

Preliminary communication

Tetrafluorferrol, $(\text{CO})_3\text{Fe}\overline{\text{Fe}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}}(\text{CO})_3$

Dieter Lentz * und Heike Michael

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstr. 34-36,
 D-1000 Berlin 33*

(Eingegangen den 25. Februar 1988)

Abstract

Tetrafluorferrol, $(\text{CO})_3\text{Fe}\overline{\text{Fe}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}}(\text{CO})_3$, is obtained in addition to $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$ from the reaction of pentacarbonyliron with tribromofluoromethane. The orange crystalline compound has been identified from its ^{19}F and ^{13}C NMR, IR, and mass spectra.

Wir berichteten kürzlich über die Synthese von Bis(μ_3 -fluormethylidin)nonacarbonyltriseisen [1], mit dessen Chemie wir uns in letzter Zeit intensiver beschäftigen [2]. Bei der Vakuumsublimation des Rohproduktes von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$ stellten wir fest, dass sich in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle eine orange kristalline Verbindung ansammelte, die sich aus n-Pentan auskristallisieren liess. Nach den spektroskopischen Daten handelt es sich hierbei um Tetrafluorferrol, $(\text{CO})_3\text{Fe}\overline{\text{Fe}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}}(\text{CO})_3$. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak und die sich durch sukzessive Abspaltung von sechs Carbonylliganden ergebenden Fragmentionen. Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man das erwartete AA'BB'-Spektrum. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt drei Signale für die Carbonylkohlenstoffatome im Intensitätsverhältnis 1/3/2 (207.3 ppm; 206.5, $J(\text{CF})$ 2.4 Hz; 204.8, $J(\text{CF})$ 9.8 Hz) und zwei Dubletts für die am Fluor gebundenen Kohlenstoffatome (184.9, $^1J(\text{CF})$ 359 Hz/ 127.3, $^1J(\text{CF})$ 312 Hz), die durch lange range Kopplung mit den übrigen Fluoratomen weiter aufgespalten sind. Hieraus ergibt sich, dass eine der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten innerhalb der NMR-Zeitskala starr ist, während bei der anderen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit ein schneller Austausch der Carbonylliganden erfolgt, wie dies bereits bei anderen Ferrolen beobachtet wurde [3].

In Anbetracht des bisherigen Scheiterns C_5F_5 als Ligand an Übergangsmetalle zu verwenden [4], erscheint die leichte Bildung des Tetrafluorferrols erstaunlich.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Argon-

Atmosphäre durchgeführt. ^1H -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR Spektren: FX 90 Q der Firma Jeol (^{19}F : 84.25 MHz, ^1H : 89.55 MHz, ^{13}C : 22.49 MHz). IR-Spektren: Perkin-Elmer 883. Massenspektren: MAT 711 (80 eV) der Firma Varian. CFBr_3 wurde nach Literatur [5] dargestellt, Pentacarbonylisen wurde von der BASF AG zur Verfügung gestellt.

Tetrafluorferrol, $(\text{CO})_3\text{FeFe}-\overline{\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}}(\text{CO})_3$. 75 ml (0.56 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 48.2 g (0.18 mol) CFBr_3 werden in 400 ml n-Hexan 6 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird über eine D3-Fritte filtriert und der Niederschlag mit insgesamt 500 ml n-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum bei 0°C zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst, in ein Sublimatorunterteil überführt und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CF})_2$ wird im Hochvakuum bei 60°C sublimiert (Ausbeute 500–600 mg, 2%); $(\text{CO})_3\text{FeFe}-\overline{\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}}(\text{CO})_3$ sublimiert hierbei in die nachgeschaltete mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Die leichtflüchtigen Anteile von mehreren Ansätzen werden gesammelt, in n-Pentan gelöst und bei -78°C kristallisiert. Orange Kristalle, Schmp. $53\text{--}54^\circ\text{C}$. MS (80 eV): 404 (M^+), 376 ($M - \text{CO}^+$), 348 ($M - 2\text{CO}^+$), 320 ($M - 3\text{CO}^+$), 292 ($M - 4\text{CO}^+$), 264 ($M + 5\text{CO}^+$), 236 ($M - 6\text{CO}^+$) und weitere kleinere Fragmentionen. Hochauflösung des Molekülions, $\text{C}_{10}\text{F}_4\text{Fe}_2\text{O}_6$ ber. 403.8330, gef. 403.8321. IR (n-Pentan): 2099.2(m), 2082.4(vw), 2062.4(vs), 2047.6(w), 2037.8(s), 2031.0(s), 2022.0(m), 2014.0(m), 1980(w,br) cm^{-1} . ^{19}F -NMR (CDCl_3 , CFCl_3 ext. Stand.): AA'BB'-Spektrum -99.6 , -158.4 $J_{\text{AB}} \approx J_{\text{AB}'} = 18.5$ Hz. ^{13}C -NMR (CDCl_3 , CDCl_3 77.1 ppm): δ 207.3 (CO), 206.5 (CO, $J(\text{CF}) \approx 2.4$ Hz), 204.8 (CO, $J(\text{CF}) 9.8$ Hz), 184.9 (CF, $^1J(\text{CF}) 359$ Hz), 127.3 (CF, $^1J(\text{CF}) 312$ Hz).

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und der BASF AG für die Überlassung von Pentacarbonylisen.

Literatur

- 1 D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 115.
- 2 D. Lentz und H. Michael, *Chem. Ber.*, im Druck; D. Lentz und H. Michael, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 W.P. Fehlhammer und H. Stolzenberg in G. Wilkinson: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford 1982, S. 548ff, zit. Lit.
- 4 G. Paprott und K. Seppelt, *Chem. Ber.*, zur Publikation eingereicht.
- 5 J.M. Birchall und R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. I*, (1956) 13.