnRe(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$ und $MnCo(CO)_7[E(CF_3)_2]_2$ ($E = P, As$) darstellen. Bei den Reaktionen werden unter Spaltung der $M-M'$ -Bindung generell die einkernigen Zwischenstufen $Mn(CO)_5X$ und $M'(CO)_nY$ ($M' = Re, n = 5$; $M' = Co, n = 4$) durchlaufen.

Einleitung

Die Umsetzungen von $Mn_2(CO)_{10}$ [2] bzw. $Re_2(CO)_{10}$ [3] mit "Pseudohalogenen" des Typs $XY = (CF_3)_2EZ$ ($E = P, As$; $Z = Hal, SCF_3, SeCF_3, E(CF_3)_2$)

* XIX. Mitteilung s. Lit. 1.

führen, wie wir in früheren Mitteilungen zeigen konnten, in hoher Ausbeute zu gemischt verbrückten Zweikernkomplexen der Zusammensetzung $M_2(CO)_8XY$ ($M = Mn, Re$). Für das Studium der Bindungsverhältnisse im M_2XY -Vierring als Funktion der Variablen M, X und Y war unter anderem die Synthese von heteronuclearen Systemen des Typs $MM'(CO)_nXY$ ($M \neq M'$) von Interesse. Solche Verbindungen mit Brückensystemen aus vier verschiedenen Ringgliedern wurden bisher nur bei der Umsetzung von Einkernkomplexen $M(CO)_5X$ mit $M'(CO)_5Y$ [4] erhalten. Allerdings führt dieses Verfahren in der Regel zu einem Gemisch, das ausser der gewünschten Verbindung auch die beiden symmetrischen Kombinationen $M_2(CO)_8X_2$ und $M'_2(CO)_8Y_2$ enthält. Noch komplizierter wird das Produktgemisch, wenn bei den zur Reaktion erforderlichen Temperaturen die terminalen Gruppen X und Y partiell gegeneinander ausgetauscht werden. Im Prinzip sind dann neun verschiedene Verbindungen möglich, die aber nicht alle entstehen, weil die Bildung der Zweikernkomplexe nicht für alle Kombinationen gleich günstig ist. Die Reaktion nach Gl. 1 wird im wesentlichen durch zwei Effekte bestimmt: (a) Das relative Donorvermögen der Liganden X und Y , und (b) die relative π -Akzeptorfähigkeit und Elektronegativität von X und Y in den vorliegenden Einkernkomplexen.

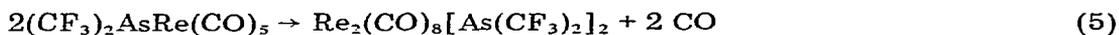
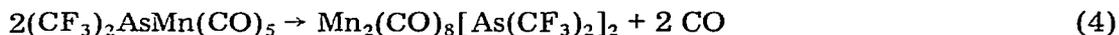
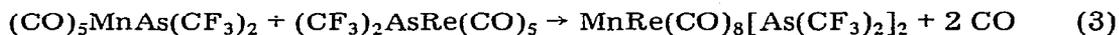


Die Gültigkeit dieses aus den bisherigen Untersuchungen folgenden Synthesepinzips wird zu Zeit systematisch an geeigneten Kombinationen von Einkernkomplexen überprüft.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen von $MnRe(CO)_{10}$ (mit W. Mohr) bzw. $MnCo(CO)_9$ (mit G. Beysel) mit $(CF_3)_2EX$ -Verbindungen.

Umsetzung von $MnRe(CO)_{10}$ mit $As_2(CF_3)_4$

Setzt man für diese Reaktion den gleichen Verlauf wie bei der Umsetzung der homonuclearen $M_2(CO)_{10}$ -Verbindungen ($M = Mn, Re$) voraus, so ist entweder gemäss Gl. 2 die ausschliessliche Bildung von $MnRe(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$ oder nach den Gl. 3–5 die Bildung eines Gemisches aus drei Produkten $Mn_2As_2^*$, Re_2As_2 und $MnReAs_2$ zu erwarten.



Die Untersuchung des bei 160–190°C im Bombenrohr gebildeten Reaktionsproduktes bestätigt das Vorliegen der drei genannten Zweikernkomplexe und

* Abgekürzte Schreibweise für $Mn_2(CO)_8[As(CF_3)_2]_2$; analog Re_2As_2 und $MnReAs_2$.

damit die schon durch andere Arbeiten [5,6] nachgewiesene zwischenzeitliche Bildung der Einkernverbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsRe}(\text{CO})_5$.

Das bei der Sublimation im Hochvakuum anfallende Kristallgemisch enthält die Komplexe Mn_2As_2 , Re_2As_2 und MnReAs_2 im Molverhältnis 1/2/2. Die Auftrennung des Gemisches ist selbst durch fraktionierte Sublimation im Temperaturgefälle nicht möglich. Seine Zusammensetzung und die Identität der Verbindungen werden durch ^{19}F -NMR, IR und massenspektrometrische Untersuchungen gesichert. Ausser den beiden symmetrischen Komplexen, die durch Vergleich der Spektren mit den Daten authentischer Proben nachgewiesen werden, liegt nach Aussage des Massenspektrums nur die Zweikernverbindung MnReAs_2 vor. Ihre NMR- und IR-Daten stimmen mit dem arithmetischen Mittel der für die beiden symmetrischen Systeme gefundenen Werte gut überein (s. Tab. 3).

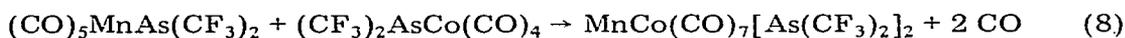
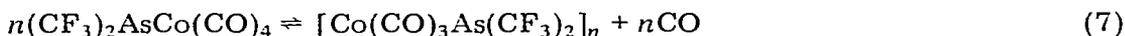
Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_n\text{EX}$ -Verbindungen

1. Die Reaktion mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$

In Pentan als Lösungsmittel führt diese Reaktion, wie wir kürzlich zeigen konnten [7], schon bei Raumtemperatur zu $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ und der polymeren Kobaltverbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$, deren Bildung über die Zwischenstufe $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$ zu formulieren ist. Da sich bei hohem CO-Druck ein Gleichgewicht zwischen dem Feststoff und dem löslichen Einkernkomplex ausbildet, ist bei erhöhter Temperatur mit Folgereaktionen der Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$ zu rechnen. Ausgehend von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ und $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ entsteht auch bei 100°C aus der orangeroten Ausgangslösung unter Ausfällung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$ zunächst die gelbe Lösung der Manganverbindung $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$, deren Farbe allerdings im Laufe von vier Tagen nach rotviolett umschlägt. Dabei geht gleichzeitig der grösste Teil des Feststoffes wieder in Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation wird der Zweikernkomplex $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ in wachsartigen rotvioletten Kristallen erhalten.

Das IR-Spektrum zeigt im CO-Valenzbereich sieben Banden (Fig. 1); im ^{19}F -NMR-Spektrum ergibt sich ein Singulett bei 49.3 ppm für die beiden $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppen und im Massenspektrum wird der Molekülpeak (M 736) und das für Metallcarbonylderivate typische Abbaumuster der sukzessiven Eliminierung von CO beobachtet.

Der Verlauf der Reaktion von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ bei höherer Temperatur lässt sich auf Grund der experimentellen Befunde durch die Gl. 6–8 wiedergeben.



