

Bildung neuer Fluororgano-mangan- und -rhenium-carbonyl-Komplexe aus Hexafluor-1,3-butadien und den Pentacarbonyl-metall-hydriden

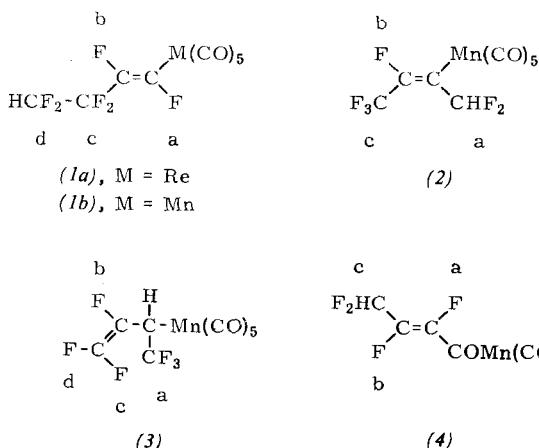
Von B. W. Tattershall, A. J. Rest, M. Green und F. G. A. Stone^[*]

Tetrafluoräthylen reagiert mit Carbonyl-Übergangsmetallhydriden unter Einschiebung der $F_2C=CF_2$ -Gruppe in die Metall-Wasserstoff-Bindung. So entstehen beispielsweise die Verbindungen $F_2HC-CF_2-Mn(CO)_5$ ^[1], $(F_2HC-CF_2)_2Fe(CO)_4$ ^[2] und $F_2HC-CH_2-Co(CO)_4$ ^[3].

Setzt man Hexafluor-1,3-butadien bei Raumtemperatur mit Pentacarbonyl-rhenium-hydrid um, so entsteht ein flüchtiger, weißer, kristalliner Komplex (1a) mit 45 % Ausbeute^[4]. Die Struktur stimmt mit folgenden Daten überein:

IR in Cyclohexan: $\nu(CO)$ bei 2142 (st), 2067 (m), 2038 (sst), 2008 cm^{-1} (sst); $\nu(C=C-\text{Re})$ bei 1638 cm^{-1} (m); $^{19}\text{F-NMR}$ in $CDCl_3$ mit $CFCl_3 = 0$ ppm: Multipletts bei 102,6 (F_a), 118,7 (F_c), 138,2 (F_d) und 159 (F_b) ppm. Relative Intensitäten: 1:2:2:1; $J_{ab} = 129,5$ Hz, $J_{d-H} = 53,4$ Hz. $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 4,05$; $J_{H-d} = 53,4$ Hz.

Pentacarbonylmangan-hydrid reagiert mit Hexafluor-1,3-butadien bereits bei 0 °C rasch zu mehreren Fluororgano-mangan-Komplexen (1b) und (2) bis (4) bisher unbekannter Art sowie zu einem Gemisch aus *cis*- und *trans*-1,1,2,3,4,4-Hexafluor-2-but-en. Die Verbindungen (1b) bis (4) wurden durch Elementaranalyse sowie durch ihre Massen-, IR- und NMR-Spektren identifiziert:



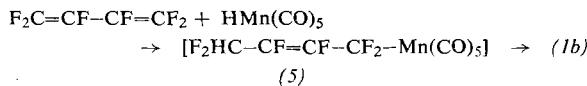
(1b), Ausbeute: 8%; $\nu(C=C-Mn)$ bei 1637 cm^{-1} (m); $^{19}\text{F-NMR}$: Multipletts bei 97,6 (F_a), 118,6 (F_c), 137,6 (F_d) und 160,2 (F_b) ppm, relative Intensitäten 1:2:2:1, $J_{ab} = 126,5$ Hz, $J_{d-H} = 53,5$ Hz; $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 4,06$, $J_{H-d} = 53,5$ Hz.

(2), Ausbeute: 15%; $\nu(C=C-Mn)$ bei 1648 (Schulter) und 1630 cm^{-1} (m); $^{19}\text{F-NMR}$: Multiplett bei 63,1 (F_c), 81,4 (F_b) und 93,5 (F_a) ppm, relative Intensitäten 3:1:2, $J_{a-H} = 60,0$ Hz; $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 3,2$, $J_{H-a} = 60,0$ Hz.

(3), Ausbeute: 9%; $\nu(C=C-C-Mn)$ bei 1773 cm^{-1} (m); $^{19}\text{F-NMR}$: Signale bei 57,0 (F_a), 107,1 (F_d), 119,3 (F_c) und 161,0 (F_b) ppm, relative Intensitäten 3:1:1:1; $^1\text{H-NMR}$: zu einem Dublett von Dubletts aufgespaltenes Quartett bei $\tau = 7,22$.