Die nach Abschluss der Umsetzung ermittelte CO-Menge von 2.25 mmol je mmol $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ (erwartet 2.0 mmol) steht mit dieser Beschreibung ebenso in Einklang wie die Ergebnisse einer NMR-spektroskopisch verfolgten Reaktion. Bei der Umsetzung im NMR-Rohr werden zu Beginn nur die Signale der beiden

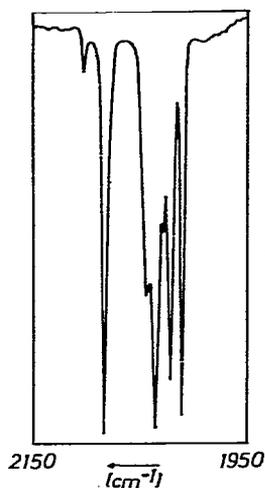


Fig. 1. IR-Spektrum von $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ im CO-Valenzbereich; Lösungsmittel: Cyclohexan.

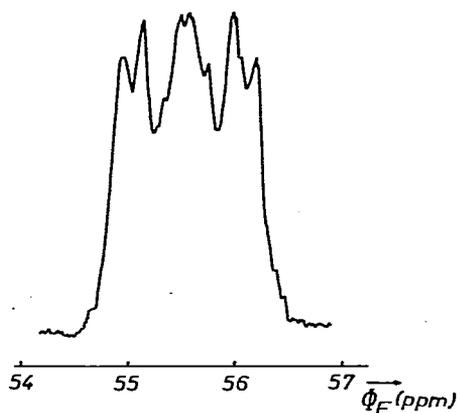


Fig. 2. ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$.

Einkernkomplexe $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$ beobachtet. Ihre Intensität nimmt im Laufe der Zeit ab, während parallel dazu das Signal der Zweikernverbindung $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ stärker wird.

2. Die Reaktion mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$

Die Umsetzung von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ in Pentan als Lösungsmittel führt bei 90°C im Bombenrohr innerhalb von 20 Stunden unter Freisetzung von 1.9 mmol CO gemäss Gl. 9 in 90%iger Ausbeute zu dem orangefarbenen Zweikernkomplex $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$. Daneben fällt ein gelber unlöslicher Feststoff an, der bisher nicht näher untersucht wurde. Die neue Verbindung zeigt im CO-Valenzbereich des IR-Spektrums das gleiche Bandenmuster wie die analoge Arsen-Verbindung und wird zusätzlich massenspektrometrisch und analytisch charakterisiert.



Komplizierter stellen sich die Verhältnisse im ^{19}F -NMR-Spektrum dar (Fig. 2). Wie bei der symmetrischen Zweikernverbindung $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ liegt ein Spektrum höherer Ordnung vom Typ $X_6AA'X'_6$ oder $X_3X'_3AA'X''_3X'''_3$ vor, das durch starke Kopplung der beiden P-Atome bedingt ist. Wegen der Breite der Signale ist die Ableitung der Kopplungskonstanten nicht möglich.

3. Die Reaktion mit $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ bzw. $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$

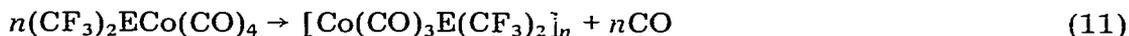
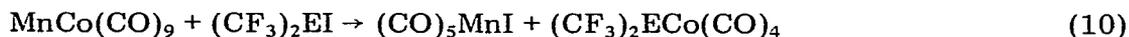
Die Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $\text{E}'_2(\text{CF}_3)_2$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$) führen bei Raumtemperatur unter Abscheidung unlöslicher Feststoffe zur Bildung der beiden löslichen Manganverbindungen $\text{CF}_3\text{E}'\text{Mn}(\text{CO})_5$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{E}'\text{CF}_3)_2$. Im Produktgemisch der Umsetzung mit $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ zeigen zusätzliche ^{19}F -Signale weitere lösliche CF_3Se -Verbindungen an. Da sich die stöchiometrisch eingesetzten $\text{E}'_2(\text{CF}_3)_2$ -Komponenten bei 20°C nicht völlig umsetzen, wird die

Temperatur auf 90°C (E' = S; 15 h) bzw. 110°C (E' = Se, 2 h) gesteigert. In den löslichen Anteilen liegen auch danach für E' = S nur die beiden Mangankomplexe $\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ vor, für E' = Se tritt ausser den analogen Selenverbindungen eine weitere Komponente auf, die aber bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zerfällt. Es ist daher zu vermuten, dass sie nur unter ausreichendem CO-Druck existiert. Bei beiden Umsetzungen kommt es zu unerwünschten Folgereaktionen, die im Fall der Schwefelverbindung vornehmlich die Kobaltkomponente, im Fall der Selenverbindung aber offenbar auch einen Teil der Manganverbindung betreffen. Die unlöslichen, nichtflüchtigen Anteile machen nämlich etwa 50 bzw. 80% der Ausgangsverbindungen aus.

Aus der Bildung der Mangankomplexe $\text{CF}_3\text{E}'\text{Mn}(\text{CO})_5$ ist zu schliessen, dass der erste Reaktionsschritt auch hier in der Spaltung der Mn—Co-Bindung analog zu Gl. 6 besteht. Die Kobaltverbindungen $\text{CF}_3\text{E}'\text{Co}(\text{CO})_4$ sind selbst spektroskopisch nicht nachweisbar, weil sie unter Abspaltung von CO und Bildung von Feststoffen rasch zerfallen. Sie ähneln damit den Halogenverbindungen $\text{Co}(\text{CO})_4\text{X}$ (X = Cl, Br) [8]. Die Einkernkomplexe $\text{CF}_3\text{E}'\text{Mn}(\text{CO})_5$ wandeln sich in bekannter Weise [4,9,10] in die Zweikernsysteme $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{E}'\text{CF}_3)_2$ um.

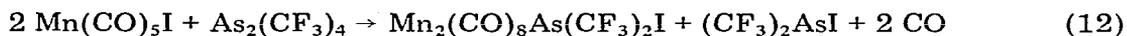
4. Die Reaktionen mit $(\text{CF}_3)_2\text{EI}$ (E = P, As)

Die Verbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{PI}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$ zeigen in ihren Reaktionen mit $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ ähnliches Verhalten. Schon bei 20°C wird innerhalb von 24 Stunden die vollständige Spaltung der Mn—Co-Bindung gemäss Gl. 10 erzielt. Die dabei im ersten Schritt gebildeten Einkernkomplexe $(\text{CF}_3)_2\text{ECo}(\text{CO})_4$ sind nicht stabil und setzen sich in für E = P bzw. As typischen Folgereaktionen zu $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ - $[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$ um [7,11].



(E = P, n = 2; E = As, n sehr gross)

Die bei Erhöhung der Temperatur auf 90°C (E = P) bzw. 110°C (E = As) beobachteten Folgereaktionen führen für E = P zur Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{PI}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{I}$, für E = As zu $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$. Der Nachweis des Diarsans ermöglicht eine einfache Erklärung für das Auftreten des Zweikernkomplexes $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ gemäss Gl. 12 [5].

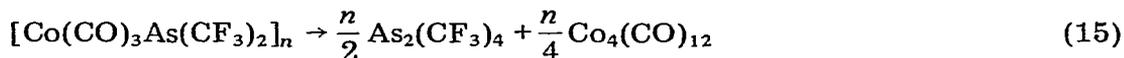


Die Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{PI}$ für E = P kann als Hinweis auf einen analogen Reaktionsverlauf gewertet werden, doch sind die Reaktionsfolgen 13 und 14 als Alternativen nicht ganz auszuschliessen.



Der Ursprung der für die Folgereaktion 12 erforderlichen $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ -Verbindungen kann zur Zeit nur Gegenstand von Vermutungen sein. Im Fall der Arsenverbindungen wird parallel zur Bildung von $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ der Vierkernkomplex $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

beobachtet, so dass als Reaktionsweg die Thermolyse nach Gl. 15 in Betracht kommt:

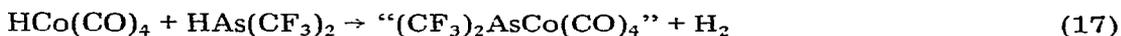
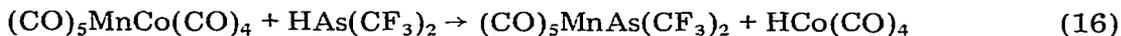


Werden die Reaktionsgemische schliesslich mehrere Tage lang auf 110°C (E = P) bzw. 100°C (E = As) erhitzt, so bildet sich in beiden Fällen die heteronucleare Verbindung $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ (E = P, As) in beträchtlicher Ausbeute (50–75%). Für die Entstehung dieser Komplexe ist nach allen vorliegenden Kenntnissen die Rückbildung der Einkernsysteme $(\text{CF}_3)_2\text{EMn}(\text{CO})_5$ und $(\text{CF}_3)_2\text{-ECo}(\text{CO})_4$ aus den Zweikernkomplexen bzw. den Polymeren unter Einwirkung von CO zu fordern. Dass Folgereaktionen zwischen den Primärprodukten der Umsetzung für die Bildung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ und $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ verantwortlich sind, lässt sich durch gesonderte Experimente nachweisen (s. unten!).

Besondere Beachtung verdient die für $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ beobachtete Zerfallsreaktion oberhalb 130°C. Unter Eliminierung von " $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_3$ ", das polymer anfällt, entsteht der Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$. Ähnliche, unter Abspaltung von " $\text{Me}_2\text{AsCo}(\text{CO})_3$ " verlaufende Umsetzungen wurden kürzlich von Vahrenkamp [12] nachgewiesen und zu interessanten Synthesen verwendet.

5. Die Reaktion mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$

Die Reaktion von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$ erfolgt erst bei Temperaturen um 80°C und verläuft unter heftiger Gasentwicklung und Abscheidung von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$ ab. Die Deutung des Reaktionsverlaufs muss ausserdem der Bildung von $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ Rechnung tragen (Gl. 16 und 17).

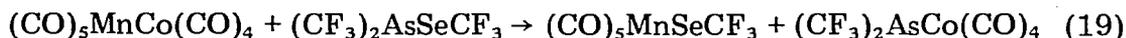
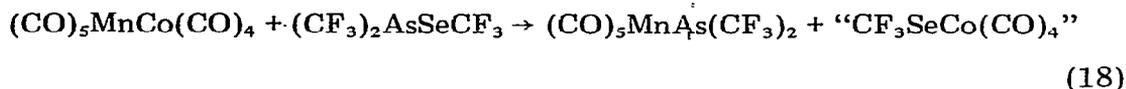


Bei Temperaturerhöhung auf etwa 100°C setzt erwartungsgemäss die zuvor beschriebene Weiterreaktion zum gemischten Zweikernkomplex $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ ein, die sich unter partieller Auflösung des Feststoffes vollzieht.

6. Die Reaktionen mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsE}'\text{CF}_3$ ($E' = \text{S}, \text{Se}$)

Für die beiden Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsSCF}_3$ bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{-AsSeCF}_3$ ergeben sich graduelle Unterschiede im Ablauf, die zum einen der höheren Bindungsenergie der As—S-Bindung, zum anderen der grösseren Stabilität der CF_3Se -Kobaltverbindung zugeschrieben werden können. Während die As—S-Verbindung erst oberhalb 75°C reagiert, wird für $(\text{CF}_3)_2\text{AsSeCF}_3$ schon bei Raumtemperatur die Spaltung der Mn—Co-Bindung beobachtet. Als Produkte der bei 110°C zu Ende geführten Umsetzung mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsSCF}_3$ werden neben einem grauschwarzen, nicht näher charakterisierten Feststoff die Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{As}(\text{CF}_3)_2$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$ durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben zweifelsfrei identifiziert. Die unter mildereren Bedingungen ablaufende Reaktion mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsSeCF}_3$ liefert gemäss Gl. 18 und 19 alle einkernigen Zwischenstufen, ein Befund, der für eine unspezi-

fische Spaltung der Mn—Co- wie der As—Se-Bindung spricht.



Ausser der CoSe-Komponente sind alle Zwischenstufen im ^{19}F -NMR-Spektrum nachweisbar. Bei Erhöhung der Temperatur auf 75°C schliessen sich als Folgereaktionen die Kombination von $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ mit $\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$ zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{-As}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$, die Kondensation von $\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$ zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$ und die Bildung des polymeren $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$ an. Das heteronucleare Zweikernsystem $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

7. Die Reaktion mit $(\text{CF}_3)_2\text{PSeCF}_3$

Bei dieser Reaktion ist die Spaltungsrichtung gemäss Gl. 20 bevorzugt; sie läuft schon bei Raumtemperatur unter Bildung von $\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ und $\text{MnCo}(\text{CO})_7\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$ ab und ist nach 24 Stunden bei 75°C vollständig. An den ersten Reaktionsschritt schliessen sich hier also mehrere Kondensationsreaktionen von vergleichbarer Geschwindigkeit an.



Die Auftrennung der physikalisch und chemisch sehr ähnlichen Zweikernkomplexe gelingt auch durch fraktionierte Sublimation in Temperaturgefälle nicht. Da nur die heteronucleare Verbindung $\text{MnCo}(\text{CO})_7\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$ bisher nicht auf anderem Wege zugänglich ist, erfolgte ihre Charakterisierung im Gemisch durch Vergleich der Spektren mit denen authentischer Proben der bekannten Gemischkomponenten. Im $\text{MnCo}(\text{CO})_7\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$ liegt ähnlich wie in den homonuclearen Systemen $\text{M}_2(\text{CO})_8\text{ER}_2\text{E}'\text{R}'$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{E} = \text{P, As}$; $\text{E}' = \text{S, Se}$; $\text{R, R}' = \text{CH}_3, \text{CF}_3$) ein fluktuierendes System vor (Inversion am E' -Atom).

Umsetzung von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit Me_2EX -Verbindungen ($\text{Me} = \text{CH}_3$)

Diese Umsetzungen wurden mit in die Untersuchungen einbezogen, um festzustellen, inwieweit methylsubstituierte Donorgruppen in Konkurrenz zur Spaltung der Mn—Co-Bindung zu CO-Substitutionsreaktionen führen.