(4), Ausbeute: 13%; $\nu(C=C)$ bei 1674 cm^{-1} (m), $\nu(COMn)$ bei 1597 cm^{-1} (m); $^{19}\text{F-NMR}$: Multipletts bei 125,8 (F_c), 144,5 (F_a) und 170,9 (F_b) ppm, relative Intensitäten 2:1:1, $J_{ab} = 129,0$ Hz, $J_{cb} = 18,6$ Hz, $J_{c-H} = 51,8$ Hz, $J_{b-H} = 14,6$ Hz; $^1\text{H-NMR}$: ein Signal bei $\tau = 3,60$, $J_{H-c} = 51,8$ Hz, $J_{H-b} = 14,6$ Hz.

Die Komplexe (1a) und (1b) entstehen offenbar durch 1,4-Addition des Hydrids an Hexafluor-1,3-butadien und anschließende 1,3-Wanderung eines Fluoratoms:



Für das intermediäre Auftreten des Einschiebungsproduktes (5) spricht die Isolierung von 1,1,2,3,4,4-Hexafluor-2-but-en, das aus (5) und $HMn(CO)_5$ entstehen kann^[3]. Da das 1,1,2,3,4,4-Hexafluor-2-but-en als Isomerengemisch auftritt, verläuft die zu (5) führende 1,4-Addition nicht stereospezifisch; damit wird ein cyclischer Simultanmechanismus für diese Addition unwahrscheinlich. Eher kommt ein zweistufiger Verlauf über ein resonanzstabilisiertes Allylderivat in Frage.

Verbindung (2) scheint durch eine 1,2-Addition mit anschließender 2,4-Wanderung eines Fluoratoms, Verbindung (3) durch 1,2-Addition und anschließende Hydrid-Wanderung zu entstehen. Wir vermuten, daß sich der Acylkomplex (4) durch Anlagerung von Wasser an ein bei der Umwandlung von (5) in (1b) auftretendes Allylderivat bildet.

Eingegangen am 15. Juni und 13. Juli 1967 [Z 578]

[*] Dr. B. W. Tattershall, A. J. Rest, Dr. M. Green und Prof. F. G. A. Stone
Department of Inorganic Chemistry, The University of Bristol, Bristol 8, England

[1] P. M. Treichel, E. Pitcher u. F. G. A. Stone, Inorg. Chem. I, 511 (1962).

[2] P. M. Treichel u. F. G. A. Stone, Abstracts 2nd International Symposium on Fluorine Chemistry, Estes Park, Juli 1962, S. 201; M. R. Churchill, Inorg. Chem. 6, 185 (1967).

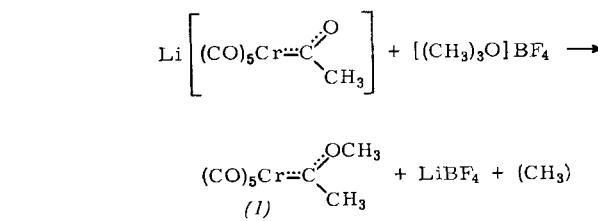
[3] J. B. Wilford, A. Forster u. F. G. A. Stone, J. chem. Soc. (London) 1965, 6519.

[4] Alle dargestellten Komplexe wurden durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule getrennt. Lösungsmittel: Pentan/ CH_2Cl_2 . Zur Reinigung wurden die Komplexe sublimiert (Subl.-Temp. 29 °C/0,001 Torr).

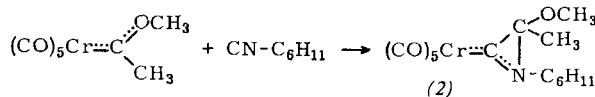
Addition von Isonitrilen an Übergangsmetall-Carben-Komplexe

Von R. Aumann und E. O. Fischer^[*]

Das durch Alkylierung^[1] von $Li[(CO)_5CrCOCH_3]$ ^[2] mit $[(CH_3)_3O]BF_4$ in über 90 % Ausbeute bequem zugängliche Methylmethoxycarbene-pentacarbonyl-chrom(0) (1) bildet bei 0 °C in Pentan mit Isonitrilen neuartige Carbenkomplexe



(2), bei denen der Carbenkohlenstoff in ein Aziridinsystem eingebaut ist. Die Reaktion verläuft unter Einschiebung des Isonitrilkohlenstoffs in die ursprüngliche Cr-Carbenbindung, z.B.:



Methyl-methoxy-carben-pentacarbonyl-chrom(0) (1)

In einem 1 l-Rundkolben mit seitlichem Stickstoffsatz werden 10,0 g (0,045 mol) feingepulvertes, völlig trockenes $Cr(CO)_6$ in 500 ml wasserfreiem Äther suspendiert. Zu dieser Suspension läßt man in dünnem Strahl aus einer Meßpipette langsam 90 ml einer 0,5 M ätherischen $LiCH_3$ -Lösung zufließen. Dabei muß durch intensives Rühren mit einem Rührmagneten für eine rasche Durchmischung gesorgt werden.