1. Die Reaktion mit Me_2AsI

Diese Reaktion knüpft an die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit Me_2AsI [13] an, die in guter Ausbeute den Zweikernkomplex $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{AsMe}_2\text{I}$ mit Me_2As und I als Brückenliganden liefert. Wie bei den vorstehend beschriebenen Umsetzungen war auch hier die Synthese von Brückensystemen mit vier verschiedenen Ringgliedern beabsichtigt. $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ und Me_2AsI reagieren schon bei 20°C in wenigen Tagen unter vollständigem Verbrauch von Me_2AsI miteinander. Neben dem roten Feststoff $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_n$ fallen zwei lösliche, Me_2As -haltige Verbindungen an. Die Aufarbeitung des Produktgemisches durch Sublimation liefert neben wenig $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ den Komplex *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{I})\text{AsMe}_2\text{I}$, der aus

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ durch Ersatz von CO durch den basischen Liganden Me_2AsI entsteht. Bei der zweiten löslichen Komponente handelt es sich um den roten, öligen, erstmals von Hayter [14] beschriebenen Zweikernkomplex $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_2$, dessen Isolierung auch hier nicht gelingt. Auf der Basis der experimentellen Befunde ist der Verlauf der Reaktion von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit Me_2AsI wie folgt zu beschreiben:

Im ersten Schritt erfolgt die Spaltung der Mn—Co-Bindung unter Bildung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ und " $\text{Me}_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$ ". Die AsCo-Verbindung geht in geringem Umfang in die Zweikernverbindung, hauptsächlich jedoch in das Polymere $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_n$ über. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ reagiert mit Me_2AsI zu *cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{I})\text{AsMe}_2\text{I}$.

2. Die Reaktion mit $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$

Die Umsetzung von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ wird durch die hohe Basizität der Me_2P -Gruppe und die grosse Stabilität der P—P-Bindung bestimmt. Bevorzugte Reaktion ist daher die Substitution eines CO-Liganden nach Gl. 21.



Die Reaktion wird durch ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen verfolgt und ist nach ca. 50 Stunden bei 20°C abgeschlossen. Die NMR-Daten beweisen die erwartete Koordination des Diphosphans über die Me_2P -Donorgruppe.

Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{E}(\text{CF}_3)_2]_n$ ($\text{E} = \text{P}$, $n = 2$; $\text{E} = \text{As}$, $n = \text{gross}$)

Diese Reaktionen werden zur Überprüfung der bei den Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EI}$ ($\text{E} = \text{P}$, As) diskutierten Folgereaktionen 12–15 durchgeführt. Erwartungsgemäss reagieren die Komponenten bei Raumtemperatur nicht miteinander. Oberhalb 90°C ($\text{E} = \text{P}$) bzw. 110°C ($\text{E} = \text{As}$) kommt es allerdings langsam zur Bildung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ und $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ bzw. von $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ und $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$. Damit ist bewiesen, dass die Primärprodukte $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{E}(\text{CF}_3)_2]_n$ der Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EI}$ für die beobachteten Folgereaktionen verantwortlich sind.

Spektroskopische Untersuchungen

Spektroskopische Methoden (IR, NMR, MS) wurden routinemässig bei allen geschilderten Untersuchungen eingesetzt, um den Reaktionsablauf zu kontrollieren und die Reaktionsprodukte zu identifizieren. Die Daten eines Teils der Produkte waren aus früheren Untersuchungen bekannt, so dass die Reaktionskontrolle und Produktcharakterisierung allein auf spektroskopischem Weg erfolgen konnten.

Die Ergebnisse der IR- und NMR-spektrometrischen Untersuchung der Ein- und Zweikernkomplexe sind in Tab. 1 und 2 zusammengefasst und werden im folgenden Abschnitt diskutiert. Die Massenspektren dienen in erster Linie der Bestimmung der Molekülgrösse und der Charakterisierung von Substanzgemischen. In allen Fällen wird der für Metallcarbonylkomplexe typische stufenweise Abbau von CO beobachtet.

TABELLE 1
 IR UND ^{19}F -NMR-DATEN DER KOMPLEXE $(\text{CF}_3)_2\text{EM}(\text{CO})_n$ (E = P, As; M = Mn, Co; n = 5, 4) UND $\text{CF}_3\text{E}'\text{Mn}(\text{CO})_5$ (E' = S, Se) [6,7]

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a	$\nu(\text{CF}_3)$ (cm^{-1})	ν_{F} (ppm) ^b
$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$	2130m	2075w	1116s
$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$	2125m	2040ss	1165ss
$\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$	2135m	2070w	1152ss
		2052s	1121m
		{ 2048s	1122(sh)
		2010s	1086s
		2010s	1086s
		2038ss	1080(sh)
$\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$	2130m	2043ss	1099s
$(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$	2120s	2045ss	1126s
		2060s	1132m
			1084ss
			1065s
			23.0
			45.5

^a Lösungsmittel Cyclohexan; Intensitäten: m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark, w = schwach, sh = Schulter, ^b ν_{F} relativ zu CCl_3F ; positive Werte zu höherem Feld, ^c $^2J(\text{PF})$.

TABELLE 2

IR- UND ^{19}F -NMR-DATEN DER ZWEIKERNKOMPLEXE AUS DEN UMSETZUNGEN VON $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ BZW. $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ MIT $(\text{CF}_3)_n\text{EX}$

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ^a				ϕ_{F} (ppm) ^b	$^2J(\text{PF})$ (Hz)	Lit.
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	2091m	2040s	2034ss	2018s	51.2	53.3	17
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$	2089m	2034s	2029ss	2004s	54.5/33.6	^c	17
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$	2089m	2031ss	2023ss	1997s	46.5		17
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	2086m	2033s	2028ss	2011s	46.2		18
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$	2092m	2038s	2032ss	2003s	46.0/35.2		17
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$	2097m	2026s	2036ss	1996ss	34.1		19
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$	2087m	2020s	2028s 2034m	1991ss	29.5		19
$\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	2094m	2034ss	2015s	2009s	47.9		
$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	{ 2104w 2028m	{ 2084ss 2022s	{ 2043m 2011s	2036s	49.3		
$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	{ 2109w 2033s	{ 2091ss 2027s	{ 2053m 2017s	2042s	55.5	^c	
$\text{MnCo}(\text{CO})_7\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$					54.9/33.6	53.6	
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	{ 2115w	2090ss	2060s	{ 2056s 2015w	58.2	^c	11
$\text{MnCo}(\text{CO})_8\text{PMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$	2100w 1985m	2091w 1947w	2014ss	2006s	47.2	65.5/9.5 ^d	

^a Lösungsmittel Cyclohexan; Intensitäten: m = mittelstark, s = stark, ss = sehr stark, w = schwach. ^b ϕ_{F} relativ zu CCl_3F ; positive Werte zu höherem Feld. ^c Komplizierte Spektren wegen Fluktuation oder Spinsystem höherer Ordnung. ^d $^2J(\text{PF})$ und $^3J(\text{PF})$.

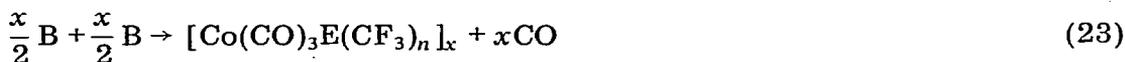
Diskussion der Ergebnisse

In Anlehnung an das bei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [2] und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [3] bewährte Verfahren der Umsetzung mit $(\text{CF}_3)_n\text{EX}$ -Verbindungen werden in der vorliegenden Arbeit die heteronuclearen Komplexe $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ und $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit Partnern des Typs R_nEX zur Reaktion gebracht. Da für die Spaltung der Mn—Re-Bindung Temperaturen $>160^\circ\text{C}$ erforderlich sind, konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Reaktionen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$, die in vielen Fällen schon zwischen 0 und 25°C unter Spaltung der Mn—Co-Bindung ablaufen und zu Einkernkomplexen des Mangans sowie zu zwei- und mehrkernigen Cobaltverbindungen führen. Die milden Bedingungen ermöglichen dabei nicht nur den Nachweis der einkernigen Zwischenstufen, sondern in einigen Fällen sogar ihre Isolierung. Die thermisch durchgeführte Folgereaktion zu den Zweikernkomplexen zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Metallzentrum M und von den terminalen Liganden R_nE . Die Kondensationstendenz nimmt in der Reihe $(\text{CO})_5\text{MnAs}(\text{CF}_3)_2 < (\text{CO})_5\text{MnSeCF}_3 < (\text{CO})_5\text{MnP}(\text{CF}_3)_2 < (\text{CO})_5\text{MnSCF}_3 < (\text{CO})_4\text{CoAs}(\text{CF}_3)_2 < \text{“(CO)}_4\text{CoP}(\text{CF}_3)_2\text{”} < \text{“(CO)}_4\text{CoSeCF}_3\text{”} < \text{“(CO)}_4\text{CoSCF}_3\text{”}$ zu. Während die vollständige Umwandlung des $(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ mehrere Tage erfordert, verläuft die Kondensation der Kobaltverbindungen mit $(\text{CF}_3)_2\text{P}$ -, CF_3Se - und CF_3S -Liganden so rasch, dass sie nicht einmal spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachzuweisen sind.

Führt man die Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ bei Temperaturen zwischen 70 und 130°C durch, so laufen zwischen den einkernigen Mangan- und

den bei entsprechendem CO-Druck im Gleichgewicht vorliegenden einkernigen Kobaltverbindungen Folgereaktionen ab. Die Auswertung der Untersuchungen lässt sich in folgenden Aussagen zusammenfassen:

(a) Die bei der Spaltung von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $\text{E}_2(\text{CF}_3)_{2n}$ ($\text{E} = \text{P, As}; n = 2$, $\text{E} = \text{S, Se}; n = 1$) schon bei niedriger Temperatur entstehenden Komplexe $(\text{CF}_3)_n\text{EMn}(\text{CO})_5$ (A) und $(\text{CF}_3)_n\text{ECo}(\text{CO})_4$ (B) können bei erhöhter Temperatur prinzipiell zu drei verschiedenen Kondensationsprodukten führen (Gl. 21–23):



Während für $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ und $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ die Bildung der heteronuclearen Verbindung $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ bevorzugt ist, herrschen bei den Reaktionen mit $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ und $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ die Kombinationen gemäss Gl. 22 und 23 vor. Offensichtlich liegt in den durch P bzw. As verbrückten Komplexen ein recht stabiles MnCoE_2 -Ringsystem vor.

Für die Konstitution der Verbindungen $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ lassen sich zwei extreme Möglichkeiten formulieren, die sich vornehmlich in der räumlichen Umgebung des Kobaltatoms unterscheiden (Fig. 3). Das Co-Zentrum kann entweder eine trigonal bipyramidale (I) oder eine quadratisch pyramidale Anordnung (II) der Liganden aufweisen. Dabei gibt es wegen der verschiedenen möglichen Positionen für die E-Brücken jeweils zwei Isomere: I,1 beide E-Atome in äquatorialer Position; I,2 ein E-Atom in axialer, das zweite in äquatorialer Position; II,1 beide E-Atome in der Basis; II,2 ein E-Atom in der Basis, das andere an der Spitze der quadratischen Pyramide. Da die Umwandlung der

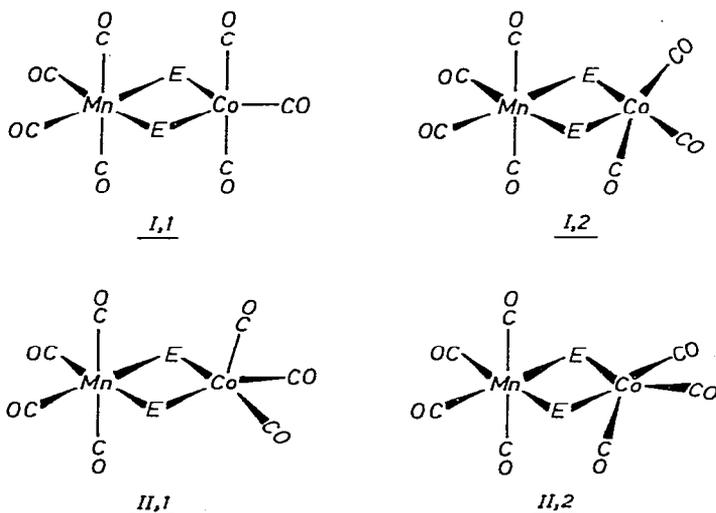


Fig. 3. Konstitutionsmöglichkeiten für die Verbindungen $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$.

beiden Koordinationspolyeder ineinander nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie erfordern sollte, ist prinzipiell auch eine zwischen den Extremen liegende verzerrte Geometrie als energetisch günstigste Anordnung denkbar. Informationen über die Konstitution der Komplexe in Lösung liefert die Auswertung der IR-Spektren.

Die Schwingungsanalyse sagt für die heteronuclearen Zweikernsysteme $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ bzw. $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ acht bzw. sieben CO-Valenzbanden voraus. Dabei ist eine kleinere Bandenzahl im experimentellen Spektrum durch zufällige Entartung nicht auszuschliessen. Die Zuordnung der beobachteten Schwingungen gelingt durch Anwendung des Prinzips der lokalen Symmetrie, nach dem man bei vernachlässigbarer Kopplung zwischen den beiden Zentren das Spektrum als eine Superposition der Teilspektren von $(\text{CO})_4\text{MnE}_2$ und $(\text{CO})_4\text{ReE}_2$ bzw. $(\text{CO})_4\text{MnE}_2$ und $(\text{CO})_3\text{CoE}_2$ interpretieren kann. In Tab. 3 sind die experimentellen Daten den für die symmetrischen Komplexe $\text{M}_2(\text{CO})_8[\text{E}(\text{CF}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ gefundenen Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist für die MnRe-Verbindung besser als für das MnCo-Derivat.

Stabile heteronucleare Komplexe mit zwei Schwefel- bzw. zwei Selenbrücken lassen sich bei den Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ bzw. $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ nicht nachweisen. Die terminalen Liganden CF_3S bzw. CF_3Se zeigen damit ein analoges Verhalten wie die Halogensubstituenten. Als Folgereaktion ist zunächst analog zur Polykondensation des $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$, die Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{E}'\text{CF}_3]_n$ ($\text{E}' = \text{S}, \text{Se}$) zu erwarten. Bei erhöhter Temperatur ist jedoch ein weiterer thermischer Abbau unter CO-Eliminierung wahrscheinlich.

(b) Bei den Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit Verbindungen des Typs $(\text{CF}_3)_2\text{EX}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}; \text{X} = \text{I}, \text{H}, \text{SCF}_3, \text{SeCF}_3$) sind zwei Spaltungsrichtungen möglich (Gl. 24).

TABELLE 3

VERGLEICH DER IR- UND ^{19}F -NMR-DATEN VON $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ BZW. $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ MIT $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ UND $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ BZW. $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ UND $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$

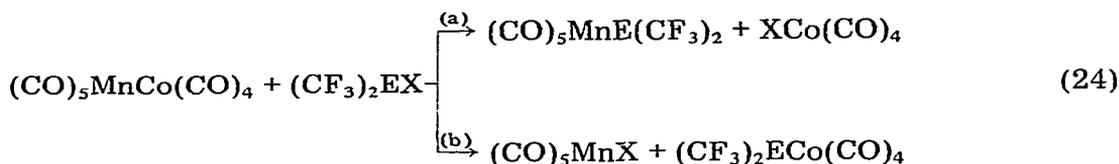
Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})		Φ_{F} (ppm)		
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	2086	2033	2028	2011	46.2
$\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	2109	2036	2036	2006	49.5
Superposition	2109			2011	
bzw. Mittel	2086	2035	2028	2006	47.9
$\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	2094	2034		2015 2009	47.9
$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	2091	2040	2033	2018	51.2
$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	2115	2090	2060 2056	2015	58.2
Superposition	2115	2060	2040	2018	
bzw. Mittel	2091	2056	2033	2015	54.7
$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	2109 2091	2053	2042 2033	2027 2017	55.5

TABELLE 4

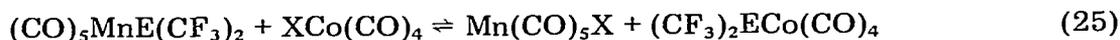
UMSETZUNGEN VON $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ MIT R_7EX : EINGESETZTE MENGEN, BEDINGUNGEN UND PRODUKTE

R_7EX	T (°C)	t (h)	Lsgm. ^a	Ansatz (mmol)	Produkte	Identifizierung
$\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$	0	48	a	2.0	$(\text{CF}_3)_2\text{PMn}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, Polymere	IR, NMR
$\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$	90	20	a	2.0	$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, NMR, MS
$\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$	0-20	96	a	2.0	$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$	IR, NMR, MS
$\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$	100	96	a	2.0	$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, NMR, MS
$\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$	20	36	a	0.15	$\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, Polymere	IR, NMR, MS
$\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$	90	15	a	0.15	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SCF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{SMn}(\text{CO})_5$, Polymere	IR, NMR
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	20	24	a	0.20	$\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$, Polymere	IR, NMR
$\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$	110	2	a	0.20	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$, Polymere	IR, NMR
$(\text{CF}_3)_2\text{PI}$	20	24	a	0.10	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, Polymere	IR, NMR, MS
$(\text{CF}_3)_2\text{PI}$	110	72	a	0.10	$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$	IR, NMR
$(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$	0	24	a	0.10	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_h$	IR, NMR
$(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$	70	24	a	0.10	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$	IR, NMR
$(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$	130	72	a	0.10	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$, Polymere	IR, NMR
$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$	20	5	a	0.10	Keine Reaktion	
$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$	80	0.2	a	0.10	$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_h$	IR, NMR
$(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$	100	90	a	0.10	$\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, NMR, MS
$(\text{CF}_3)_2\text{AsCF}_3$	20	5	b	0.10	Keine Reaktion	
$(\text{CF}_3)_2\text{AsCF}_3$	110	24	b	0.10	$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, NMR, MS
$(\text{CF}_3)_2\text{AsSeCF}_3$	20	30	b	0.10	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SCF}_3$, Polymere	IR, NMR, MS
$(\text{CF}_3)_2\text{AsSeCF}_3$	75	32	b	0.10	$(\text{CF}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$, $\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_4$ Polymere	IR, NMR, MS
$(\text{CF}_3)_2\text{PSeCF}_3$	20	48	b	0.10	$\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$ $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_h$, Polymere	IR, NMR, MS
$(\text{CF}_3)_2\text{PSeCF}_3$	75	24	b	0.10	$\text{CF}_3\text{SeMn}(\text{CO})_5$, $\text{MnCo}(\text{CO})_7\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{SeCF}_3$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{SeCF}_3)_2$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$	IR, NMR
Me_2AsI	20	72	b	0.15	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{I})\text{AsMe}_2\text{I}$, $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_h$	IR, NMR, MS
$\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$	20	48	b	0.10	$\text{MnCo}(\text{CO})_8\text{PMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$	IR, NMR, MS

^a a, Pentan; b, Benzol.



Während für $(\text{CF}_3)_2\text{PI}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$ und Me_2AsI die Spaltung nach Gl. 24b deutlich bevorzugt ist, werden bei den Reaktionen mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsSCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsSeCF}_3$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PSeCF}_3$ durch die Produktverteilung beide Spaltungsrichtungen angezeigt. Nicht ganz auszuschliessen ist allerdings die alternative Möglichkeit des intramolekularen Ligandenaustausches gemäss Gl. 25, der nach dem Pearson'schen Säure-Base-Konzept [15,16] zur Realisierung der günstigsten M-X- bzw. M'-E-Kombinationen führen sollte.



Die bei höherer Temperatur ablaufenden Folgereaktionen zwischen den Produkten der Spaltung nach Gl. 24 werden im wesentlichen von zwei Effekten bestimmt:

1. Der Stabilität der Kobaltverbindungen XCo(CO)_4 bzw. $(\text{CF}_3)_2\text{ECo(CO)}_4$,
2. der Reaktivität der Manganverbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{EMn(CO)}_5$ bzw. XMn(CO)_5 bezüglich der Zweikernbildung.

Entsprechend werden im Reaktionsgemisch immer dann MnCo-Zweikernkomplexe beobachtet, wenn das polymere $[\text{Co(CO)}_3\text{E(CF}_3\text{)}_n]_x$ unter CO-Druck partiell zur Rückbildung des Einkernkomplexes $(\text{CF}_3)_n\text{ECo(CO)}_4$ führt. Geht die Kondensation wie für $\text{E} = \text{S}$ bzw. Se über die Stufe $[\text{Co(CO)}_3\text{E(CF}_3\text{)}_n]_x$ hinaus, so werden nur die Zweikernkomplexe des Mangans $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{E(CF}_3\text{)}_n]_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{E(CF}_3\text{)}_n\text{X}$ nachgewiesen. Einzelheiten über die Reaktionsbedingungen und die Produkte sind Tab. 4 zu entnehmen.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Luft- und Feuchtigkeit mittels einer Standard-Vakuumpumpe durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren (^{19}F) diente ein Varian-T 60 Spektrometer. Als Lösungsmittel wurde Pentan unter Zusatz von CCl_3F als innerem Standard verwendet. Die IR-Spektren wurden mit Gitterspektrometern der Firma Perkin-Elmer (Modelle 337 und 325) in KBr-Flüssigkeitszellen in Cyclohexan registriert. Zusammensetzung und Molekülgrösse neuer Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch 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 (Ionierungsspannung 9 kV).

Die Ausgangsverbindungen MnRe(CO)_{10} [20], MnCo(CO)_9 [21], $\text{Mn(CO)}_5\text{I}$ [22], $\text{E}_2(\text{CF}_3)_4$ ($\text{E} = \text{P, As}$) [23], $\text{S}_2(\text{CF}_3)_2$ [24], $\text{Se}_2(\text{CF}_3)_2$ [25], $(\text{CF}_3)_2\text{PPMe}_2$ [26], $(\text{CF}_3)_2\text{EE'CF}_3$ ($\text{E} = \text{P, As}$; $\text{E}' = \text{S, Se}$) [27] und Me_2AsI [28] wurden nach Literaturvorschriften mit geringen Varianten synthetisiert.

Umsetzung von MnRe(CO)_{10} mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$

Eine Duranampulle von 80 ml Inhalt wird nach Trocknung mit 260 mg

(0.5 mmol) $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ beschickt und an der Vakuumanlage unter Kühlung evakuiert. Anschliessend werden 440 mg (1.0 mmol) $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ einkondensiert, die Ampulle wird abgeschmolzen. Zur Verfolgung des Reaktionsablaufs öffnet man das Gefäss, zieht die bei Raumtemperatur flüchtigen Anteile ab und untersucht den festen Rückstand durch Aufnahme eines IR-Spektrums. Zur Weiterreaktion überführt man das Reaktionsgemisch in eine neue Ampulle. Nach 4 Stunden bei 130°C ist noch keine Reaktion festzustellen. Temperaturerhöhung auf 160°C (5 h) führt zu teilweiser, auf 190°C (40 h) zu vollständiger Umsetzung des $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$. Nach Abziehen des überschüssigen $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ im Vakuum wird der feste Rückstand bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Am Kühlfinger scheidet sich ein Gemisch aus den Komplexen $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$, $\text{Re}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ und $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ im Verhältnis 1/2/2 ab, wie sich aus der spektroskopischen Untersuchung ergibt. Ausbeute an $\text{MnRe}(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ (im Gemisch): 30%.

Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$

1. Mit $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$. Da in einer früheren Untersuchung festgestellt worden ist [7], dass die Druckverhältnisse die Reaktion entscheidend beeinflussen, wird die Umsetzung in einem geschlossenen Reaktionsgefäss (50 ml) mit mehreren Zerschlagventilen und seitlich angesetzter Fritte [2] durchgeführt. Dazu werden 732 mg (2.0 mmol) $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ in die vorher unter Vakuum ausgeheizte und mit trockenem Stickstoff gefüllte Ampulle eingebracht. Nach Kühlung auf -196°C und Evakuieren werden $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$ in geringem Überschuss (2.05 mmol) und 20 ml Pentan als Lösungsmittel einkondensiert und die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. In einem Wärmeschrank wird das Gefäss auf die Reaktionstemperatur von 100°C gebracht und von Zeit zu Zeit überprüft. Zunächst bildet sich unter Gasentwicklung ein rotbrauner Niederschlag, während sich die Lösung von orangerot nach gelb verfärbt. Im Verlauf von 4 Tagen geht der grösste Teil des Feststoffes wieder in Lösung, und man erhält eine rotviolette Reaktionsmischung. Die CO-Bestimmung mittels einer Töpferpumpe ergibt 4.5 mmol CO, das aus dem Reaktionsgefäss abgepumpt wird. Nach erneutem Abschmelzen der Ampulle werden die löslichen Anteile durch Filtration in den Seitenarm überführt und der feste Rückstand mit zurückkondensiertem Lösungsmittel ausgewaschen. Das Lösungsmittel wird schliesslich in das Hauptgefäss zurückkondensiert und der Seitenarm mit den löslichen Produkten abgeschmolzen. Die Kristallmasse überführt man in ein Sublimationsgefäss und erhält durch Sublimation bei $35^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr den heteronuclearen Zweikernkomplex $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ in rotvioletten wachsartigen Kristallen. Ausbeute: 1030 mg (70% d. Th.), M 736 (M^+). Gef.: C, 17.78; H, 0.15. $\text{C}_{11}\text{H}_0\text{As}_2\text{CoF}_{12}\text{MnO}_7$ ber.: C, 17.96; H, 0.0%.

2. Mit $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$. 732 mg (2.0 mmol) $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ werden in analoger Weise mit 2.2 mmol $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ bei 90°C umgesetzt. Bereits nach 2 Stunden sind 50% der erwarteten CO-Menge von 4,0 mmol freigesetzt. Die nach 20 Stunden Reaktionsdauer gemessene CO-Menge beträgt 3.8 mmol. Der Zweikernkomplex $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ fällt nach Sublimation bei $30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr in orangefarbenen Kristallen an. Der im Reaktionsgefäss verbleibende unlösliche Rückstand macht etwa 10% der eingesetzten Substanz aus. Ausbeute: 1.17 g (90% d. Th.), M 648 (M^+), Gef.: C, 20.23; H, 0.12. $\text{C}_{11}\text{H}_0\text{CoF}_{12}\text{MnO}_7\text{P}$ ber.: C, 20.39; H, 0.0%.

3. Mit $S_2(CF_3)_2$. 55 mg (0.15 mmol) $MnCo(CO)_9$ werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen mit 0.15 mmol $S_2(CF_3)_2$ in 1 ml absolutem Pentan zunächst bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Schon nach kurzer Zeit beginnt ein Feststoff auszufallen. Um zu verhindern, dass dieser die Messung beeinträchtigt, lässt man das Röhrchen mit der Spitze nach unten stehen und fixiert den Feststoff nach Abschluss der Reaktion durch Zentrifugieren in der Spitze. Die NMR-Messung weist die Bildung der Mangankomplexe $CF_3SMn(CO)_5$ und $Mn_2(CO)_8(SCF_3)_2$ im Verhältnis 1/10 nach. Der Kobaltanteil der Ausgangsverbindung findet sich vollständig im Feststoff. Auch 15-stündiges Erhitzen auf $90^\circ C$ führt zu keiner durchgreifenden Änderung der Reaktionsmischung ausser einer CO-Eliminierung durch thermischen Zerfall des Feststoffes. Das Produkt $Mn_2(CO)_8(SCF_3)_2$ wird nach Abtrennung der Lösungsphase, Abkondensieren des Lösungsmittels und Fraktionierung durch Sublimation spektroskopisch (IR, NMR) eindeutig charakterisiert. Ausbeute an $Mn_2(CO)_8(SCF_3)_2$: 45%, bezogen auf $MnCo(CO)_9$.

4. Mit $Se_2(CF_3)_2$. Die analog zu 3. durchgeführte Umsetzung von 73 mg (0.2 mmol) $MnCo(CO)_9$ mit 0.2 mmol $Se_2(CF_3)_2$ liefert bei Raumtemperatur neben $CF_3SeMn(CO)_5$, $Mn_2(CO)_8(SeCF_3)_2$ und geringen Mengen weiterer CF_3Se -Verbindungen als löslichen Bestandteilen einen grauen Niederschlag, der die Kobaltkomponente der Ausgangsverbindung enthält. Nach zweistündigem Erhitzen auf $110^\circ C$ liegen nur noch drei lösliche Verbindungen vor, die beiden genannten Mangankomplexe und ein vermutlich Mangan- und Kobalt enthaltendes Zweikernsystem, das aber nur bei ausreichendem CO-Druck existiert. Die Aufarbeitung der Mischung ergibt nur die beiden Manganverbindungen in einer Gesamtausbeute von 20%.

5. Mit $(CF_3)_2PI$. (a) 36.6 mg (0.1 mmol) $MnCo(CO)_9$ und 0.1 mmol $(CF_3)_2PI$ werden, wie oben beschrieben, bei Raumtemperatur in einem NMR-Röhrchen zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stunden ergibt sich keine Änderung der Reaktionslösung mehr. Die CO-Bestimmung ergibt eine Menge von 0.1 mmol, entsprechend der Abspaltung einer CO-Gruppe. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand enthält $Mn(CO)_5I$ und $[Co(CO)_3P(CF_3)_2]_2$ im Molverhältnis 1/0.5.

(b) Die mit gleichen Mengen bei höherer Temperatur ($90^\circ C/24$ h; $110^\circ C/72$ h) durchgeführte Umsetzung führt zu $MnCo(CO)_7[P(CF_3)_2]_2$ als Hauptprodukt. Die Reinigung gelingt durch fraktionierte Sublimation im Temperaturfalle. Ausbeute (bez. auf $(CF_3)_2PI$): 75%.

6. Mit $(CF_3)_2AsI$. 36.6 mg (0.1 mmol) $MnCo(CO)_9$ reagieren in Pentan schon bei $0^\circ C$ mit 0.1 mmol $(CF_3)_2AsI$ unter quantitativer Bildung von $Mn(CO)_5I$ und $[Co(CO)_3As(CF_3)_2]_n$. Im Gleichgewicht mit dem rotbraunen Feststoff liegen geringe Mengen $(CF_3)_2AsCo(CO)_4$ vor. Temperaturerhöhung auf $70-100^\circ C$ liefert $Mn_2(CO)_8As(CF_3)_2I$, $MnCo(CO)_7[As(CF_3)_2]_2$, $(CF_3)_2AsI$ und $Co_4(CO)_{12}$. Eine mit 366 mg (1 mmol) $MnCo(CO)_9$, ohne Lösungsmittel bei $70^\circ C$ (20 h) in einer Duranampulle durchgeführte Umsetzung liefert nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch fraktionierte Sublimation die Produkte $Mn(CO)_5I$, $Mn_2(CO)_8As(CF_3)_2I$ und $Co_4(CO)_{12}$. Der Nachweis erfolgt durch Vergleich der IR- bzw. NMR-Spektren mit denen authentischer Proben. Als Sublimationsrückstand verbleiben ca. 40 mg (0.1 mmol) $[Co(CO)_3As(CF_3)_2]_n$.

Setzt man schliesslich $MnCo(CO)_9$ mit $(CF_3)_2AsI$ bei Temperaturen $>130^\circ C$

um, so wird nach Durchlaufen der genannten Verbindungen aus $\text{MnCo}(\text{CO})_7$ - $[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ schliesslich als einzige flüchtige und lösliche Komponente $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ erhalten. Der Co-Anteil der Ausgangsverbindung findet sich in Kombination mit $(\text{CF}_3)_2\text{As}$ und I im unlöslichen Feststoff.

7. Auch die Umsetzungen von $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ mit $(\text{CF}_3)_2\text{AsH}$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsSCF}_3$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsSeCF}_3$ und $(\text{CF}_3)_2\text{PSeCF}_3$ werden in Mengen von jeweils 0.1 mmol in NMR-Röhrchen durchgeführt. Die Identifizierung der Produkte gelingt durch Vergleich mit den Spektren bzw. Daten authentischer Proben sowie nach Beendigung der Reaktion und Abkondensieren des Lösungsmittels durch IR und massenspektrometrische Untersuchung der festen Reaktionsprodukte.

8. Mit Me_2AsI . 54.9 mg (0.15 mmol) $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ werden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen mit 0.15 mmol Me_2AsI in Benzol als Lösungsmittel umgesetzt. Produkte: $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{I})\text{AsMe}_2\text{I}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_n$.

9. Mit $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$. 36.6 mg (0.1 mmol) $\text{MnCo}(\text{CO})_9$ und 0.1 mmol $\text{Me}_2\text{PP}(\text{CF}_3)_2$ werden in Benzol als Lösungsmittel in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen miteinander umgesetzt. Bei Raumtemperatur bildet sich durch Substitution von CO quantitativ $\text{MnCo}(\text{CO})_8\text{PMe}_2\text{P}(\text{CF}_3)_2$.

Umsetzungen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{E}(\text{CF}_3)_2]_n$

1. Mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$. 62.4 mg (0.1 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ und 64.4 mg (0.2 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ werden in 1 ml absolutem Pentan in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen zur Reaktion gebracht. Bei 90°C setzt die Spaltung der Co-Verbindung ein, erkennbar an der Bildung eines Niederschlages. Nach 24 Stunden wird die Reaktion abgebrochen, das Röhrchen geöffnet und das Lösungsmittel abkondensiert. Aus dem Rückstand werden durch Sublimation bei 30°C/10⁻³ Torr etwa 50% der Ausgangsverbindung und die Zweikernkomplexe $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{P}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ gewonnen. Die Charakterisierung erfolgt durch ¹⁹F-NMR- und IR-Messungen.

2. Mit $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$. In eine dickwandige Duranampulle (25 ml) werden nach Evakuieren und Belüften mit trockenem Stickstoff 238 mg (0.67 mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{As}(\text{CF}_3)_2]_n$ und 215 mg (0.67 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ eingebracht. Nach erneutem Evakuieren werden 10 ml Ether einkondensiert und die Ampulle abgeschmolzen. Die Reaktion wird nach 20 h bei 110°C abgebrochen und nach Öffnen der Ampulle ein Teil der Lösung zur Reaktionskontrolle in ein NMR-Röhrchen überführt. Als Produkte sind $\text{As}_2(\text{CF}_3)_4$, $(\text{CF}_3)_2\text{AsI}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$ nachzuweisen. Aus dem Rest der Reaktionsmischung werden das Lösungsmittel und alle leicht flüchtigen Anteile abkondensiert. Neben wenig $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ enthält der kristalline Rückstand praktisch ausschliesslich $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{As}(\text{CF}_3)_2\text{I}$. Die Bildung von $\text{MnCo}(\text{CO})_7[\text{As}(\text{CF}_3)_2]_2$ wird erst nach längeren Reaktionszeiten beobachtet.

Dank

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

Literatur

- 1 J. Apel und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 2 J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem., 331 (1964) 63.
- 3 J. Grobe und W. Mohr, J. Fluorine Chem., 8 (1976) 145.
- 4 J. Grobe und R. Rau, J. Organometal. Chem., 157 (1978) 281.
- 5 J. Grobe und W. Mohr, J. Fluorine Chem., 8 (1976) 341.
- 6 J. Grobe und R. Rau, J. Fluorine Chem., 11 (1978) 265, 291.
- 7 G. Beysel, J. Grobe und W. Mohr, Z. Anorg. Allg. Chem., 418 (1975) 121.
- 8 F. Calderazzo, in V. Gutmann (Hrsg.), Halogen Chemistry Vol. 3, Academic Press, New York, 1967, S. 394.
- 9 J. Grobe und F. Kober, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 191.
- 10 J.L. Davidson und D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1957.
- 11 J. Grobe und H. Stierand, Z. Anorg. Allg. Chem., 371 (1969) 99.
- 12 H. Vahrenkamp, Persönliche Mitteilung.
- 13 J. Grobe und F. Kober, J. Organometal. Chem., 29 (1971) 295.
- 14 R.G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 823.
- 15 R.G. Pearson, J. Chem. Educ., 45 (1968) 581, 643.
- 16 H. Werner, Chemie in unserer Zeit, 1 (1967) 135.
- 17 J. Grobe und N. Sheppard, Z. Naturforsch. B, 23 (1968) 901.
- 18 J. Grobe und R. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem., 414 (1975) 19.
- 19 N. Welcman und I. Rot, J. Chem. Soc., (1965) 7515.
- 20 G.O. Evans und R.K. Sheline, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 2862.
- 21 M. Sbrignadello, G. Bor und L. Maresca, J. Organometal. Chem., 46 (1972) 345.
- 22 E.O. Brimm, M.A. Lynch und W.J. Sesny, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3831.
- 23 F.W. Bennett, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1953) 1565; G.R.A. Brandt, H.J. Emeléus und R.N. Haszeldine, ibid., (1953) 1565.
- 24 C.W. Tullock und D.D. Coffman, J. Org. Chem., 25 (1960) 2016.
- 25 H.J. Emeléus und M.J. Dunn, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 752.
- 26 R.G. Cavell und R.C. Dobbie, J. Chem. Soc., (1968) 1409.
- 27 H.J. Emeléus, K.J. Packer und N. Welcman, J. Chem. Soc., (1962) 2529.
- 28 A. Tzschach und W. Lange, Z. Anorg. Allg. Chem., 326 (1964) 280.